

W. NERNST

PROFESSEUR A L'UNIVERSITE ET DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE BERLIN

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

Ouvrage traduit sur la 6^e édition allemande

PAR

A. CORVISY

PROFESSEUR AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES AU LYCÉE GAY LUSAC
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS — ATOME ET MOLÉCULE

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1914

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

W. NERNST

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ ET DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE BEILIN

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

Ouvrage traduit sur la 6^e édition allemande

PAR

A. CORVISY

PROFESSEUR AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES AU LYCÉE GAY-LUSSAC
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS — ATOME ET MOLÉCULE

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE,
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

AVERTISSEMENT DU TRADUCTEUR

L'ouvrage du Professeur W. NERNST, dont nous présentons la traduction française, a paru en 1893 sous le titre :

Theoretische Chemie, vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik.

L'éloge de ce livre n'est plus à faire, puisque six éditions se sont succédé en Allemagne, toujours améliorées et tenues par l'auteur au courant de la science, tandis que des traductions en étaient publiées dans divers pays. Ce succès n'est pas dû seulement à la haute notoriété scientifique de l'auteur, dont les savantes recherches ont tant contribué à élargir le champ de nos connaissances, et qui a doté la science de théories fécondes dont la valeur a cessé d'être discutée ; mais il est dû surtout aux qualités de l'ouvrage lui-même, qualités qu'il ne nous appartient pas de juger, mais que le lecteur éclairé saura apprécier. Nous ne croyons pas nous avancer beaucoup en disant que dans ces dernières années de nombreux travaux de chimie physique, exécutés en Europe ou en Amérique, ont été inspirés par le livre de Nernst ; aussi nous paraissait-il profondément regrettable que ce livre ne fût pas à la portée de beaucoup de nos compatriotes qui auraient trouvé intérêt ou satisfaction à le lire et à le méditer ; c'est ce qui nous a décidé à en donner la traduction française. Si nous avons pu ainsi rendre quelques services aux chimistes français et à nos collègues de l'enseignement, nous ne regretterons pas les longues heures que nous avons consacrées à ce travail, qui d'ailleurs n'était pas dépourvu d'attraits.

Notre rôle a été modeste ; nous nous sommes efforcé de rendre la pensée de l'auteur avec autant d'exactitude et de clarté qu'il nous a été possible, peut-être un peu aux dépens de l'élégance et même de la correction du style.

M. le Professeur Nernst, qui a bien voulu s'intéresser à notre travail, nous a indiqué quelques changements à faire dans l'intérêt de la vérité historique ; qu'il veuille bien agréer l'expression de notre reconnaissance.

Limoges, le 30 septembre 1910.

A. C.



INTRODUCTION

A QUELQUES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA PHYSIQUE MODERNE

Faits d'expérience et généralisation par l'hypothèse. — Nous pouvons assigner comme but immédiat et commun à la physique et à la chimie de fournir dans le plus grand nombre de cas possible une réponse aussi simple et aussi profonde que possible à cette question : Etant donné, l'agencement d'un système (de dimensions finies), quels phénomènes vont se produire et quel sera l'état du système à une époque déterminée ? Pour résoudre ce problème, il nous paraît d'abord indispensable de réaliser le système dont nous voulons apprendre l'avenir et d'étudier son histoire. De l'habileté de l'observateur et des moyens dont il dispose dépendra le succès de l'entreprise, et ce succès grandira avec le progrès de l'art expérimental.

Mais l'infinie variété des systèmes nous intéressant que présente la nature et, d'autre part, le travail immense qu'il faut dépenser pour l'exploration fructueuse, ne fût-ce que d'un seul système en voie de transformation, suffiraient pour décourager le physicien et le faire reculer devant une étude systématique des phénomènes de la nature, si aux notions fournies immédiatement par nos sens ne venaient s'en ajouter d'autres apportées par un précieux auxiliaire. Cet auxiliaire, c'est la mise en valeur théorique des expériences faites sur divers systèmes, et qui consiste à reporter sur un second système, par raisons d'analogie, les observations faites sur un premier. Si nous avons étudié le phénomène de la chute d'un corps pesant en un point de la surface du globe, nous pouvons aussitôt reporter à d'autres systèmes, par exemple, à la chute d'un corps pesant en un autre point de la surface du globe, quelques-uns des faits observés. Le regard heureux du physicien découvre et perçoit ce qu'il y a de commun dans les phénomènes en apparence les plus différents, et le succès est d'autant plus brillant que les différences paraissaient plus grandes.

L'application à un cas des observations faites sur un autre ne va pas d'abord sans quelque incertitude, mais par des expériences de vérification répétées, elle acquiert une probabilité de plus en plus grande, jusqu'à ce qu'elle s'élève finalement au rang d'une *loi naturelle empirique*. La découverte d'une telle loi, par exemple, de celle qui permet de calculer les chaleurs spécifiques des combinaisons solides à l'aide de certains coefficients numériques des éléments, des chaleurs atomiques, est un progrès indubitable, d'autant plus grand que cette loi embrasse plus de faits d'expérience et en fait prévoir d'autres.

L'histoire des sciences physiques nous apprend qu'on peut arriver à la découverte d'une nouvelle loi naturelle par deux voies essentiellement différentes, que nous pouvons appeler l'une empirique et l'autre théorique. Dans la première méthode on s'efforce, par des expériences conformes au but poursuivi, de rassembler un ensemble d'observations, autant que possible exprimables numériquement, sur les phénomènes entre lesquels on soupçonne une relation, et l'on fait la comparaison des résultats obtenus ; c'est ainsi, par exemple, qu'on a découvert certaines relations entre les propriétés des éléments et leurs poids atomiques. La seconde méthode, au contraire, nous conduit par des idées raisonnées sur la nature des phénomènes et une activité purement spéculative à une notion nouvelle, dont l'expérience devra ensuite vérifier l'exactitude ; c'est ainsi qu'on a trouvé la loi de l'action chimique des masses, par des considérations cinétiques sur la combinaison et la dissociation des corps qui réagissent entre eux.

De ces deux voies, la première peut être suivie dans tous les cas et elle conduit toujours, le plus souvent après un travail très pénible, il est vrai, à certains résultats. Pour l'appréciation d'une loi naturelle ainsi obtenue, c'est principalement le domaine de son application qui donne la mesure de son importance et la considération qu'on lui accordera sera d'autant plus grande que les phénomènes auxquels elle s'étend sont plus nombreux et plus variés. Ainsi les principes de la thermodynamique nous fournissent le plus brillant exemple de la découverte empirique d'une loi naturelle, car ils s'appliquent à tous les phénomènes de la nature et doivent toujours être pris en considération dans toutes les recherches scientifiques. D'autre part, une telle loi, dont le domaine est si vaste, est d'une intelligence d'autant plus difficile, et exige d'autant plus d'habitude dans son maniement, qu'elle est plus générale, et dans le cas cité, les difficultés d'une application exacte et complète de la loi à un phénomène naturel donné sont parfois si

grandes, qu'on doit considérer comme un véritable progrès scientifique l'application des principes généraux à un cas particulier, bien que le résultat obtenu dans l'utilisation d'un principe plus général ne renferme en réalité rien d'absolument nouveau.

Quelque grande importance qu'ait eue dans tous les temps et qu'aura toujours pour le progrès scientifique cette méthode de recherche purement inductive, il est néanmoins indubitable que nous pénétrons bien plus profondément dans l'essence des phénomènes quand, par la seconde voie, sur la base d'idées raisonnées et des conséquences qu'on en déduit logiquement, nous arrivons à une nouvelle loi de la nature et c'est pourquoi cette voie nous paraît la plus séduisante. Il est manifeste que nous ne pouvons la suivre avec succès qu'à la condition d'avoir fait un choix heureux des notions qui servent de base au raisonnement théorique. Mais il arrive souvent qu'il est impossible de soumettre ces notions fondamentales au contrôle de l'expérience et de vérifier leur valeur, et le chercheur qui se laisse guider par la lueur trompeuse de notions fondamentales mal choisies est sans cesse en danger d'aboutir à l'erreur.

De telles conceptions, plus ou moins inaccessibles à la démonstration expérimentale sont appelées des *hypothèses*; telle est l'admission de l'existence d'un éther lumineux remplissant l'univers, masse impondérable, qui par cela même échappe à nos sens liés à la matière ordinaire; telle est encore la supposition que toutes les substances sont composées de particules indivisibles, quoique finies, mais extrêmement petites, qui, en raison de leur petitesse, ne peuvent être perçues directement par nos sens. L'introduction des hypothèses, comme nous l'avons dit, est absolument nécessaire à une connaissance des phénomènes de la nature assez approfondie pour nous conduire à la découverte de nouvelles lois. Celles-ci étant accessibles à l'expérience, le résultat démontre, non pas la vérité, mais bien l'utilité de l'hypothèse, tandis qu'un insuccès prouverait non seulement l'inopportunité, mais encore la fausseté de l'hypothèse dont nous sommes partis.

L'hypothèse est ainsi pour la science un auxiliaire très important; elle n'en est pas le but (au moins pour ceux qui s'appliquent à l'étude de la nature), mais elle est tenue de justifier sa raison d'être en servant de pont pour relier entre eux les faits d'expérience déjà connus et pour en atteindre de nouveaux. L'utilité d'une bonne hypothèse consiste donc essentiellement à approfondir et à élargir notre connaissance des phénomènes, c'est-à-dire à nous rendre les mêmes services qu'une loi naturelle. Si à toutes

les époques, bien qu'à des degrés différents, l'esprit humain s'est toujours tourné avec prédilection vers l'hypothèse, cela tient à ce que la connaissance d'une loi nouvelle nous donne plus de satisfaction si elle a été tirée par voie déductive de points de vue généraux, que si elle a été obtenue par voie inductive à la suite d'expériences longues et pénibles.

Pour résumer, nous dirons qu'à côté du travail expérimental, c'est-à-dire de l'observation des phénomènes et de leur étude quantitative, l'activité spéculative du chercheur doit se diriger principalement vers l'invention des lois les plus générales et des hypothèses les plus utilisables. L'expression, soit en langage courant, soit en formules, de ces théorèmes trouvés par la méthode spéculative a d'un côté l'avantage de permettre à d'autres que l'inventeur de prendre part à la vérification, et d'autre part, le savant qui a pris connaissance d'un théorème nouveau et susceptible d'une utilisation générale peut par là même prévoir une multitude de phénomènes de détail.

« Celui qui connaît la loi des phénomènes n'a pas acquis seulement des connaissances, mais encore la puissance d'agir à l'occasion sur le cours de la nature elle-même et de la faire travailler selon sa volonté et à son profit. Il voit la marche future de ces phénomènes. Il possède en réalité les facultés qu'aux époques de superstitions on cherchait chez les mages ou les prophètes » (HELMHOLTZ, *Goethe-Rede*, 1892).

Nous sommes aujourd'hui en possession d'un certain nombre de lois expérimentales et d'hypothèses susceptibles de la plus vaste application aux diverses branches des sciences de la nature, et dont l'exposé didactique mérite de précéder celui de ces sciences elles-mêmes ; ceci est particulièrement vrai pour la chimie physique actuelle. En effet, le principe de l'indestructibilité de la matière a dû son expression claire et complète à la recherche chimique ; le principe de l'indestructibilité de l'énergie a donné naissance à une branche nouvelle de la chimie, la thermochimie, et le principe de la transformation de la chaleur en travail extérieur (second principe de la théorie de la chaleur) ne s'est montré nulle part d'une façon plus féconde que dans son application aux phénomènes chimiques ; enfin l'hypothèse des atomes et des molécules paraît indispensable pour comprendre la nature des combinaisons chimiques.

Domaine de validité des lois de la nature. — On a souvent admis qu'une loi naturelle devait avoir une validité absolue ; il est diffi-

cile aujourd'hui d'accepter une telle opinion ; du moins tout nous indique qu'il n'existe pas de loi naturelle d'une portée aussi vaste. Il semble plutôt que pour toutes les lois de la nature il y ait une validité plus ou moins étendue, et qu'on arriverait toujours à des cas limites où la loi tombe en défaut.

Ainsi, pour citer un exemple, nous avons des raisons sérieuses de penser que le second principe de la thermodynamique serait en défaut, si l'on voulait l'appliquer à de très petites quantités de matière. Mais il est évident qu'il ne serait pas raisonnable dans ce cas ou dans des cas semblables, d'enlever à la proposition le rang de loi naturelle ; disons plutôt d'une façon générale que la question n'est pas de savoir si une loi est rigoureuse ou non, mais bien entre quelles limites on peut l'appliquer. Cette idée n'est peut-être pas sans importance pour la certitude dans la recherche scientifique. Parce qu'il arrive souvent que le progrès de la science rende nécessaire la révision de certaines lois depuis longtemps acceptées, on entend quelquefois parler de l'impuissance des recherches humaines. Mais en y regardant de près, on trouve toujours que la loi contestée a conservé sa validité dans un large domaine et que les progrès de la science n'ont fait que préciser les limites de son application légitime. On peut même dire que depuis le développement des sciences physiques il n'y a peut-être pas une loi établie par un chercheur de talent qui n'ait conservé dans tous les temps un vaste domaine où elle reste applicable, qui, en d'autres termes, ne soit demeurée une loi naturelle utilisable entre certaines limites.

Ainsi on ne peut pas dire que par la théorie électromagnétique de la lumière, l'ancienne optique théorique établie par Fresnel et ses successeurs ait perdu de son importance ; au contraire, après comme avant, l'ancienne théorie nous a rendu compte de façon parfaite d'une multitude de phénomènes. Ce n'est que dans certains cas qu'elle ne suffit plus, et il existe entre les phénomènes optiques et électriques une série de relations qu'elle ne prévoit pas. Il suit de là que la théorie électromagnétique de la lumière réalise un progrès considérable, sans que pour cela l'importance de la théorie de Fresnel soit amoindrie.

Bien loin que dans le cours des siècles les théories physiques tombent comme des feuilles jaunies, il semble plutôt qu'entre certaines limites une vie éternelle leur soit départie ; toute loi nouvelle qui a été acceptée par des contemporains éminents pourra sans doute dans son développement futur subir certaines limitations, elle n'en restera pas moins pour tous les temps la synthèse d'une certaine somme de vérités.

Système de mesures. — Comme nous l'avons déjà dit, l'effort constant du physicien doit tendre à déduire de ses observations des données numériques vérifiables par l'observation. La description d'un phénomène est souvent inintelligible ou trompeuse, et elle laisse la répétition des observations très difficile, quand elle ne fournit aucune donnée sur l'ordre de grandeur des actions observées.

Les unités de mesure ont d'abord été établies tout à fait arbitrairement, et, pour des raisons plus ou moins fortuites d'ordre pratique ou historique, on s'est entendu sur les unités fondamentales de *longueur*, de *masse*, de *temps* et de *température*. On aurait pu de la même façon choisir arbitrairement les unités d'autres grandeurs que les progrès de la physique ont introduites en nombre de plus en plus grand. Qu'il nous suffise de rappeler les expressions : pression de *a* atmosphères, intensité lumineuse de *b* bougies, machine de *c* chevaux, chaleur de combustion de *d* calories, etc.

Un progrès décisif fut réalisé lorsque GAUSS (1832) et WEBER (1832) montrèrent par des exemples de grandeurs électriques et magnétiques qu'il était possible, sinon de supprimer cet arbitraire, du moins de le limiter. La méthode inaugurée par ces savants consiste à *baser les nouvelles unités sur les lois physiques*.

Par exemple, au lieu de comparer entre elles d'une manière quelconque les intensités des courants électriques et de se borner à des mesures relatives, ils ont invoqué les actions électrodynamiques réciproques des courants pour rapporter l'intensité d'un courant aux unités fondamentales précitées : ainsi ils ont défini l'unité d'intensité de courant en valeur absolue, l'intensité d'un courant dont deux portions de 1 cm. de longueur placées sur un même axe à une distance de *L* cm. assez grande, exercent l'une sur l'autre une force répulsive $\frac{1}{L^2}$ évaluée en unités mécaniques. L'unité de résistance est la résistance d'un conducteur où l'unité de courant ainsi définie dégage pendant l'unité de temps une quantité de chaleur équivalente à l'unité de travail. L'unité de force électromotrice est définie à l'aide de la loi d'Ohm comme la tension aux extrémités d'un conducteur de résistance 1 parcouru par un courant d'intensité 1.

Cette méthode, qui ramène les unités nouvelles à un petit nombre d'unités déjà existantes et qui remplace la simple comparaison des nouvelles grandeurs par leur évaluation en fonction d'autres grandeurs dont les unités sont données, n'est pas cependant absolument exempte d'arbitraire. Dans le cas précédent, on aurait

pu aussi bien, pour définir l'unité d'intensité, choisir une autre forme et une autre disposition des portions du courant ; ainsi que GAUSS et WEBER l'ont d'ailleurs indiqué, on peut établir un système de mesures électriques en se servant, au lieu des phénomènes électrodynamiques, des actions électrostatiques exercées à distance par l'électricité libre. Malgré cela, il est évident que le principe de GAUSS et WEBER diminue considérablement l'arbitraire. Ce qui est plus important encore, c'est que, par l'introduction du système absolu de mesures, de nombreuses lois physiques prennent une expression excessivement simple, par suite de la disparition de certains facteurs de proportionnalité ; c'est aussi que le système absolu résume pour le physicien une multitude de connaissances de détails et donne la notion et l'explication de nombreuses particularités dans l'art des mesures appliqué aux domaines les plus variés.

D'ailleurs on n'est nullement lié au choix des quatre unités fondamentales indiquées ci-dessus et jusqu'ici généralement employées : à l'aide de la loi de la gravitation de Newton, la masse pourrait s'exprimer en fonction de la longueur et du temps (MAXWELL) ; au moyen de l'équation des gaz $pv = RT$, on pourrait, en faisant $R = 1$, exprimer la température comme grandeur énergétique en unités mécaniques. Pour plusieurs raisons, de tels changements ne paraissent pas utiles, au moins jusqu'à ce jour, et l'on fera bien d'attendre la découverte de nouvelles lois naturelles avant de chercher à réduire le nombre des unités fondamentales. Naturellement on choisira celles-ci de façon à obtenir la plus grande précision dans la mesure directe : la longueur, la masse, le temps, la température répondent très bien à ce désir, mais non l'énergie, par exemple, qu'on ne peut pour cette raison songer à prendre comme unité fondamentale.

Indestructibilité de la matière. — De nombreuses expériences nous ont appris que ni dans les changements physiques d'une substance (p. ex. par la pression, la température, le magnétisme, etc.), ni dans ses transformations chimiques, on n'observe une variation de sa masse (mesurée, p. ex. par l'attraction terrestre) (LAVOISIER). En faveur de l'exactitude de cette proposition témoignent une multitude d'analyses et de synthèses chimiques ; malgré les phénomènes chimiques puissants qui se passent sur le soleil, l'action de cet astre sur les planètes ne change pas, preuve évidente que par ces phénomènes la masse totale du soleil ne varie pas.

La question de savoir si le poids des produits d'une réaction est égal à la somme des poids des corps réagissants a été soumise à une vérification précise par H. LANDOLT (*Ztschr. f. phys. Chemie* [1893], **12**, 4 ; *Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch.*, 1908, p. 354). Il s'est trouvé que dans quinze cas exami-

nés les variations de poids liées à la réaction chimique atteignaient à peine quelques millièmes et ne dépassaient jamais les erreurs de pesée (0,03 mg.).

Transformation de la matière. — Les propriétés d'une substance varient avec les conditions extérieures auxquelles nous la soumettons ; cependant à une petite variation de ces conditions, et particulièrement de la pression et de la température, ne correspond en général qu'une petite variation des propriétés physiques. Si, au contraire, nous mettons en présence plusieurs substances différentes, par exemple, du sucre et de l'eau, du fer et du soufre, etc., il se produit souvent, même en maintenant constantes les conditions extérieures, une modification profonde des propriétés, qui va jusqu'à la formation de substances qui, à divers points de vue, sont totalement différentes des substances primitives. Ainsi la même matière peut, les conditions extérieures restant les mêmes, prendre des propriétés extérieures tout à fait différentes : la matière est transformable.

D'après les observations faites jusqu'à ce jour, cette variabilité de la matière est liée à certaines conditions. La loi de l'indestructibilité de la matière lui impose une première limite, car dans ces changements de propriétés la quantité de matière restera invariable. L'expérience nous fournit encore un autre enseignement dans ce sens : les résultats de nombreux et pénibles travaux de laboratoire, depuis les tentatives des alchimistes pour transformer les métaux en or, jusqu'aux admirables synthèses de la chimie organique actuelle, nous ont appris qu'il est même impossible de transformer l'un en l'autre des poids égaux de matières de nature différente.

Corps simples et corps composés. — Une multitude d'expériences ayant pour but, les unes (analyse chimique) de décomposer une substance en plusieurs autres plus simples, les autres (synthèse chimique) d'unir plusieurs substances en une autre plus complexe, nous ont donné la conviction que dans la décomposition des corps que l'on trouve dans la nature on arrive toujours à un certain nombre de corps que l'on ne peut plus décomposer. On leur donne le nom de *corps simples* ou *éléments* ; on en a isolé environ 80 jusqu'aujourd'hui. Tous les essais tentés pour les décomposer ont échoué (1) ; tous les corps que nous connaissons résultent

(1) Les phénomènes de la radioactivité, dont nous parlerons plus loin, nous ont montré une décomposition spontanée de certains éléments, décomposition sur laquelle nous ne pouvons encore exercer aucune influence.

de l'union, par des opérations synthétiques appropriées, de plusieurs de ces corps simples entre eux. En conséquence, les matières capables de se transformer l'une en l'autre sont celles qui contiennent les mêmes éléments et en quantités égales.

Indestructibilité de l'énergie (Premier principe de la théorie mécanique de la chaleur). — Beaucoup d'efforts tentés sans succès pour obtenir un *perpetuum mobile*, c'est-à-dire une machine capable de fournir d'elle-même une quantité illimitée de travail, nous ont donné la certitude qu'une telle machine est impossible et que l'idée même sur laquelle se baserait sa construction est en contradiction avec une loi de la nature. Cette loi peut être formulée ainsi : Si l'on soumet un système quelconque à *cycle* de transformations, c'est-à-dire à une série de transformations à la fin de laquelle il se trouve ramené à son état initial, le travail extérieur A produit par le système dans le parcours du cycle est proportionnel à la quantité de chaleur Q qu'il a reçue, c'est-à-dire que l'on a :

$$A = JQ ; \quad (a)$$

le facteur de proportionnalité J , l'équivalent mécanique de la chaleur, est indépendant de la nature du système considéré, et sa valeur numérique ne dépend que du système d'unités dans lequel nous mesurons la chaleur et le travail extérieur.

Lorsqu'un système quelconque est soumis à une transformation, en général les formes suivantes de l'énergie entrent en jeu : 1° une certaine quantité de chaleur est absorbée ou bien dégagée ; 2° une certaine quantité de travail est produite ou reçue par le système ; 3° l'énergie totale du système se trouve augmentée ou diminuée. D'une façon générale, dans chaque phénomène, la diminution U de l'énergie totale (l'énergie cédée au milieu extérieur) est égale au travail extérieur A produit par le système, diminué de la chaleur reçue, de sorte que

$$U = A - Q \quad (b)$$

Dans cette équation toutes les grandeurs doivent évidemment être mesurées avec la même unité d'énergie, par exemple, les quantités de chaleur doivent être exprimées en unités de travail.

Chacune de ces trois grandeurs peut aussi devenir négative, Q lorsqu'il y a dégagement de chaleur, U lorsque le système éprouve un accroissement d'énergie et A lorsque le travail est fourni par le milieu extérieur. Si le système considéré est formé de substances susceptibles de réagir et que le changement consiste en une transformation chimique, — Q représente la chaleur de réaction, U la variation de l'énergie des substances, produite par la réaction, A le

travail extérieur fourni par la réaction et qui consiste à déplacer la pression extérieure ; ce travail est positif quand il y a augmentation et négatif quand il y a diminution de volume du système. Si, comme c'est un cas fréquent, la variation de volume est excessivement faible, U devient égal à la quantité de chaleur dégagée pendant la réaction.

Après qu'un système a éprouvé des variations quelconques, ramenons-le à son état initial, alors, d'après l'équation (a) le travail produit est égal à la quantité de chaleur absorbée ; donc d'après (b), U doit être nul, c'est-à-dire que le système possède la même quantité d'énergie après comme avant la variation ; donc *l'énergie d'un système ne dépend que de son état actuel.*

En conséquence, U doit être une fonction uniforme des variables qui caractérisent l'état du système, et dU aura la forme d'une différentielle exacte. S'il s'agit, par exemple, du travail produit à l'encontre d'une pression extérieure, l'état du système est en général bien défini par la température T et le volume v , et nous écrirons :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

L'équation (b) est applicable à tous les changements, car elle est l'expression analytique immédiate de la loi de la conservation de l'énergie. Une variation de l'énergie d'un système peut se faire par les voies les plus diverses, soit par simple variation de la température, soit par changement d'état isotherme, soit par les deux à la fois. Dans le premier cas, la variation de l'énergie est mesurée par le produit de la capacité calorifique du système et de la variation de la température ; dans le second, par une certaine grandeur énergétique (chaleur latente, chaleur de réaction, etc. + le travail extérieur), dont la détermination est d'ordinaire sûre et facile ; enfin le troisième cas se ramène aux deux premiers, comme le montre le raisonnement suivant :

Supposons qu'un système éprouve une modification quelconque, en même temps que sa température s'élève de T à $T + t$. Imaginons que le changement se fasse par les deux voies suivantes : une première fois à la température constante T , où la variation d'énergie est U_T , après quoi le système est chauffé de T à $T + t$, ce qui exige un apport de chaleur de Kt calories, en appelant K la capacité calorifique du système après qu'il a subi la transformation. Une seconde fois, le système est d'abord porté de T à $T + t$, ce qui exige un apport de $K_0 t$ calories, en appelant K_0 la capacité calorifique initiale, et ensuite se produit le changement qui entraîne alors une variation d'énergie U_{T+t} . On fait en sorte que

pendant le chauffage il ne se produise aucun travail extérieur ; par exemple, s'il s'agit d'une masse de gaz, on doit la chauffer à volume constant. Des deux façons nous partons du même état initial pour arriver au même état final, et, d'après le principe de la conservation de l'énergie, la variation de l'énergie doit être la même dans les deux cas. Dans le premier la diminution de l'énergie totale est $U_T - Kt$; dans le second, elle est $U_{T+t} - K_0t$, donc on a

$$U_T - Kt = U_{T+t} - K_0t,$$

ou bien

$$K_0 - K = \frac{U_{T+t} - U_T}{t}.$$

Le second membre de cette équation exprime l'accroissement de la variation d'énergie considérée par degré d'élévation de température, et cette grandeur, qui pour les petites valeurs de t peut s'écrire $\frac{dU}{dt}$, doit être égale à la différence des capacités calorifiques du système avant et après la transformation. Considérons, par exemple, le phénomène de la congélation, la proposition précédente nous dit que la chaleur dégagée, la chaleur de fusion, augmente par degré d'élévation de la température de la différence des chaleurs spécifiques c_0 et c de la substance à l'état liquide et à l'état solide.

Echauffons une substance homogène de dT sous pression constante, nous devons fournir une quantité de chaleur $c_p dT$, en appelant c_p la capacité calorifique sous pression constante ; mais nous pouvons aussi imaginer de chauffer le corps à volume constant, ce qui exige une quantité de chaleur $c_v dT$ ($c_v =$ capacité calorifique à volume constant) et de produire ensuite une détente isotherme de dv , ce qui exige une nouvelle quantité de chaleur $-\frac{\partial U}{\partial v} dv + p dv$. Faisons dv égal à la dilatation qui correspond à l'élévation de température dT sous pression constante. Nous allons des deux façons du même état initial au même état final et les apports de chaleur doivent être égaux dans les deux cas :

$$c_p dT = c_v dT + \left(p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) dv$$

ou bien :

$$c_p - c_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T}.$$

La loi de la conservation de l'énergie a, plus que toute autre découverte, fait époque dans les sciences ; elle a été exprimée clairement pour la première fois par JULIUS ROBERT MAYER (1842) ; HERMANN VON HELMHOLTZ, dans son mémoire « *Ueber die Erhaltung der Kraft* » (1847) (1), a montré son importance et en a fait l'application

(1) Traduit en français par Pérard. Paris, 1869.

divers phénomènes. Les premières vérifications quantitatives de cette loi ont été effectuées par JOULE (1850), dont les expériences classiques sur la transformation de la chaleur en travail nous ont donné la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

MACH (*Prinzipien der Wärmetheorie*, Leipzig, 1896, p. 268) a caractérisé d'une façon frappante la participation de chacun de ces savants à l'œuvre commune : « MAYER a fait ressortir avec le plus de force la nécessité du principe et a démontré son applicabilité à tous les domaines scientifiques. Nous devons à HELMHOLTZ son étude critique, son développement complet et sa relation avec les faits existants. Enfin JOULE a introduit la nouvelle méthode et doctrine dans le domaine des expériences de mesure. »

Mesure de l'énergie. — Comme nous aurons souvent à opérer avec les grandeurs énergétiques, c'est ici le lieu de faire quelques remarques particulières sur les mesures à employer. Tout d'abord le système absolu nous fournit comme unité de travail le travail produit par l'unité de force qui déplace son point d'application de 1 cm. L'unité de force, appelée la *dyne*, est la force qui imprime à la masse 1 gr. l'unité de vitesse ($1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, appelée *cel*, de *celeritas*) en une seconde ; elle est très voisine du milligramme (plus exactement $\frac{1}{980,6}$ gr. à la latitude moyenne). L'unité de travail ainsi définie s'appelle *erg* (ἔργον), et elle est égale à la force vive ($\frac{m}{2} v^2$) d'une masse de 2 gr. possédant une vitesse de 1 cel.

Cette unité de travail est souvent incommode par sa petitesse et on fait encore usage d'autres unités qui conviennent mieux aux grandeurs à évaluer. Dans la pratique, on emploie encore le *kilogrammètre*, c'est-à-dire le travail qu'on produit en soulevant un poids de 1 kg. d'une hauteur de 1 m. ; on prend alors le mètre comme unité de longueur et le kilogramme comme unité de poids. Comme il y a aussi production de travail par une augmentation de volume à l'encontre d'une pression, par une quantité d'électricité qui surmonte une force contre-électromotrice, etc., il est naturel dans ces cas de prendre pour unités de travail le produit de l'unité de volume par l'unité de pression, le produit de l'unité d'électricité par l'unité de force électromotrice, etc. Mais si, comme c'est l'habitude dans les calculs scientifiques, on s'en tient au système d'unités CGS, il est évident qu'on arrive toujours à la même valeur de l'unité de travail. Si, comme nous le ferons quelquefois pour mieux

frapper l'imagination, on préfère se servir de certaines unités conventionnelles, l'unité de travail devra naturellement dépendre des autres unités choisies.

L'unité de chaleur est en principe, d'après la loi de la conservation de l'énergie, la quantité de chaleur équivalente à l'unité de travail, mais ici encore, pour des raisons pratiques, on se sert d'une autre unité qui est en relation plus étroite avec les méthodes de mesure ; comme telle nous emploierons toujours la *calorie-gramme* (cal), c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°, mesuré au thermomètre à air (1), la température de 1 gr. d'eau. Mais comme la chaleur spécifique de l'eau varie avec la température d'une façon sensible, la définition précédente a besoin d'être complétée : il faut indiquer la température à laquelle l'eau est chauffée. Maintenant dans la plupart des mesures calorimétriques et en particulier dans presque toutes les recherches thermochimiques on mesure l'élévation de température éprouvée par l'eau prise à la température ordinaire, de sorte que pour notre but il est avantageux de prendre comme unité la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gr. d'eau à 15° pour élever sa température de 1° ; entre 15° et 20°, on peut d'ailleurs considérer la chaleur spécifique de l'eau comme étant invariable.

Outre la calorie que nous venons de définir, on fait encore usage de la *calorie moyenne* ($\frac{1}{100}$ de la chaleur nécessaire pour élever 1 gr. d'eau de 0° à 100°), de la *calorie-0°* (quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 gr. d'eau de 0° à 1°), et, en outre, d'autres calories qui se rapportent aux températures qu'on peut avoir été amené à choisir.

Il semble que dans ces derniers temps la variation de la chaleur spécifique de l'eau avec la température a été établie avec assez de précision pour qu'on puisse ramener les diverses calories à l'une d'entre elles ; comme cette réduction doit souvent être faite pour l'évaluation des mesures calorimétriques des divers observateurs, nous avons rassemblé dans le tableau suivant les valeurs numériques de la chaleur spécifique de l'eau obtenues récemment par quelques expérimentateurs. Dans la première colonne sont inscrits les nombres de ROWLAND (2), qui a répété à diverses tempé-
 ratu-

(1) Pour la réduction au thermomètre à air des indications d'un thermomètre à mercure construit en verre d'Iéna, voir WIEBE, Ztschr. f. anal. Chemie, **30**, 1 ; Chem. Centralbl., 1891, I, 249 ; Ztschr. f. Instrumentenkunde, **10**, 233, 435 (1890).

(2) Mechanical Equivalent of Heat. Cambridge, 1880 (réimprimé dans ses Scientific Papers, Baltimore 1903).

res les expériences de JOULE sur la transformation du travail en chaleur par le frottement ; la seconde colonne contient les valeurs obtenues par BARTOLI et STRACCIATI (1) par la méthode des mélanges ; la troisième, les valeurs obtenues par LUDIN (2) suivant la même méthode ; la quatrième, les valeurs trouvées par CALLENDAR et BARNES (3) au moyen d'un calorimètre et d'un courant électrique, et la cinquième les valeurs trouvées par DIETERICI (4) à l'aide du calorimètre à glace.

	I	II	III	IV	V
0°	—	1,0080	1,0051	1,0080	1,0088
5°	1,0054	1,0046	1,0027	1,0050	1,0050
10°	1,0019	1,0018	1,0010	1,0020	1,0021
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
20°	0,9979	0,9994	0,9994	0,9986	0,9987
25°	0,9972	0,9997	0,9993	0,9977	0,9983
30°	0,9969	1,0000	0,9996	0,9972	0,9984
35°	0,9981	—	1,0003	0,9971	0,9985

La calorie-0° est 1,008 fois la calorie ordinaire ; la valeur de la calorie moyenne est 1,005 d'après LUDIN, 1,0013 d'après DIETERICI, et 0,9997 d'après BEHN (5).

PERNET (*l. c.*) a calculé pour l'équivalent mécanique de la calorie ordinaire à la latitude de 45°, d'après les observations de JOULE 42.553, de ROWLAND 42 547, de MICULESCU 42 637, E. H. GRIFFITHS d'une part, SCHUSTER et CANNON d'autre part ont trouvé par la mesure du dégagement de chaleur électrique presque exactement la même valeur 42 730 ; comme valeur la plus probable, nous prendrons avec WARBURG (6) et avec WAIDNER et MALLORY (7) le nombre 42 720. Ce nombre signifie que si à la latitude moyenne on laisse tomber une masse de 1 gr. d'une hauteur de 42 720 cm. et que toute la force vive ainsi obtenue soit transformée en chaleur,

(1) Calore specifica dell' aqua. Catania, 1892.

(2) Dissertation, Zürich 1893, comp. en particulier l'étude critique de J. PERNET, Viesteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft, Zürich 41, Jubelband II, 1896.

(3) Report Brit. Assoc. Dover, 1899, p. 224 ; Ztschr. f. Instrumentenkunde 20, 276 (1900) ; Phil. Trans. 199, 149 (1902).

(4) Ann. der Phys. (4) 16, 593 (1905).

(5) Ann. der Phys. (4) 16, 653 (1905).

(6) Comp. le rapport de WARBURG ; « Die Wærmeinheit » à la Naturforschervers. 1899. Leipzig, 1900, chez Barth.

(7) Ztschr. f. Instrumentenkunde, 1900, p. 59.

celle-ci suffirait pour élever la température de 1 gr. d'eau de 15° à 16° du thermomètre à air.

Dans le système absolu C. G. S., la valeur de la calorie moyenne est

$$42\,720 \times 980,6 = 41\,890\,000$$

(980,6 = accél. de la pesanteur à la lat. de 45°) ou 41,89 millions d'ergs = 4,189 joules.

Quelquefois on emploie encore, au lieu de la calorie-gramme, la *calorie-kilogramme*, qui est 1.000 fois plus grande ; l'équivalent mécanique de cette dernière est 427 kilogrammètres. On les distingue aussi par les noms de *petite* et de *grande* calorie ; nous les désignerons respectivement par cal et par Cal.

Très souvent, surtout dans certains calculs importants pour le chimiste, on a besoin d'exprimer en unités calorimétriques le travail d'une pression sur un volume déterminé. Supposons, par exemple, un cylindre dont la section est 1 dcmq, fermé par un piston mobile sur lequel s'exerce la pression atmosphérique ; si nous soulevons le piston de 1 dcm., le volume sur lequel s'exerce la pression atmosphérique est augmenté de 1 l. et le travail produit est ce que nous pouvons appeler, par analogie avec le kilogrammètre, un litre-atmosphère. La pression d'une atmosphère par centimètre carré est 1,0333 kg. (= 76 × 13,596 gr.) et par décimètre carré 103,33 kg. ; le travail correspondant au déplacement du piston est donc égal à celui de 10 333 300 gr. déplacés de 1 cm. Ainsi le travail cherché est, en mesures calorimétriques,

$$1 \text{ litre-atmosphère} = \frac{1\,033\,300}{42\,720} = 24,19 \text{ cal.}$$

Equation du mouvement d'un point matériel. — Faisons ici quelques remarques sur le mouvement d'un point matériel, pour une explication plus complète de la loi de la conservation de l'énergie et parce que nous aurons par la suite à nous occuper des mouvements des points matériels. Soit un point matériel de masse m se déplaçant dans une direction que nous prenons pour l'axe des x d'un système de coordonnées et soumis à une force X de même direction que le mouvement, et soit t le temps ; la loi fondamentale de la mécanique nous donne :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X \quad (1)$$

(Le produit de la masse par l'accélération est égal à la force agissante). Multiplions l'éq. (1) par l'identité

$$\frac{dx}{dt} dt = dx ;$$

remarquons de plus que

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} dt = d \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right]$$

et, en désignant par v la vitesse $\frac{dx}{dt}$ du point matériel, nous obtenons :

$$d \left(\frac{m}{2} v^2 \right) = X dx; \quad (2)$$

l'accroissement de la force vive du point matériel est à chaque instant égal au travail produit par la force.

Si le point matériel se déplace dans une direction s faisant des angles α, β, γ avec les axes d'un système de coordonnées rectangulaires, on a :

$$\cos \alpha = \frac{dx}{ds}, \quad \cos \beta = \frac{dy}{ds}, \quad \cos \gamma = \frac{dz}{ds};$$

si les forces X, Y, Z agissent suivant les axes sur le point matériel, la force agissante est :

$$T = X \cos \alpha + Y \cos \beta + Z \cos \gamma,$$

et l'équation (1) devient dans ce cas

$$M \frac{d^2s}{dt^2} = X \frac{dx}{ds} + Y \frac{dy}{ds} + Z \frac{dz}{ds},$$

ou, en transformant comme ci-dessus,

$$d \left(\frac{m}{2} v^2 \right) = X dx + Y dy + Z dz,$$

la vitesse étant ici $v = \frac{ds}{dt}$. Dans un système quelconque de points matériels sur

lequel n'agit aucune force extérieure le travail dépend exclusivement des forces intérieures, et si celles-ci ont un potentiel, c'est-à-dire si le second membre de l'équation est une différentielle exacte de ce potentiel, le travail est produit aux dépens de l'énergie *potentielle* du système. Alors l'accroissement de l'énergie cinétique du système est égal à la diminution de l'énergie potentielle, en d'autres termes l'énergie totale du système reste constante (Loi de l'indestructibilité de l'énergie des systèmes mécaniques).

Si le point matériel éprouve un frottement sur sa trajectoire, l'équation (1) doit être modifiée. Le frottement doit être considéré comme une certaine force toujours opposée à la direction du mouvement, et dans beaucoup de cas cette force est sensiblement proportionnelle à la vitesse v ; alors au lieu de X , c'est la force $X - kv$ qui agit sur le point, k représentant la force antagoniste lorsque $v = 1$. De la sorte l'équation (1) devient

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X - kv \quad (3)$$

et l'équation (2)

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = (X - kv) dx \quad (4)$$

Si X est constant, v doit évidemment augmenter avec le temps si $X > kv$, et diminuer dans le cas contraire, c'est-à-dire que dans tous les cas l'expression $X - kv$ tend vers zéro et par conséquent v s'approche de la valeur-limite.

$$v_0 = \frac{X}{k} \quad (5)$$

Après un certain temps (le plus souvent très petit) la vitesse devient égale au quotient de la force agissante par la résistance de frottement; dans le cas du mouvement avec frottement (suffisamment grand), ce n'est plus l'accélération, mais bien la vitesse qui est proportionnelle à la force agissante.

Ecrivait l'équation (4) sous la forme

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) + kv dx = X dx,$$

nous voyons que le travail $X dx$ effectué par les forces (intérieures ou extérieures) du système apparaît en partie comme force vive, en partie comme travail de frottement. Plus la première partie est faible vis-à-vis de la seconde, plus exacte est l'équation remarquablement simple (5).

Ecrivons (5) sous la forme :

$$v_0 = \frac{X}{k};$$

multiplions par dx et intégrons de 0 à x , ou, ce qui est la même chose, de 0 à t , nous obtenons :

$$\int kv_0 dx = \int kv_0^2 dt = \int X dx,$$

ou bien :

$$kv_0^2 t = Xx. \quad (6)$$

Mais Xx est le travail fourni au point matériel pendant le temps t ; la chaleur de frottement est donc égale au produit de la résistance par le carré de la vitesse et par le temps. — L'analogie de la loi d'OHM avec l'équation (5) et de la loi de JOULE avec l'équation (6) est frappante.

Pour calculer le temps après lequel l'équation (5) devient applicable, écrivons (3) sous la forme

$$\frac{dv}{X - kv} = \frac{dt}{m}$$

et intégrons

$$-\frac{1}{k} \text{Lg}(X - kv) = \frac{t}{m} + \text{const.}$$

(Lg représente le logarithme népérien) ; pour $t = 0$,

$$-\frac{1}{k} \text{Lg } X = \text{const.},$$

d'où on obtient facilement :

$$v = \frac{X}{k} \left(1 - e^{-\frac{kt}{m}} \right) \quad (7)$$

L'expression entre parenthèses augmente rapidement avec le temps jusqu'à la valeur 1, c'est-à-dire que l'équation (7) tend vers l'équation (5), et cela d'autant plus vite que le frottement k est plus grand et la masse m plus petite.

Transformation de l'énergie. (Second principe de la théorie mécanique de la chaleur). — Tandis que la loi de la conservation de l'énergie nous a donné les relations quantitatives qu'on retrouve toujours dans la transformation des diverses formes d'énergie (travail extérieur, chaleur énergie interne) l'une en l'autre, ce qu'on nomme le second principe de la théorie de la chaleur nous fait connaître les limites auxquelles est soumise la faculté de transformation des diverses formes de l'énergie. Au point de vue purement qualitatif, il peut s'exprimer de la façon suivante : *Le travail extérieur, de même que l'énergie cinétique des masses en mouvement, peuvent de diverses manières se transformer complètement l'un en l'autre et inversement ; ils peuvent également se transformer en chaleur* (le plus simplement peut-être en employant le travail à mettre en mouvement des masses matérielles, qui, soumise à un frottement, produisent de la chaleur en perdant leur énergie cinétique) ; *mais la transformation inverse de la chaleur en travail ne peut avoir lieu que dans des proportions limitées* (Principe de Carnot et de Clausius).

Le courant d'idées qui nous conduit à chercher jusqu'à quel point les diverses formes de l'énergie sont transformables l'une en l'autre, et à admettre qu'il y a là une loi physique limitative, est au fond le suivant. Aussi stériles furent les efforts de nombreux inventeurs pour construire une machine capable de fournir continuellement du travail sans dépense d'aucune énergie pour entretenir le mouvement, aussi féconde fut l'idée que ces insuccès étaient la conséquence d'une loi de la nature. Sur le terrain, fertilisé par les illusions détruites des malheureux inventeurs, s'éleva comme un arbre magnifique la connaissance de la loi de l'indestructibilité de l'énergie, dont MAYER et HELMHOLTZ cueillirent les fruits précieux. Mais même pour l'inventeur parfaitement pénétré de la vérité de cette loi de la nature, l'existence d'une machine capable de puiser

le travail dans le milieu extérieur et de nous le livrer sans dépense, ne paraît pas chose impossible. D'après la loi en question, le travail extérieur et la chaleur sont équivalents; ce sont deux formes de l'énergie. Mais l'énergie sous forme de chaleur est abondamment répandue, de sorte qu'il suffirait d'un dispositif permettant de puiser cette énergie et de nous la restituer sous forme de travail faisant marcher nos machines. Ce dispositif serait plongé dans un grand réservoir d'eau, par exemple, dont il transformerait l'immense provision d'énergie en travail utile; il rendrait inutile la machine à vapeur de nos navires, et l'hélice conserverait à volonté son mouvement de rotation aux dépens de la quantité de chaleur inépuisable que contient la mer. Un tel dispositif serait aussi sous un certain point de vue un *perpetuum mobile*, nullement contraire au premier principe, mais un appareil fonctionnant conformément à ce principe, soutirant de la chaleur au milieu extérieur et la restituant sous forme de travail; ce travail par son utilisation redevient lui-même de la chaleur (dans le cas considéré, par le frottement du navire et de l'hélice) et le cycle recommencera de nouveau.

Malheureusement cet appareil, qui rendrait le charbon inutile comme source d'énergie, paraît être une chimère, tout comme le *perpetuum mobile* des inventeurs du XVIII^e siècle, qui devait créer du travail avec rien; tout au moins c'est ce que de nombreux essais rendent plus que probable. Nous arrivons ainsi, par la même voie que pour le premier principe, en dressant le bilan de tant d'efforts inutiles, à cette proposition, *qu'un dispositif qui pourrait transformer continuellement en travail extérieur la chaleur du milieu ambiant, est en contradiction avec une loi naturelle, et est, par conséquent, impossible*. Si l'admission de cette proposition apauvrit d'un problème l'esprit d'invention de l'homme, par contre, elle enrichit la philosophie naturelle d'un principe dont les applications sont presque inépuisables.

Ce résultat, qui est d'abord d'un caractère négatif, peut, à l'aide de quelques réflexions et avec le secours de quelques faits d'expérience, servir à établir l'expression quantitative de la loi qui limite la faculté de transformation de l'énergie et qui est désignée sous le nom de « *second principe de la théorie de la chaleur* ». Les réflexions fondamentales qui ont conduit à ce principe ont été exposées avec une grande clarté par CARNOT (1), et, ce qui est remarquable, c'est avant (1824) que le principe de la conservation de l'énergie fut pré-

(1) Réflexions sur la puissance motrice du feu. Paris, 1824. Réimprimé chez Hermann. 1903.

cisé. A CLAUSIUS (1850) (1), revient le mérite immortel d'avoir formulé ce principe comme une loi universelle extraordinairement féconde et d'avoir développé mathématiquement ses conséquences en toute rigueur et toute généralité.

Cherchons à donner à la proposition précédente la forme d'un principe général de la physique ; pour cela les notions suivantes vont nous servir :

I. Tout phénomène qui se produit de lui-même dans un système quelconque, c'est-à-dire sans l'intervention de n'importe quelle forme d'énergie étrangère, est capable, moyennant une utilisation convenable, de fournir une certaine quantité de travail extérieur.

Sous le nom de phénomène (Vorgang) nous comprenons toute variation d'un système qui fait passer ce dernier de l'état initial à un état final différent. Si une énergie étrangère intervient, le système peut naturellement fournir une quantité quelconque de travail ; par exemple, un électromoteur, par l'apport d'une quantité suffisante d'énergie électrique, représente, au moins en principe, une source inépuisable de travail extérieur.

La question est maintenant de savoir quel est le meilleur mode d'utilisation, c'est-à-dire comment on peut faire rendre à un phénomène donné la quantité maximum de travail extérieur. Pour cela il est manifeste qu'il faut avant tout que le dispositif employé soit au point de vue technique aussi parfait que possible, qu'il travaille avec le meilleur effet utile, que l'on ait eu soin d'éviter les pertes de travail extérieur par des défauts secondaires (frottement ou phénomènes analogues, imperfections d'un piston qui ferme mal un cylindre dans lequel se compriment ou se détendent des gaz ou des vapeurs, défauts d'isolation dans les conducteurs électriques, pertes de chaleur dans les machines thermiques, etc.) ; mais il faut de plus que dans chaque phase du phénomène la force et la résistance antagoniste soient presque égales. Si la force antagoniste est la plus petite, le phénomène se fait dans une direction, si elle est la plus grande, il se fait dans la direction opposée, et comme toutes les pertes doivent être évitées, il est évident que la quantité de travail obtenue quand le changement se fait dans un sens est égale à celle qu'il faut dépenser pour le faire dans le sens opposé. On dit que dans les cas semblables le phénomène est *réversible* ; nous verrons bientôt des cas où l'on peut s'approcher indéfiniment (au

(1) Ueber die bewegende Kraft der Wärme (Pogg. Ann., 79, 369 et 500). CLAUSIUS a rassemblé les mémoires parus depuis 1850 en un ouvrage ; Mechanische Wärmetheorie. Brunswick, 1876.

moins en principe) de cet état idéal. Nous admettrons que ceci est possible en général, et nous considérerons comme établie la proposition :

II. Un phénomène fournit le maximum de travail extérieur lorsqu'il est réversible.

Nous voyons facilement que les propositions I et II sont parfaitement d'accord avec celle d'après laquelle aucun dispositif n'est capable de fournir continuellement du travail aux dépens de la chaleur du milieu ambiant. D'après I, puisqu'un phénomène ne peut fournir qu'une quantité limitée de travail, un tel dispositif ne peut être qu'une machine fonctionnant d'une manière périodique, qui au bout d'un certain temps revient au point de départ ; d'après II, cette machine, dans le cas le plus favorable (pour une disposition idéale), n'a, après une période, absorbé aucun travail extérieur, et dans aucun cas elle n'en a fourni, puisqu'elle doit fonctionner d'une façon réversible pour éviter les pertes, et qu'alors à chaque mouvement dans un sens elle produit autant de travail qu'elle en absorbe dans le mouvement en sens inverse.

Comme exemples de phénomènes qui se produisent d'eux-mêmes, dans le sens de I, nous pouvons citer la chute d'une pierre sur le sol, le mélange de deux gaz ou de deux liquides miscibles entre eux, la diffusion et la dissolution d'un solide dans un liquide, et surtout les innombrables phénomènes chimiques qui se font spontanément. Le problème de la détermination du maximum de travail extérieur qu'on puisse obtenir dans chaque cas particulier, c'est-à-dire, dans le sens de II, la question des moyens à employer pour rendre un phénomène réversible, est de la plus haute importance, et sa solution dans certains cas spéciaux a conduit à des découvertes de grande conséquence.

Mettons en contact deux corps de températures différentes, il y aura passage de la chaleur du corps plus chaud au corps plus froid ; ce phénomène se produit spontanément et nous n'avons à fournir pour cela aucun travail ; il résulte immédiatement de la proposition I que dans cet échange de chaleur, on doit, d'une part, pouvoir obtenir du travail extérieur, et, d'autre part, il faudra fournir du travail extérieur pour produire le phénomène inverse, c'est-à-dire pour faire passer de la chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud.

CLAUSIUS a énoncé cette dernière proposition comme un principe spécial : « La chaleur ne peut sans compensation, c'est-à-dire sans apport d'une énergie étrangère, passer d'un corps plus froid

à un corps plus chaud. » Mais il est évident que ce principe n'est qu'un cas particulier d'une proposition plus générale.

Pour préciser ces explications générales, nous allons les appliquer à deux cas particulièrement importants ; le premier est celui des modifications *isothermiques*, et le second est celui des phénomènes qui *consistent simplement en un transport de la chaleur* (égalisation des températures différentes.

1. Changement isothermique. — Imaginons un système e prouvant une transformation quelconque, ayant en tous ses points la même température, plongé dans un immense bain à la même température, et admettons en outre que ses modifications se fassent assez lentement pour céder au bain la chaleur dégagée ou lui prendre celle qui doit être absorbée, sans qu'il en résulte des différences de température appréciables. En ce cas il est évident que le système considéré n'est plus un système fermé, puisqu'il y a échange de chaleur avec le bain ; mais envisageons le système avec le bain comme un nouveau système fermé, alors les considérations précédentes deviennent applicables (1). De plus il est possible de rendre le phénomène réversible.

Cette dernière condition est essentielle pour nos considérations ; d'ailleurs la question de rendre un certain phénomène isotherme et réversible n'est pas encore résolue pour tous les cas où la solution paraît possible. On peut très facilement réaliser d'une façon isothermique et réversible la dilatation d'un gaz ou la vaporisation d'un liquide au moyen d'un cylindre et d'un piston. On peut faire fonctionner certaines piles, telles que celles de Daniell, d'une façon isothermique et réversible, en les reliant à un moteur électromagnétique bien construit, c'est-à-dire fonctionnant avec le maximum d'effet utile ; si la pile travaille, le moteur se met à tourner et peut fournir du travail extérieur, mais si l'on fait tourner le moteur en lui fournissant le même travail extérieur, la pile est parcourue par un courant inverse qui y produit des phénomènes chimiques inverses de ceux qui donnent naissance au courant direct. Pour d'autres cas nous ne connaissons pas encore de dispositifs répondant à notre but ; ainsi jusqu'ici il n'a pas encore été possible de conduire d'une façon isothermique et réversible la

(1) En toute rigueur, le système + le bain se refroidit, d'après le premier principe, d'une quantité équivalente au travail extérieur produit ; mais si la capacité du bain est assez grande les variations de température restent infinitésimales.

combustion de beaucoup de combinaisons organiques ou l'action lumineuse d'un corps phosphorescent.

Soit A le travail extérieur qu'un système quelconque est capable de produire, et cela au moyen d'un dispositif fonctionnant par voie isothermique et réversible. Imaginons un second dispositif fonctionnant dans les mêmes conditions, mais par un autre mécanisme que le premier, et qui nous fournisse *pour la même modification du même système* le travail extérieur A' ; soit, pour fixer les idées $A > A'$. Alors nous pouvons, par une combinaison des deux dispositifs avec le système, construire une machine fonctionnant de la façon suivante : au moyen du premier dispositif, réalisons la transformation par laquelle nous obtenons le travail extérieur A , et au moyen du second effectuons la transformation inverse, pour laquelle nous devons dépenser le travail A' . Le système, après avoir ainsi parcouru un cycle réversible et isotherme, se retrouve à son état initial ; le cycle peut être parcouru autant de fois que l'on veut, et chaque fois le gain de travail obtenu est :

$$A - A'.$$

Cette machine constituerait donc un appareil qui pourrait fournir des quantités quelconques de travail extérieur aux dépens du bain de chaleur supposé suffisamment grand, une machine qui, d'après ce que nous avons dit, ne peut exister. Donc A ne peut être différent de A' , et nous écrirons

$$A = A' \quad (c)$$

En langage ordinaire, cette équation, dont nous ferons un usage fréquent, exprime que :

III. *Le travail extérieur que l'on peut obtenir par une modification déterminée d'un système donné, dans les conditions de meilleure utilisation, est indépendant du dispositif au moyen duquel on obtient ce « travail extérieur maximum », ou, plus brièvement : le travail total produit dans le parcours d'un cycle réversible isotherme est nul.*

Pendant le parcours de ce cycle il y a en général certaines quantités de chaleur empruntées au bain de chaleur par le système et d'autres restituées à ce bain ; d'après la loi de la conservation de l'énergie la somme algébrique de ces quantités de chaleur est aussi égale à zéro.

2. **Transport de chaleur.** — Le calcul des quantités de travail qu'on peut obtenir par le passage d'une quantité de chaleur d'un corps à température plus élevée à un corps à température plus

basse est de la plus haute importance ; nous pouvons résoudre ce problème facilement dans un cas simple, celui d'un cycle parcouru par un gaz idéal, parce que les relations énergétiques sont ici bien connues d'après les lois des gaz (voir Livre I, Chap. 1).

Soient deux réservoirs de chaleur, par exemple deux grands vases pleins d'eau à des températures différentes, auxquels nous pouvons emprunter des quantités de chaleur à des températures différentes. Pour simplifier le calcul, prenons ces températures T et $T + dT$ (temp. absolues) infiniment voisines. Il s'agit de trouver un dispositif qui, d'une façon réversible et par conséquent avec le maximum d'effet utile, emprunte à la source II à $T + dT$ une certaine quantité de chaleur et la restitue au réservoir I à la température T .

Ici nous pouvons employer une quantité quelconque, par exemple, une molécule d'un gaz idéal (32 gr. d'oxygène ou 28 gr. d'azote, etc.) contenue dans un cylindre fermé par un piston mobile. Mettons cet appareil en contact avec I, en le plongeant dans le grand vase à la température T , et comprimons le gaz, dont le volume initial était v_1 , jusqu'à un volume plus petit v_2 . Pour cela nous avons dépensé le travail

$$A = RT \operatorname{Lg} \frac{v_1}{v_2},$$

où R est la constante des gaz

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}$$

(p_0 et v_0 sont la pression et le volume du gaz à la température de la glace fondante), et une quantité de chaleur Q , que nous mesurons avec les mêmes unités que A est cédée au réservoir de chaleur I;

$$Q = RT \operatorname{Lg} \frac{v_1}{v_2},$$

Maintenant mettons le cylindre en contact avec le réservoir II, de sorte que sa température devienne $T + dT$; la quantité de chaleur prise par l'appareil est KdT , K étant la capacité calorifique du cylindre et de son contenu. Pendant l'échauffement, nous maintenons le volume v_2 constant, de sorte qu'il n'y a pas production de travail extérieur. Si nous laissons alors le gaz se détendre jusqu'à v_1 , nous obtenons le travail extérieur

$$A + dA = R(T + dT) \operatorname{Lg} \frac{v_1}{v_2},$$

et nous enlevons au réservoir II la quantité de chaleur équivalente

$$Q + dQ = R(T + dT)Lg \frac{v_1}{v_2}.$$

Reportons maintenant notre appareil en contact avec I et, tout en maintenant le volume v_1 constant, laissons-le se refroidir jusqu'à T, en cédant la quantité de chaleur KdT ; après ce cycle il est revenu à l'état initial.

D'une part, le travail extérieur produit par le gaz est en somme

$$dA = RdT Lg \frac{v_1}{v_2},$$

et en même temps la quantité de chaleur $Q + KdT$ est transportée de II à I, c'est-à-dire est tombée de la température $T + dT$ à la température T, tandis que la quantité de chaleur

$$dQ = dA$$

a été transformée en travail utile. KdT est une quantité infiniment petite, qui se trouvant en sommation avec Q peut être négligée vis-à-vis de Q incomparablement plus grand.

Si la capacité calorifique du cylindre et de son contenu était nulle, au lieu de la somme $Q + KdT$ ce serait simplement la quantité Q qui passerait de $T + dT$ à T, et ce dispositif travaillerait avec un effet utile encore plus grand, l'augmentation relative étant d'ailleurs infiniment petite. Nous pouvons donc, sans erreur sensible, dire que la quantité de chaleur Q est tombée pendant le parcours du cycle de la température $T + dT$ à la température T; comparons ces grandeurs au travail obtenu dA , nous trouvons

$$dA = Q \frac{dT}{T}, \quad (d)$$

c'est-à-dire que de la quantité de chaleur Q transportée du réservoir II au réservoir I, la fraction $Q \frac{dT}{T}$ a été transformée en travail extérieur.

Nous pouvons maintenant démontrer facilement que le résultat obtenu avec le dispositif spécial indiqué est *absolument général*. Admettons que nous ayons trouvé un autre cycle réversible dans lequel la quantité de chaleur Q' soit amenée de $T + dT$ à T et que la quantité de travail obtenu soit dA' . Alors nous pourrions avec ce cycle combiner le précédent de telle façon que, par un choix convenable de la quantité de gaz, la quantité de chaleur Q' éprouve

la même variation de température. Faisons parcourir le même cycle aux deux systèmes en sens opposé ; dans l'un la chaleur Q' éprouve la chute de température dT , dans l'autre elle éprouve la même élévation dT , de sorte que les deux transports de chaleur sont inverses l'un de l'autre ; il ne peut y avoir de travail extérieur produit, sans quoi nous aurions construit une machine capable de transformer en travail une quantité de chaleur aussi grande qu'on voudrait ; donc nous devons avoir

$$dA' = Q' \frac{dT}{T} . \quad (d')$$

IV. Si le phénomène consiste seulement en un transport de chaleur dans lequel la quantité de chaleur Q passe d'un corps à la température $T + dT$ à un corps à la température T , il peut fournir une quantité de travail extérieur $Q \frac{dT}{T}$, quel que soit le dispositif employé, pourvu que le phénomène soit réversible.

Il y a peu de lois dont la fécondité soit comparable à celle de la loi contenue dans l'équation (d), qui donne l'expression quantitative de la transformabilité de la chaleur en travail extérieur et qui a été appliquée spécialement et avec le plus grand succès aux phénomènes chimiques.

Il est utile de revenir encore sur la signification de la grandeur dA (ou dA'). Il faut se garder de considérer dans l'équation

$$dA = Q \frac{dT}{T} \text{ ou } \frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} ,$$

dA comme étant le travail correspondant à une élévation de température dT du système. Ce n'est pas le cas ici, puisque nous avons choisi notre cycle de telle sorte qu'aucun travail n'est produit pendant l'élévation de température. dA représente plutôt la quantité de travail définitivement obtenue lorsque le même phénomène se produit dans un sens à la température T et dans le sens inverse à la température $T + dT$; $\frac{dA}{dT}$ est donc le coefficient de température de la puissance de travail du phénomène considéré. Nous obtiendrions pour dA une valeur erronée si une production ou une absorption de travail était liée à une élévation ou à un abaissement de température dT , et le système éprouverait une variation secondaire de sa puissance de travail, ce qui nous obligerait à modifier notre raisonnement.

Très instructive est la méthode de représentation graphique employée par CLAPETRON pour représenter le travail qui accompagne un changement dans un système. S'agit-il d'une dilatation sous une certaine pression p , le travail est

$\int_{v_1}^{v_2} p dv$, c'est-à-dire est égal à l'aire limitée dans la figure par les deux ordon-

nées menées par v_1 et v_2 , par la différence des abscisses $v_2 - v_1$ et par la courbe $p = f(v)$. Par élévation dT de la température, cette courbe devient :

$$p = f(v) + \frac{\partial f(v)}{\partial T} dT,$$

et nous obtenons ainsi une autre courbe très voisine de la première (en pointillé dans la fig.). On voit immédiatement que le travail dA est représenté par la surface couverte de hachures.

Si dans d'autres cas le travail est représenté par $\int_{v_1}^{v_2} \mathfrak{K} dv$, on prendra \mathfrak{K} comme ordonnée et v comme abscisse.

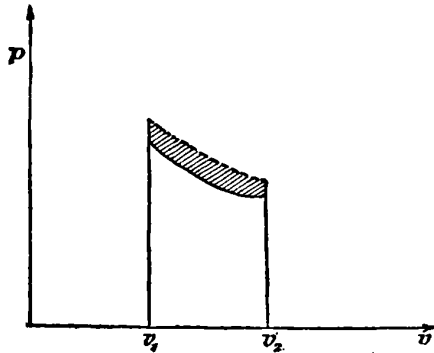


Fig. 1.

Par la considération de cycles convenables on peut obtenir tous les résultats précédents que nous devons à la thermodynamique, et il n'est pas indispensable de recourir, comme le font divers auteurs, à certaines abstractions telles que le principe de l'entropie, du potentiel thermodynamique, de l'énergie libre, etc.

Résumé des deux principes. — Les propositions qui viennent d'être développées peuvent s'exprimer brièvement de la façon suivante :

1. Tout phénomène naturel est capable, dans les conditions de meilleure utilisation possible, de fournir une quantité déterminée de travail, et par la dépense de la même quantité de travail il est possible, en principe, de produire le phénomène inverse. Nous désignons sous le nom de phénomène (Vorgang) tout changement qui a lieu dans un système quelconque sans l'intervention d'aucun travail étranger.

2. Dans un phénomène isotherme, le maximum de travail A ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système ; il est indépendant de la voie suivie dans la transformation.

3. Si un phénomène consiste en une égalisation de température par laquelle une quantité de chaleur Q passe de la température absolue $T + dT$ à la température T , le maximum de travail qu'il puisse fournir est :

$$dA = Q \frac{dT}{T},$$

Q et A étant mesurés en la même unité d'énergie (p. ex. en cal.).

Le premier principe nous fournit la relation

$$U = A - Q;$$

éliminons Q entre les deux dernières équations, il vient :

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T},$$

ou bien :

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (e)$$

Dans cette équation, A est le maximum de travail que peut fournir un phénomène *isotherme* à la température absolue T , U est la diminution correspondante de l'énergie totale du système, $A - U$ est la grandeur que nous avons désignée par Q , c'est-à-dire la quantité de chaleur qui a été empruntée au milieu extérieur, et que, suivant l'usage, nous appellerons la *chaleur latente* du phénomène.

Donc d'après l'équation (e), *l'excès du travail maximum d'un phénomène isotherme sur la diminution correspondante de l'énergie totale, ou la chaleur latente du phénomène, est égal au produit de la température absolue par le coefficient de température du travail maximum.*

Cette proposition constitue certainement un l'énoncé le plus clair du second principe, car elle ne contient que des notions qui ont une signification physique immédiate : la variation de l'énergie totale est une grandeur simple, qu'on mesure facilement en réalisant le phénomène dans un calorimètre sans production de travail extérieur. Il est quelquefois plus difficile de connaître le travail maximum, car pour le déterminer il faudrait conduire le phénomène de façon qu'il fût réversible ; mais comme dans beaucoup de cas cette grandeur est accessible à la mesure directe (p. ex. au moyen de l'indicateur de Watt, du dynamomètre de Siemens, etc.), on ne trouvera guère de difficulté à s'en faire une idée nette dans les cas nouveaux. L'énoncé précédent se recommande surtout pour l'application aux réactions chimiques et électrochimiques.

Remarquons en outre que la juxtaposition de A et U montre que ces deux grandeurs sont indépendantes de la voie suivie et sont complètement déterminées par l'état initial et l'état final (ceci est vrai pour U d'après le premier principe), et, de plus, que $A - U$ exprime la chaleur latente du phénomène ; on peut, par conséquent, considérer l'équation (e) comme le résumé des deux principes.

Si le travail produit dans le phénomène considéré consiste simplement en un déplacement de la pression extérieure par suite de l'accroissement de volume du système, nous pouvons l'écrire sous la forme

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

en désignant par v_1 le volume initial et v_2 le volume final du système. Souvent la pression agissante est constante pendant l'accroissement de volume (vaporisation, fusion, dissociation de corps solides, etc.), alors

$$A = (v_2 - v_1) p, \quad dA = (v_2 - v_1) dp$$

et par conséquent

$$A - U = Q = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT},$$

équation où Q désigne la quantité de chaleur absorbée par le système pendant la variation isothermique de volume $v_2 - v_1$.

Si p varie pendant la dilatation (vaporisation d'une solution, dilatation d'un gaz, etc.), nous pouvons considérer p comme constant pendant un très petit accroissement de volume $v_2 - v_1$, et la dernière équation devient

$$dQ = T \frac{dp}{dT} dv;$$

il est à remarquer que dp est ici l'accroissement de pression à volume constant, tandis que dQ représente l'absorption de chaleur lorsque le volume augmente de dv (en produisant du travail) à température constante. On précise d'habitude en écrivant

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \text{ ou bien } \frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Expression analytique du travail maximum. — La plus grande difficulté dans l'application de l'équation fondamentale (*e*) consiste à formuler une expression analytique du travail maximum ; car il faut que cette grandeur (excepté dans le cas assez rare où nous déterminons expérimentalement A et dA) soit parfaitement déterminée par les valeurs qui caractérisent l'état initial et l'état final et puisse être différenciée par rapport à la température, en tenant compte de cette condition, que pendant la variation de température dT il n'y ait aucun travail produit.

Pour le choix des variables qui à une température donnée définissent l'état initial et l'état final d'un système, et dont le nombre dans la plupart des cas se réduit d'ailleurs à quelques-unes, la remarque suivante sera de quelque importance. Comme quantité de travail, A peut toujours être décomposé en un produit de deux facteurs, tel que force \times chemin parcouru, pression \times volume, potentiel thermodynamique \times quantité de substance, potentiel électrique \times quantité d'électricité ; de ces deux facteurs, le premier est en général fonction de la température, le second peut en être rendu indépendant. Pour former l'expression de A nous choisirons donc pour le second facteur une variable indépendante de la température.

Cette remarque mérite d'être expliquée avec quelques détails. Soit A_0 l'expression qui caractérise l'état initial est F celle qui caractérise l'état final, de sorte que

$$A = F - A_0 \tag{1}$$

Choisissons F et A_0 extrêmement peu différents l'un de l'autre, A devient la

différentielle dA . Si nous pouvons trouver une variable dont les variations soient proportionnelles à dA , nous pourrions poser :

$$dA = \mathfrak{R} dw, \quad (T \text{ constant}) \quad (2)$$

où le facteur de proportionnalité \mathfrak{R} est égal à la dérivée (partielle) de A par rapport à w , et A est lui-même déterminé par une intégration entre l'état initial et l'état final, si nous connaissons \mathfrak{R} comme fonction de w ,

$$A = \int_{w_2}^{w_1} \mathfrak{R} dw.$$

Le cas le plus simple est celui d'une force X agissant sur un point ; si le point d'application est déplacé de l'élément de chemin dx , on a

$$dA = X dx,$$

c'est-à-dire que pour de très petites modifications les variations de A et de x sont proportionnelles entre elles. La décomposition en deux facteurs comme dans l'équation (2) paraît possible en général, et, par analogie avec le cas le plus simple, nous pouvons désigner \mathfrak{R} comme une « force » et dw comme un « incrément linéaire ».

Si le système considéré présente plusieurs voies pour la production du travail, on a :

$$dA = \mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 + \dots \quad (T \text{ constant}), \quad (3)$$

et les dérivées (partielles) de A par rapport à w_1, w_2, \dots , sont $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2$. Ainsi la dérivée de A par rapport au volume est une pression ; par rapport à la quantité d'électricité fournie par une pile, c'est la force électromotrice du système, etc.

Donc, d'une façon générale $\frac{\partial A}{\partial w}$ est la force par laquelle un système éprouve un changement d'état déterminé ; comme il s'agit presque exclusivement de changements d'état avec frottement considérable, par analogie avec l'éq. (5), p. 17, la *vitesse* du changement en question est égale au quotient de la force par le frottement. Ce dernier dépend dans une large mesure de la nature du système et là-dessus la thermodynamique ne nous apprend rien.

La détermination de $\frac{dA}{dT}$, du coefficient de température du travail maximum, est maintenant bien simple. Après avoir établi par intégration la valeur de

$$A = F - A_0,$$

nous avons à prendre la dérivée partielle de A par rapport à T ; comme d'après l'éq. (3) il n'y a aucun travail produit lorsque les w sont constants, la condition indiquée p. 26, que l'élévation de température ne produit aucun travail extérieur se trouve satisfaite.

Faisons de nouveau A très petit, en prenant F et A_0 peu différents, le travail maximum devient :

$$\mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 + \dots$$

où les grandeurs dw indiquent des variations faibles mais déterminées ; appliquons l'équation fondamentale (e) au phénomène ainsi défini accompagné de variations infiniment petites, l'équation

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

devient ici

$$\mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 + \dots - dU = T \left(\frac{d\mathfrak{R}_1}{dw_1} dw_1 + \frac{d\mathfrak{R}_2}{dw_2} dw_2 + \dots \right)$$

ou bien

$$\Sigma \left(\mathfrak{R} - T \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial T} \right) dw = dU,$$

où dU désigne la variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de dw . L'équation p , est un cas particulier de celle-ci ($\mathfrak{R} = p$, $w = v$).

Entre les valeurs \mathfrak{R} subsiste une relation que nous allons indiquer pour le cas de deux formes de travail extérieur (de deux « voies de force ») ; on a donc :

$$dA = \mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 \quad (T \text{ constant}).$$

Comme cette équation représente une différentielle (A est indépendant de la voie suivie), on doit avoir

$$\frac{\partial^2 A}{\partial w_1 \partial w_2} = \frac{\partial^2 A}{\partial w_2 \partial w_1},$$

c'est-à-dire

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial w_2} = \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial w_1},$$

équation qui, d'ailleurs, dans ses applications, se confond avec l'équation (c) p. 23. La généralisation pour plus de deux variables est évidente, mais elle n'a guère reçu d'application jusqu'ici.

Remarquons encore que l'hypothèse de la réversibilité est contenue implicitement dans toutes les équations (p. ex. l'éq. (3)) qui expriment sans ambiguïté le travail en fonction des variables et ne contiennent pas le temps.

Energie libre. — Comme la grandeur A représente cette portion de la variation d'énergie liée au phénomène en question qui peut être intégralement transformée en travail extérieur, en force vive, et *a fortiori* en chaleur, en un mot qui est librement transformable dans tous les sens, Helmholtz (1) a proposé pour elle le nom de « variation de l'énergie libre » et pour $A - U$, c'est-à-dire pour la différence des variations de l'énergie libre et de l'énergie totale, le nom de « variation de l'énergie liée ».

Il n'y a naturellement que les variations de l'énergie totale et de l'énergie libre qui aient une signification physique. Les valeurs absolues de ces grandeurs nous sont inconnues et d'ailleurs ne nous offrent aucun intérêt, car, selon toute vraisemblance, elles sont sans influence sur la marche des phénomènes qui nous entourent. De même nous ne parlons que des mouvements relatifs des corps qui nous entourent, parce que leurs vitesses absolues nous sont inconnues et, autant que nous savons, sont indifférentes. Désignons par

(1) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. 1882 ; Ges. Abh. II, p. 938 ; comp. aussi MASSIEU, Journ. de Phys. **6**, 216 (1877) et W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. III, 1875-1878 ; trad. franç. de H. LE CHATELIER, Paris, 1899.

u la valeur absolue de l'énergie totale, par α celle de l'énergie libre, nous mesurons (p. ex. par la calorimétrie)

$$U = u_2 - u_1,$$

la variation de l'énergie totale et (p. ex. au moyen de l'indicateur de Watt)

$$A = \alpha_2 - \alpha_1,$$

celle de l'énergie libre, mais les valeurs absolues de u et de α nous échappent. Comptons U et A à partir d'un point initial convenablement choisi, alors nous pourrions parler simplement de l'énergie « totale » ou de l'énergie « libre » et notre équation fondamentale (e) exprime que : *La différence de l'énergie libre et de l'énergie totale (différence qui est appelée énergie liée) est égale au produit de la température absolue par le coefficient de température de l'énergie libre.* D'après le premier principe, dans un système fermé à toute entrée et à toute sortie d'énergie, l'énergie totale est constante en toute circonstance, et d'après le second principe, dans un système maintenu à une température constante, l'énergie libre serait également constante si toutes les modifications du système étaient réversibles ; en fait elle diminue continuellement, car ce cas limite idéal ne peut jamais être réalisé rigoureusement ; bien plus, par le frottement et autres causes il y a toujours transformation d'énergie libre en énergie liée.

CLAUSIUS a introduit une fonction utile dans bien des cas, l'entropie

$$s = \frac{u - \alpha}{T},$$

c'est-à-dire la différence entre l'énergie totale et l'énergie libre divisée par la température absolue ; cette fonction est surtout utile dans l'étude des phénomènes *adiabatiques* (sans absorption ni émission de chaleur). Clausius a montré qu'elle augmente dans tous les phénomènes irréversibles qui se passent dans un système fermé à tout échange de chaleur, de sorte que le second principe peut être désigné sous le nom de *principe de l'accroissement de l'entropie*. D'ailleurs cette expression du second principe n'est pas plus générale que celle du principe de la diminution de l'énergie libre. Le premier principe n'est directement applicable qu'aux systèmes dont l'énergie est constante et le second aux systèmes maintenus à température constante ; mais comme de ces deux principes spéciaux se déduit d'une façon générale l'impossibilité de la machine à produire du travail décrite p 18, chacun de ces principes spéciaux peut simplement être considéré comme l'expression la plus générale du second principe de la théorie de la chaleur.

La combinaison de

$$s = \frac{u - \alpha}{T} \text{ et } u - \alpha = -T \frac{d\alpha}{dT}$$

fournit en outre

$$s = - \frac{d\lambda}{dT},$$

c'est-à-dire que l'entropie est le coefficient de température de l'énergie libre, changé de signe. Dans la suite nous nous servirons exclusivement de la notion plus claire du travail maximum (énergie libre), de préférence au coefficient de température négatif, à l'entropie ; il est d'ailleurs préférable en général, comme l'a surtout fait remarquer HELMHOLTZ, d'employer la fonction intégrale (énergie libre), plutôt que sa dérivée, l'entropie, parce que u s'exprime facilement par l'équation (e) et s par l'équation précédente.

Conditions thermodynamiques de l'équilibre. — Remarquons encore que des principes qui viennent d'être établis se déduit la condition simple de l'équilibre d'un système. Nous avons fait observer que dans tout changement réversible la force directe et la force antagoniste sont exactement égales, de sorte que si l'une ou l'autre prédomine légèrement, la modification se fait dans un sens ou dans l'autre. Il suit de là :

Un système est en équilibre dans toute phase d'une modification réversible quelconque ; réciproquement, pour qu'un système soit en équilibre, il suffit de faire en sorte que des modifications réversibles soient seules possibles (1).

Un mélange gazeux, indifférent chimiquement, enfermé dans un récipient, est en équilibre s'il a partout la même température et la même composition ; autrement il se produirait des phénomènes irréversibles de diffusion et de conduction de la chaleur. Il faut de plus que le vase ne puisse être brisé par la pression du gaz qui y est enfermé, ce qui serait un phénomène irréversible, etc.

Mais comme en général aucun système ne peut être en équilibre où il règne des différences de température, nous pouvons nous borner à la considération d'un système isotherme, et comme de plus nous ne pouvons ni détruire ni créer un équilibre si nous plongeons un système à la température uniforme dans un bain (de masse assez grande) de même température, il suffit de considérer des modifications isothermes. Alors tous les phénomènes irréversibles sont exclus si toutes les modifications sont liées à un accroissement de A , c'est-à-dire :

Un système maintenu à température constante est en équilibre si son énergie libre est minimum.

(1) Dans tous les systèmes qu'on rencontre dans la nature, où il y a toujours un certain frottement, la transformation de l'énergie potentielle en énergie cinétique n'est jamais un phénomène réversible.

La condition analytique s'écrit :

$$\partial \mathcal{A} = 0 \quad (T \text{ constant}) \quad (1)$$

Comme dans tous les phénomènes irréversibles qui se passent dans un système où il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu ambiant l'entropie ne peut qu'augmenter (p. 32), on trouve pour la condition de l'équilibre que dans un système dont l'énergie est maintenue constante, puisque toute modification est liée à une augmentation de l'entropie, \mathcal{S} est un maximum :

$$\partial \mathcal{S} = 0 \quad (U \text{ constant}) \quad (2)$$

Les deux conditions de l'équilibre (1) et (2), sont au fond identiques, car il revient au même de dire que l'équilibre ne peut être troublé que par variation de la température ou bien par échange de chaleur.

Mélange physique et combinaison chimique. — Aux propositions expérimentales précédentes, qui sont également le fondement de la physique et de la chimie, s'en rattache une autre qui nous fait pénétrer davantage dans le domaine de la chimie. On peut de diverses façons réunir plusieurs éléments en une substance homogène, c'est-à-dire ayant en tous ses points la même composition, en une substance qui, examinée avec le microscope le plus puissant, présente en tous ses points le même aspect et les mêmes propriétés. L'expérience nous montre d'abord que les propriétés des corps composés varient dans tous les cas plus ou moins énergiquement avec la composition, mais qu'elles ne sont nullement déterminées par la composition seule. Le gaz tonnant, la vapeur d'eau, l'eau liquide, la glace sont des substances de même composition, mais, même dans des conditions identiques de température et de pression, les propriétés sont bien différentes.

Une étude attentive de la manière dont se comportent les corps composés dans sa relation avec la composition a conduit à ranger ces corps dans deux catégories. Dans le mélange de deux éléments gazeux, par exemple de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, nous pouvons, selon les circonstances, obtenir deux mélanges gazeux bien différents l'un de l'autre, tous deux physiquement et chimiquement homogènes en tous leurs points, mais présentant une différence caractéristique. Dans l'un des mélanges nous pouvons sans peine reconnaître les propriétés particulières de chacun des éléments, telles que la couleur de la vapeur d'iode, la diffusibilité de l'hydrogène à travers une paroi poreuse ; dans l'autre mélange, les propriétés des deux composants sont absolument changées : la couleur de la vapeur d'iode a disparu, et c'est en vain qu'on chercherait la diffusibilité de l'hydrogène. Les deux mélanges présentent une différence caractéristique dans la propriété de se conden-

ser en un liquide ou en corps solides ; du premier se séparent des corps de toute autre composition que la vapeur restante, car par le refroidissement ou la compression c'est d'abord l'iode qui passe à l'état solide ; du second nous obtenons un liquide homogène de même composition que la vapeur restante.

Le premier de ces deux agrégats gazeux est un *mélange physique*, l'autre est une *combinaison chimique* d'hydrogène et de vapeur d'iode (acide iodhydrique), et nous exprimons par là que l'union des deux gaz est bien plus intime dans le second cas que dans le premier.

Nous pouvons établir la même distinction dans l'union de divers corps composés entre eux ou avec des éléments ; nous arrivons fréquemment à des agrégats homogènes qui se condensent, se vaporisent, se congèlent, cristallisent, etc. sans changer de composition et dont les propriétés sous beaucoup de rapports sont totalement différentes de celles des composants ; sans hésitation nous dirons que ce sont des combinaisons chimiques. D'autres agrégats changent facilement leur composition par la condensation, la vaporisation, etc. ; les composants particuliers peuvent sans peine et par divers procédés être séparés l'un de l'autre, et nous retrouvons dans le mélange beaucoup des propriétés particulières des composants. Avec la même certitude nous rangerons ces complexes parmi les mélanges physiques.

La formation des combinaisons chimiques est, en règle générale, accompagnée de changements de volume ou d'énergie bien plus considérables que la simple réunion en un mélange physique, et le travail extérieur que nous aurons à fournir pour séparer les composants est bien plus grand en général dans le premier cas que dans le second.

Toutefois les différences entre le mélange physique et la combinaison chimique sont graduelles et dans la nature on trouve tous les degrés intermédiaires. Ainsi nous inclinons à considérer comme un mélange physique la solution d'un sel dans l'eau, parce que nous pouvons facilement séparer les composants : nous enlevons l'eau à la dissolution par vaporisation ou par congélation, tandis que le sel dissous cristallise à l'état pur. Cependant beaucoup des propriétés du sel sont changées par le phénomène de la dissolution ; par exemple, le sulfate de cuivre anhydre, qui est blanc, se dissout dans l'eau en prenant une teinte bleue. Ce phénomène et beaucoup d'autres indiqueraient qu'un processus chimique accompagne la dissolution. Inversement, lors de l'union de plusieurs substances en un complexe homogène, union que pour des motifs

puissants nous considérons comme une combinaison chimique, il arrive parfois que certaines propriétés des composants se retrouvent inaltérées dans le composé. Ainsi, par exemple, après l'union de l'iode au mercure, en iodure de mercure, la chaleur spécifique du composé obtenu est sensiblement ce qu'elle était avant la combinaison ; la chaleur spécifique des deux éléments ne varie donc pas par la combinaison.

Loi des proportions constantes et des proportions multiples. — L'étude quantitative des proportions suivant lesquelles les éléments se trouvent en présence dans les mélanges physiques ou dans les combinaisons chimiques nous fournit une distinction beaucoup plus nette de ces deux catégories de composés. Nous pouvons faire varier dans de larges limites la composition des mélanges physiques, tandis qu'une combinaison chimique, quelle que soit la voie par laquelle on l'a obtenue, a une composition constante.

Pour les proportions pondérales, suivant lesquelles les divers éléments se trouvent contenus dans les combinaisons de composition constante, JOHN DALTON (1808) a trouvé une loi simple et remarquable, qu'on appelle la loi des proportions définies et des proportions multiples. Cette loi exprime que pour chaque élément on peut déterminer un certain nombre, que nous appellerons le *poids équivalent* (*Verbindungsgewicht*), et qui donne la mesure des proportions suivant lesquelles cet élément entre dans les combinaisons les plus diverses. *Les quantités des divers éléments contenus dans une combinaison sont entre elles dans le rapport des poids équivalents ou de multiples simples de ces poids.*

Cette proposition est la loi fondamentale de la chimie. Comme le prouvent d'innombrables analyses chimiques et déterminations de poids équivalents, cette loi s'applique avec une rigueur absolue à toutes les unions d'éléments qui ont le caractère de combinaisons chimiques.

L'hypothèse moléculaire. — Bien qu'il parût extrêmement opportun d'ériger, sur la base des propositions expérimentales concernant les transformations de la matière et de l'énergie, un édifice doctrinal dans lequel les résultats de l'expérience viendraient se ranger suivant un ordre méthodique et évident, on a ajouté à ces propositions fournies par l'expérience une hypothèse sur la constitution des agrégats matériels. C'est seulement au commencement du siècle dernier que cette hypothèse, créée dans l'antiquité, fut reprise par DALTON et WOLLASTON et utilisée pour nous fournir une

conception plus claire et plus profonde des phénomènes chimiques ; depuis elle est devenue, en quelque sorte, le principe directeur du développement de la physique et de la chimie. Selon cette hypothèse, un agrégat matériel ne remplit pas d'une façon continue l'espace qu'il semble occuper ; il est formé de particules très petites, mais finies, plus ou moins distantes les unes des autres, qu'on nomme les *molécules*. Que les vides entre ces molécules nous échappent et qu'ils ne soient pas plus que celles-ci accessibles à l'observation directe, que nos sens nous indiquent plutôt que la matière est continue, cela tient à la petitesse des molécules et à notre incapacité de percevoir d'aussi faibles dimensions.

Ce n'est pas ici le lieu d'examiner si l'hypothèse moléculaire répond à la réalité, ou si elle ne doit son existence qu'à l'impuissance où nous sommes d'arriver à une compréhension approfondie des phénomènes de la nature en partant d'autres conceptions, ou encore si, par le développement de la théorie nous n'obtiendrons pas un jour des vues sur la matière différentes et plus lucides ; le moment n'est pas encore arrivé d'ouvrir une telle discussion. Un fait certain, et c'est la seule chose importante et décisive, c'est que l'hypothèse moléculaire est, dans toutes les sciences de la nature et tout particulièrement dans la chimie, un auxiliaire tel que jamais la spéculation théorique n'en a fourni d'aussi vaste ni d'aussi puissant. C'est pourquoi, dans l'exposé que nous allons faire de la chimie théorique, nous ne perdrons jamais de vue l'hypothèse moléculaire, et nous l'utiliserons dans tous les cas où l'explication des faits, la netteté et la rapidité de l'expression nous en feront un devoir. Jusqu'à ce jour l'hypothèse moléculaire, dans son développement, a fourni une abondante moisson et a enrichi la science de connaissances positives ; comment ne pas diriger nos efforts pour rendre plus saisissables nos idées sur le monde des molécules et ne pas armer notre œil de microscopes de plus en plus puissants pour arriver à le considérer ?

Atomes et molécules. — Le premier grand succès de l'hypothèse d'une distribution de la matière en masses séparées fut une explication simple et intuitive de la loi des proportions définies et des proportions multiples donnée par DALTON, l'inventeur de cette loi, qui de ce coup fit renaître pour la science moderne cette hypothèse, comme un phénix, des cendres de l'ancienne philosophie grecque.

La formation d'une combinaison à partir de ses éléments se comprend, dans l'idée de l'hypothèse moléculaire, de la façon la plus simple comme l'union des plus petites particules des éléments

en molécules de la combinaison. Il faut donc que ces dernières soient divisibles et leur division a lieu lorsqu'une combinaison se décompose en ses éléments. Nous arrivons ainsi à admettre que la molécule elle-même ne remplit pas d'une façon uniforme et continue l'espace qu'elle occupe, mais qu'elle est aussi un agrégat de particules distribuées dans le volume de la molécule ; ces particules matérielles, nous les appelons *atomes*. Les atomes qui entrent dans la constitution d'une molécule sont tous semblables si la molécule est celle d'un élément ; ils sont différents si elle appartient à une combinaison chimique. Ce n'est que dans le premier cas qu'il peut arriver qu'une molécule soit formée d'un seul atome. La force qui unit les atomes dans la molécule est appelée l'*affinité* chimique ; c'est à l'action de cette force qu'il faut rapporter ce fait, que les propriétés des atomes sont si variables suivant l'édifice moléculaire auquel ils appartiennent et que les propriétés des combinaisons sont le plus souvent si différentes de celles des éléments libres.

Beaucoup de faits d'expérience témoignent en faveur de cette opinion, qui semble évidente, que les atomes d'un même élément ont tous le même poids et que les molécules d'une combinaison chimique unitaire ont toutes la même composition. Alors il est manifeste que les rapports pondéraux suivant lesquels les divers éléments sont contenus dans une combinaison chimique sont également ceux suivant lesquels ils sont unis dans la molécule de la combinaison ; mais comme cette molécule contient un nombre déterminé d'atomes, quelle que soit d'ailleurs la façon dont elle a été obtenue, il en résulte que la composition de la combinaison est toujours parfaitement définie. De plus, la molécule ne peut contenir que des nombres entiers d'atomes de chaque espèce, nombres qui le plus souvent ne sont pas très grands ; il faut donc *que les proportions suivant lesquelles les éléments sont unis dans les diverses combinaisons soient entre elles comme les poids atomiques ou comme des multiples par des nombres simples des poids atomiques des éléments*. L'expérience vérifie parfaitement cette déduction de la théorie atomique ; la proposition contient la loi des proportions définies et des proportions multiples, et elle apporte une extension importante à la loi expérimentale en donnant des équivalents purement empiriques une idée précise et tangible. Dans l'esprit de la théorie atomique, il est évident que les équivalents et les poids atomiques doivent être dans des rapports rationnels ; toutefois ces rapports ne s'obtiennent pas exempts d'arbitraire sans de nouveaux faits d'expérience, et c'est seulement lorsque nous traiterons de la détermination des poids atomiques (livre II) que nous indiquerons

les procédés qui conduisent aux valeurs actuellement admises comme exactes (aux erreurs inévitables d'observation près) des poids atomiques relatifs.

Tableau des éléments. — Comme on ne peut déduire des relations stœchiométriques des combinaisons que les poids atomiques relatifs et non les poids absolus, il faut faire choix d'une unité. DALTON a pris comme unité le poids atomique de l'hydrogène, qui est le plus petit de tous ; mais comme la détermination précise des poids équivalents relativement à l'hydrogène présente des difficultés expérimentales, et que, d'un autre côté, la plupart des équivalents des éléments ont été établis au moyen de leurs combinaisons oxygénées, BERZÉLIUS a adopté comme base le poids atomique de l'oxygène, qu'il représente par 100, afin de ne pas avoir de poids atomiques plus petits que l'unité. Plus tard, pour divers motifs, on est revenu à l'idée de DALTON ; mais l'inconvénient qui provient de ce que le rapport suivant lequel l'hydrogène et l'oxygène s'unissent pour former de l'eau n'est pas encore déterminé avec une précision suffisante (l'incertitude est de 1 pour 1000) subsiste toujours, et après chaque nouvelle détermination de ce rapport il faudrait modifier tous les poids atomiques. On comprend combien il est inadmissible d'opérer avec des poids atomiques dont le cours est variable. Les grandes difficultés que présente la détermination exacte du poids atomique de l'hydrogène s'expliquent par la difficulté d'obtenir ce gaz parfaitement pur et de le peser avec une précision suffisante.

Récemment et de divers côtés, on a proposé une sorte d'arrangement qui est maintenant généralement admis. Le rapport des poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène est voisin de 1 : 16 ; si donc on adopte pour base le poids atomique de l'oxygène, non pas avec la valeur 1, mais avec la valeur

$$O = 16,000,$$

le poids atomique de l'hydrogène ne sera pas 1 rigoureusement, mais très voisin de 1, et ce système réunira les avantages de celui de DALTON et de celui de BERZÉLIUS ; on se trouve ainsi dispensé de la nécessité, après toute détermination plus rigoureuse de la composition de l'eau, de changer les poids atomiques de tous les autres éléments que l'hydrogène.

Dans le tableau (voir page suivante) sont donnés les noms de tous les éléments rangés dans leur ordre alphabétique, leurs symboles chimiques et leurs poids atomiques tels qu'ils ont été adop-

tés par la Commission internationale des poids atomiques (Bull. Soc. Ch. [4], t. VII, n° 1).

Tableau des poids atomiques (1910)

	Symbole	Poids atomique		Symbole	Poids atomique
Aluminium	Al	27,1	Mercure	Hg	200,0
Antimoine	Sb	120,2	Molybdène	Mo	96,0
Argent	Ag	107,88	Néodyme	Nd	144,3
Argon	A	39,9	Néon	Ne	20,0
Arsenic	As	74,96	Nickel	Ni	58,68
Azote	N	14,01	Or	Au	197,2
Baryum	Ba	137,7	Osmium	Os	190,9
Bismuth	Bi	208,0	Oxygène	O	16,00
Bore	B	11,0	Palladium	Pd	106,7
Brome	Br	72,92	Phosphore	P	31,0
Cadmium	Cd	112,40	Platine	Pt	195,0
Cæsium	Cs	132,81	Plomb	Pb	207,10
Calcium	Ca	40,09	Potassium	K	39,10
Carbone	C	12,00	Praséodyme	Pr	140,6
Cérium	Ce	140,25	Radium	Ra	226,4
Chlore	Cl	35,46	Rhodium	Rh	102,9
Chrome	Cr	52,0	Rubidium	Rb	85,45
Cobalt	Co	58,97	Ruthénium	Ru	101,7
Colombium	Cb	93,5	Samarium	Sa	150,4
Cuivre	Cu	63,57	Scandium	Sc	44,1
Dysprosium	Dy	162,5	Sélénium	Se	79,2
Erbium	Er	167,4	Silicium	Si	28,3
Etain	Su	119,0	Sodium	Na	23,00
Europium	Eu	152,0	Soufre	S	32,07
Fer	Fe	55,85	Strontium	Sr	87,62
Fluor	F	19,0	Tantale	Ta	181,0
Gadolinium	Gd	157,3	Tellure	Te	127,5
Gallium	Ga	69,9	Terbium	Tb	159,2
Germanium	Ge	72,5	Thallium	Tl	204,0
Glucinium	Gl	9,1	Thorium	Th	232,42
Hélium	He	4,0	Thulium	Tm	168,5
Hydrogène	H	1,008	Titane	Ti	48,1
Indium	In	114,8	Tungstène	W	184,0
Iode	I	126,92	Uranium	U	238,5
Iridium	Ir	193,1	Vanadium	V	51,2
Krypton	Kr	83,0	Xénon	Xe	130,7
Lanthane	La	139,0	Ytterbium (Neo-Yt- terbium)	Yb	172,0
Lithium	Li	7,0	Yttrium	Y	89,0
Lutécium	Lu	174	Zinc	Zn	65,37
Magnésium	Mg	24,32	Zirconium	Zr	90,6
Manganèse	Mn	54,93			

Classification des phénomènes naturels. — On sait qu'on divise depuis longtemps les phénomènes naturels en phénomènes *physiques* et phénomènes *chimiques*; dans les premiers la composition de la matière ne joue, en règle générale, qu'un rôle secondaire ou subordonné, tandis que dans les seconds l'importance capitale est attribuée aux changements de composition. Nous plaçant au point

de vue de la théorie moléculaire, nous voyons dans les processus physiques des changements qui laissent les molécules intactes ; les processus chimiques, au contraire, entraînent des changements dans la composition des molécules. Ce qui montre bien que cette division a des raisons intérieures et profondes, c'est la séparation poussée très loin de la physique et de la chimie, aussi bien dans les méthodes de travail et de recherche que dans ce qui concerne l'enseignement ; ceci est d'autant plus surprenant que la physique et la chimie poursuivent le même but, qui est de ramener les changements complexes du monde extérieur à des phénomènes et à des lois aussi simples que possible. Mais une telle séparation ne paraît pas devoir être fructueuse pour l'avenir ; c'est du moins ce qui est généralement admis aujourd'hui, où physiciens et chimiste cultivent en commun avec ardeur les régions limitrophes de leurs sciences.

Puisque les propositions de la théorie de la chaleur ont la prétention de s'appliquer à tous les phénomènes du monde extérieur, la question se pose de savoir s'il ne serait pas possible de classer ces phénomènes d'une façon simple d'après leurs qualités thermodynamiques. En effet, à l'examen de notre formule fondamentale (p. 28)

$$A - U = T \frac{dA}{dt},$$

nous voyons immédiatement que les cas limites suivants appellent l'attention.

1. $U = A$, les variations de l'énergie totale et de l'énergie libre sont égales. Alors le coefficient de température de A et, par conséquent, celui de U sont tous deux nuls, c'est-à-dire que la température n'a pas d'influence sur le phénomène considéré, au moins pour ce qui concerne les propriétés thermodynamiques. Inversement si cette condition est remplie, on a $A = U$. C'est la manière dont se comportent tous les systèmes où n'agissent que des forces de gravitation et des forces magnétiques ou électriques, puisque les actions de ces forces peuvent se représenter par une fonction des forces (potentiel) indépendante de la température. Souvent dans les phénomènes chimiques U et A sont égaux, au moins d'une façon approchée (Voir Livre IV, Chap. 5).

2. $U = 0$, par suite $A = T \frac{dA}{dT}$ ou A est proportionnel à la température absolue. La dilatation d'un gaz idéal et le mélange de deux solutions étendues rentrent dans ce cas, où l'influence de la température ressort très simplement (thermomètre à gaz).

3. Le troisième cas limite, $A = 0$, donnerait

$$U = - T \frac{dA}{dT},$$

c'est-à-dire qu'il ne peut se produire qu'en un point singulier de température. A peut bien être très petit par rapport à U dans un assez grand intervalle de température ; et comme alors le coefficient de température de A doit être très grand, il s'ensuit dans ce cas une très grande influence de la température (Exemples : vaporisation, fusion, dissociation, en un mot les phénomènes « physico-chimiques » proprement dits).

Le cas 3 n'est pas d'une simplicité aussi frappante et n'a pas donné naissance à des hypothèses aussi importantes que le cas 1, qui a introduit dans la science les forces attractives, et le cas 2, qui a été décisif pour la théorie moléculaire.

Le cas, $U = 0$ et $A = 0$, n'indiquerait aucune variation, au sens thermodynamique ; mais comme de telles variations existent en réalité (mouvement d'une masse dans une direction perpendiculaire à celle de la pesanteur, passage d'un isomère optique à son antipode optique, etc.) et même sont parfois très importantes, la Thermodynamique ne nous fournit qu'un moyen de classification trop étroit pour tous les phénomènes (1), bien qu'ici encore elle puisse nous donner des points de vue importants.

Division de l'ouvrage. — Après nous être familiarisés avec plusieurs points de vue très généraux, nous terminerons cette introduction par quelques mots sur la division que nous avons adoptée pour cet ouvrage. Il sera partagé en quatre livres. Dans le premier livre, nous nous occuperons *des propriétés générales de la matière* et nous nous tiendrons presque exclusivement sur le terrain des faits sûrement établis par l'expérience ; la théorie de l'énergie nous sera d'un grand secours, non seulement en nous facilitant une vue d'ensemble des faits, mais souvent aussi en nous permettant d'étendre et d'approfondir les résultats immédiats de l'expérience. Le second livre est consacré spécialement au développement de l'hypothèse moléculaire et nous amène dans le domaine des questions chimiques beaucoup plus que le premier, qui est plutôt d'or-

(1) Ceci résulte naturellement de ce que les deux principes (p. ex. de ce qu'ils ne nous disent rien des phénomènes transitoires) sont insuffisants pour l'explication de la nature, à l'inverse de la théorie moléculaire, pour laquelle une telle limitation en principe n'a pas encore été prouvée jusqu'ici.

dre physique ; nous y traiterons spécialement des relations entre la composition chimique et les propriétés physiques.

Après avoir étudié jusqu'ici les systèmes plus spécialement au point de vue des propriétés énergétiques et de celles qui résultent de la composition, nous dirigerons notre attention sur les *variations* qu'ils éprouvent par l'action des forces chimiques et sur les *conditions d'équilibre* de ces forces. En conséquence, les deux derniers livres seront consacrés à l'*étude de l'affinité chimique*, et en raison de la double nature des réactions chimiques qui modifient les propriétés matérielles, d'une part, et les propriétés énergétiques, d'autre part, nous nous occuperons des *transformations de la matière* dans le troisième livre et des *transformations de l'énergie* dans la quatrième.

LIVRE I

Les propriétés générales de la matière.

CHAPITRE PREMIER

L'ÉTAT GAZEUX

Propriétés générales des gaz. — La matière à l'état gazeux possède la propriété d'occuper la totalité de l'espace qui lui est offert, avec une densité constante en tous ses points, si elle est soustraite à l'action de forces extérieures, telles que la pesanteur, par exemple. Les molécules gazeuses se déplacent facilement les unes par rapport aux autres, et cette faiblesse du frottement intérieur fait qu'on peut sans dépense appréciable de travail donner telle forme qu'on voudra à une masse gazeuse dont le volume est maintenu constant ; c'est le vase seul dans lequel est renfermée une masse gazeuse qui, par sa forme et sa capacité, détermine la forme et la densité du gaz qui y est contenu.

Mais un changement de volume et par suite de densité d'une masse gazeuse exige un certain travail. Comme les gaz tendent à occuper un volume de plus en plus grand et exercent une pression sur les parois des vases qui les renferment, il faut pour diminuer leur volume dépenser un travail extérieur, tandis que leur dilatation produira un travail extérieur.

Au point de vue de leur action réciproque, les gaz sont remarquables par leur pénétrabilité mutuelle illimitée : les gaz les plus différents peuvent se mélanger en toutes proportions sans qu'il y ait à dépenser aucun travail extérieur ; au contraire ce mélange se fait de lui-même et serait même capable, par une utilisation appropriée, de fournir du travail extérieur.

Ce qui est caractéristique, au moins dans les conditions ordinaires des expériences, c'est la faible densité de la matière à l'état

gazeux ; ainsi 1 cmc d'air, sous la pression atmosphérique et à la température de 0°, ne pèse que 0,001293 du poids d'un cmc. d'eau. Ceci n'est pas cependant un caractère essentiel de l'état gazeux, car on peut (moyennant certaines conditions) par l'élévation de la pression extérieure donner à un gaz telle densité qu'on voudra. De la grande raréfaction de la matière, que nous trouvons chez tous les gaz qui ne sont pas trop comprimés, résulte une simplicité remarquable des lois qui régissent les propriétés physiques et chimiques des gaz, lois qui d'ailleurs furent d'une importance fondamentale pour le développement de nos idées sur la matière et l'énergie et pour l'intelligence des phénomènes chimiques. Comme nous ferons continuellement usage des lois des gaz, nous allons les exposer sous la forme qui conviendra le mieux aux applications que nous aurons à en faire ; plus loin nous examinerons les modifications qu'éprouvent ces lois lorsque les gaz sont comprimés jusqu'à une forte densité.

Les lois des gaz. — 1. *La pression p et le volume v d'une masse de gaz à température constante sont en raison inverse l'un de l'autre, c'est-à-dire $p v = \text{const.}$ (loi de Boyle-Mariotte). Introduisons dans un volume d'un litre successivement 1, 2, 3, ... n gr. d'oxygène, nous obtenons des pressions qui sont 1, 2, 3, ... n fois plus fortes ; chaque gramme d'oxygène exerce donc sur le vase enveloppe la même pression que s'il était seul. Nous pouvons encore exprimer ce résultat en disant que la pression d'un gaz est proportionnelle à sa concentration, la température restant constante.*

2. *Par une élévation déterminée de la température, la pression d'une masse gazeuse maintenue à volume constant (ou bien le volume si la pression reste constante) croît d'une quantité qui est indépendante de la nature du gaz et de sa température initiale ; pour une élévation de température de 1° C, l'accroissement de la pression est $\frac{1}{273}$ ($= 0,003663$) de la pression qu'exercerait ce gaz à 0° dans le même volume. Par conséquent, en désignant par p_0 et v_0 la pression et le volume à 0°, la pression à la température t° et sous le même volume v_0 sera*

$$P = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = p_0 (1 + 0,003663 t) ;$$

le volume sous la pression p_0 sera, à t° ,

$$V = v_0 (1 + 0,003663 t)$$

(loi de Gay-Lussac).

Si pendant l'échauffement du gaz on laisse varier le volume et la pression, qui à t^0 deviennent p et v , on a d'après 1,

$$p = P \frac{v_0}{v} \text{ et } v = V \frac{p_0}{p}.$$

Au moyen de ces équations éliminons P et V des deux équations précédentes, nous obtenons avec l'une et l'autre

$$pv = p_0 v_0 (1 + 0,003663 t),$$

ou bien, en comptant la température à partir de -273^0 cent.,

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T.$$

3. Lorsque plusieurs gaz se combinent, les volumes des gaz composants (mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression) sont égaux ou dans des rapports rationnels très simples, et si la combinaison est gazeuse, son volume est aussi en rapport simple avec les volumes des gaz composants (loi de Gay-Lussac).

4. La pression exercée par un mélange gazeux sur les parois du vase qui le contient est égale à la somme des pressions exercées par les gaz particuliers, si chacun était seul à occuper le volume total (loi de Dalton).

Ces lois sont l'expression de l'expérience directe ; quant à leur validité, il est à remarquer qu'elles ne sont pas absolument rigoureuses ; on observe des écarts, le plus souvent très faibles, il est vrai, mais qui deviennent d'autant plus considérables que la pression est plus forte et la température plus basse. D'autre part, elles ne sont pas exemptes de plus graves exceptions, car il est des gaz (p. ex., le peroxyde d'azote, la vapeur d'iode à haute température, etc.) qui ne se compriment pas proportionnellement à la pression extérieure et ne se dilatent pas proportionnellement à la température absolue. Mais il a été prouvé, et nous le verrons dans l'étude des lois de la dissociation, que dans ces cas une réaction chimique accompagne les variations de volume ou de température, et que si dans le calcul on tient compte de ce fait, les lois des gaz conservent leur validité (à de petites inexactitudes près).

Hypothèse d'Avogadro. — Pour expliquer que les combinaisons des gaz se font toujours dans des rapports volumétriques simples, Avogadro, en 1811, a proposé une hypothèse qui, après avoir été longtemps combattue, est devenue l'une des bases les plus importantes de la physique moléculaire et de toutes les études chimi-

ques. *Selon cette hypothèse, tous les gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules dans l'unité de volume.* Ainsi les densités de tous les gaz mesurées dans les mêmes conditions extérieures sont proportionnelles aux poids moléculaires.

Sans doute, cette hypothèse ne peut pas plus se démontrer que l'hypothèse moléculaire, mais elle paraît très plausible *a priori*, car elle nous fournit l'explication la plus simple de la troisième loi. Les nombreux succès obtenus dans son application témoignent en sa faveur ; le poids moléculaire déterminé par des méthodes de caractère purement chimique concorde souvent d'une façon surprenante avec celui que l'on calcule d'après la densité gazeuse. La théorie cinétique des gaz, comme nous l'expliquerons plus loin, conduit encore à cette hypothèse par une voie tout à fait indépendante. L'utilité de l'hypothèse d'Avogadro est encore mise en lumière par ce fait qu'on a pu l'étendre aux substances qui se trouvent en solutions diluées, ainsi que nous le verrons dans la théorie des solutions, et que là encore elle s'est montrée d'une applicabilité inespérée. Enfin une dernière raison concluante, c'est qu'on a pu s'en servir avec succès dans des cas qui semblaient d'abord opposer les plus sérieuses exceptions, par exemple, dans les densités gazeuses anormales, ce que nous expliquerons dans l'étude de la dissociation des gaz (Livre II, chap. 6).

Avec le secours de la loi d'AVOGADRO, nous pouvons embrasser les lois des gaz dans la formule suivante (1). Considérons la molécule-gramme de divers gaz (c'est-à-dire le poids moléculaire exprimé en grammes, p. ex. 2 gr. de H², 32 gr. de O², 18 gr. de H²O, etc.), nous avons pour chaque masse gazeuse entre p , v et la température T comptée à partir de -273° , la relation simple

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T = RT ;$$

ici le facteur R ne dépend que des unités de mesures choisies, il est indépendant de la composition chimique du gaz considéré.

D'après les mesures sur la densité des différents gaz, la pression exercée à 0° sur les parois du vase par une molécule-gramme, ou comme on dit plus brièvement, par un *mol* d'un gaz quelconque occupant un volume d'un litre, serait de 22,412 atmosphères, c'est-à-dire une pression de $760 \times 22,412$ mm. de mercure, mesurée à 0°, au niveau de la mer et à la latitude de 45°. Évaluons comme

(1) D'après GULDBERG (1867); voir Ostwald's Klassiker, n° 439, p. 6, et HORSTMANN, Berl. Ber. 14, 1245 (1881).

d'habitude le volume en litres et la pression en atmosphères, nous avons

$$pv = \frac{22,412 T}{273} = 0,08207 T.$$

Le facteur numérique contenu dans cette formule, qui est employée très fréquemment dans des calculs d'espèces les plus variées, mérite d'être déterminé avec une grande précision (voir plus loin) ; pour le moment nous prendrons le nombre rond **0,0821**.

Pour calculer les constantes des gaz on se servira des observations suivantes. D'après les mesures de REGNAULT, JOLLY, LEDUC et RAYLEIGH, les densités des gaz mesurées à 0°, sous la pression de 760 mm. au niveau de la mer et à la latitude de 43°, ont les valeurs indiquées dans le tableau suivant (1) :

Gaz	M	Densité	p_0
Hydrogène	2,016	0,00008988	22,43
Oxygène	32,00	0,0014291	22,39
Azote	28,02	0,0012507	22,40
Oxyde azotique	30,01	0,00134265	22,35
Oxyde de carbone	28,00	0,0012507	22,44
Oxyde azoteux	44,02	0,0019706	22,34
Gaz des marais	16,04	0,00071464	22,44
Ammoniaque	17,07	0,0007621	22,39

Naturellement on ne pourra employer pour calculer R que les gaz qui obéissent aux lois précédentes et possèdent surtout un coefficient de dilatation normal.

Preons le produit de la densité par 1000, c'est-à-dire la quantité de gaz contenue dans un litre, et divisons-le par la valeur M correspondante du poids moléculaire, calculée d'après les nombres du tableau p. 40, nous obtenons les valeurs désignées par p_0 , c'est-à-dire la pression d'une molécule-gramme de gaz contenue dans un volume de 1 litre à 0°, pression exprimée en atmosphères. Comme l'accélération de la pesanteur à la latitude de 45° est 980,6, et que la densité du mercure à 0° est 13,596, l'unité de pression ici employée vaut

$$76 \times 980,6 \times 13,596 = 1\ 013\ 250 \text{ unités absolues.}$$

Les densités des trois premiers gaz ont été trouvées avec une concordance excellente par un certain nombre d'observateurs (2) (REGNAULT, JOLLY, LEDUC, RAYLEIGH, MORLEY, etc.) ; les autres sont dues à REGNAULT. La moyenne des trois premières valeurs de p_0 est 22,41 ; celle des autres est 22,40. Nous prendrons le nombre 22,412. De même par l'examen de tous les résultats de mesure dans

(1) Au sujet des corrections apportées aux résultats obtenus, voir LANDOLT et BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 3 Aufl., p. 17 ; Tab. 5 et suiv.

(2) Voir LORD RAYLEIGH, *Chem. News*, 67, 183, 198, 214 (1893).

(3) D. BERTHELOT, *Ztschr. f. Elektrochem.* 10, 621 (1904) ; comp. aussi Livre II, chap. 3, paragr. « Calculs des poids atomiques ».

ce domaine, on obtient avec D. BERTHELOT pour l'origine des températures absolues la valeur la plus probable — 273°09 de l'échelle centigrade.

La densité de l'azote atmosphérique, c'est-à-dire de l'azote mélangé d'argon, est 0,0012574, d'où l'on calculerait $p_0 = 22,29$. Avec plus de confiance en l'exactitude des lois des gaz, on aurait pu, du grand écart de ce nombre avec la moyenne 22,41, déduire la présence de quelque impureté dans l'azote atmosphérique et arriver ainsi à la découverte de l'argon.

Si n molécules-gramme de différents gaz occupent un volume V à la température T , on a, d'après la loi de Dalton,

$$PV = n RT,$$

La température comptée à partir de — 273°09, ou en nombre rond, de — 273°, se nomme la *température absolue*. Si l'on admet la validité de l'équation des gaz jusqu'aux faibles valeurs de T (que ce soit vrai ou non, cela n'a pas d'importance pour les applications pratiques de l'équation des gaz), on arrive à ce résultat, qu'un gaz refroidi à — 273° n'exerce plus aucune pression sur les parois du vase; cette température est appelée le *zéro absolu*.

La théorie mécanique de la chaleur relie la formule précédente à nombre de phénomènes très variés, puisqu'on s'est servi des lois des gaz pour déterminer la proportion de chaleur transformable en travail extérieur (p. 25). Dans toutes les formules fournies par la thermodynamique, et où la *température absolue* joue presque toujours un rôle important, l'équation des gaz se trouve en réalité contenue implicitement. Il est à peine une loi naturelle empirique qui ait trouvé autant d'applications que celle qui est contenue dans l'équation des gaz.

Energie d'un gaz. — Si l'on met en communication deux vases contenant un même gaz mais à des pressions différentes, il y a simplement égalisation des pressions sans production de travail extérieur, et on observe qu'il n'y a ni chaleur produite ni chaleur absorbée (GAY-LUSSAC, JOULE, THOMSON); le même résultat s'obtient si l'on a fait le vide dans l'un des vases.

Dans le langage de la thermodynamique, on exprime ce résultat en disant : *l'énergie d'un gaz est indépendante de son volume*.

Si l'on met en communication deux vases contenant deux gaz différents, les deux gaz se diffusent l'un dans l'autre et finalement la composition du mélange est la même en tous les points. Dans ce phénomène du mélange de deux gaz on n'observe pas non plus de dégagement ni d'absorption de chaleur, en supposant naturellement qu'il ne se produit aucune action chimique; *l'énergie d'un mélange gazeux est donc égale à la somme des quantités d'énergie des constituants*.

Ces propositions sont d'une importance fondamentale pour la thermodynamique des gaz ; avec les lois précédentes elles caractérisent le gaz idéal, et comme celles-ci elles sont d'autant moins exactes que la température est plus basse et la pression plus élevée.

Chaleur spécifique des gaz. — L'expérience a montré que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'une masse donnée de gaz est différente si l'on chauffe le gaz sous *pression constante* ou à *volume constant*. Suivant les lois des gaz, par suite de l'élévation de la température, le volume augmente dans le premier cas de $\frac{1}{273}$ de la valeur qu'il a à 0°, et dans le second cas, c'est la pression qui augmente dans les mêmes proportions.

Il faut donc distinguer la chaleur spécifique d'un gaz à pression constante et à volume constant. Quant à la détermination expérimentale, la chaleur spécifique sous pression constante se mesure le plus simplement par un procédé qui dérive de la méthode des mélanges, et qui consiste à faire passer un courant de gaz chaud dans un serpentín plongé dans l'eau d'un calorimètre et à déterminer la quantité de chaleur cédée par le gaz pendant son refroidissement. C'est suivant cette méthode qu'ont opéré en premier lieu DELAROCHE et BÉRARD (1811), puis, avec des appareils de plus grandes dimensions, REGNAULT (1853) et E. WIEDEMANN, qui avait surtout en vue l'influence de la température sur la chaleur spécifique ; plus récemment LUSSANA a étudié l'influence de la pression (1). Des recherches plus complètes sont actuellement en cours d'exécution (HOLBORN) à l'Institut impérial physico-technique (*physikalisch-technische Reichsanstalt*).

Pour la mesure directe de la chaleur spécifique d'un gaz à volume constant, il faut enfermer le gaz dans un vase, le chauffer à une température mesurée, puis le refroidir en plongeant le tout dans un calorimètre. On ne peut guère espérer de cette façon une détermination exacte, parce que, pour obtenir la capacité calorifique du gaz, on doit de la capacité totale du système retrancher la capacité du vase, qui est beaucoup plus grande que celle de la masse gazeuse (2). A l'aide de la thermodynamique nous établirons une formule simple qui nous donnera le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, et de plus nous serons amenés à des méthodes expérimentales permettant de déterminer ce rapport.

(1) LUSSANA, Nuov. Cim. (3), **36**, 5, 70, 130 (1894).

(2) Cependant JOLY a montré (Proc. Roy. Soc. London, **55**, 390, 1894) qu'on peut surmonter cette difficulté avec des gaz qui ne sont pas trop raréfiés.

Au lieu de calculer sur la chaleur spécifique elle-même (capacité calorifique d'un gramme), nous considérerons de préférence la capacité calorifique d'un mol, ce qu'on appelle la *chaleur moléculaire*. Si l'on représente par c_p et c_v les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant d'un gaz dont le poids moléculaire est M, les chaleurs moléculaires correspondantes sont

$$C_p = Mc_p \quad \text{et} \quad C_v = Mc_v,$$

et entre ces deux chaleurs subsiste, comme nous l'expliquerons plus loin, la relation

$$C_p - C_v = 1,985 \text{ cal.}$$

Chaleur spécifique des gaz à très haute température. — Dans ces derniers temps divers chercheurs ont réussi à déterminer avec assez de précision la chaleur spécifique des gaz à de très hautes températures. MALLARD et LE CHATELIER (1) faisaient détoner un mélange explosif gazeux dans un cylindre de fer clos et mesuraient la pression maximum développée ; cette mesure s'effectuait au moyen d'un manomètre de BOURDON dont les indications s'inscrivaient sur un cylindre tournant avec une vitesse uniforme ; plus tard les deux expérimentateurs ont employé le manomètre à écrasement (*crusher*) construit par SARRAU et VIEILLE (2), avec lequel la pression est mesurée par la déformation permanente éprouvée par un petit cylindre massif de cuivre placé entre une enclume fixe et la tête d'un piston sur lequel s'exerce la pression à déterminer ; ici encore la marche du développement de la pression s'inscrivait sur un cylindre tournant. De la pression maximum de l'explosion ainsi mesurée, on déduit la température maximum à laquelle les gaz ont été portés, et comme on sait par les données thermo-chimiques la quantité de chaleur dégagée dans l'explosion, on obtient par là-même la capacité calorifique du mélange gazeux. A cause de la chaleur communiquée aux parois du vase, chaleur qui est d'ailleurs assez faible en raison de la très courte durée de l'explosion, il faut faire une correction dont la valeur peut être ou bien calculée d'après la vitesse de refroidissement indiquée par la chute de la pression après l'explosion, ou bien déterminée expérimentalement avec assez de certitude par l'emploi de plusieurs récipients d'inégales grandeurs.

De ce fait que la pression maxima produite par l'explosion d'un mélange gazeux (p. ex. du gaz tonnant) éprouve le même abaisse-

(1) C. R. 93, 962, 1014, 1076 (1881) ; en détail dans les « Recherches expérimentales etc. » Paris, Dunod (1883) et Ann. des Mines, 1883.

(2) C. R. 95, 26 (1882).

ment par addition au mélange explosif de volumes égaux de gaz différents, azote, oxygène, hydrogène, oxyde de carbone, il résulte qu'*aux températures maxima de l'explosion, donc jusque vers 2700°, ces gaz possèdent la même chaleur moléculaire.* Nous admettons que jusqu'à ces hautes températures ces gaz ont le même coefficient de dilatation, ce dont on ne peut guère douter après les mesures de V. MEYER et LANGER (1).

Ces résultats furent confirmés dans ce qu'ils ont d'essentiel et étendus sur certains points par VIEILLE (2), puis par BERTHELOT et VIEILLE (3). Après qu'il fut établi que l'azote et l'oxyde de carbone ont la même chaleur moléculaire, on put déterminer les chaleurs spécifiques de ces gaz au moyen de la chaleur dégagée et de la pression maximum observée dans l'explosion d'un mélange de cyanogène et d'oxygène, qui produit de l'oxyde de carbone et de l'azote,



Par d'autres expériences dans lesquelles on prenait un excès d'azote, on a pu finalement établir pour la chaleur moléculaire à volume constant de N^2 , H^2 , O^2 et CO , une formule linéaire qui a été considérée comme valable jusqu'à 4500°. D'après cette formule *la chaleur moléculaire des gaz permanents augmenterait sensiblement avec la température.*

Plus tard MALLARD et LE CHATELIER (4) ont utilisé pour le calcul de la chaleur spécifique des gaz les pressions maxima observées par SARRAU et VIEILLE dans l'explosion de diverses substances explosives, et ils ont aussi constaté comme résultat que la chaleur moléculaire des gaz permanents croît fortement aux hautes températures.

Enfin A. LANGEN (5) a repris avec des appareils de grandes dimensions la détermination des pressions maxima dans l'explosion des mélanges gazeux ; la marche de la pression était inscrite graphiquement par un stylet relié au piston. Laisant de côté les mesures, toujours un peu moins sûres, des températures maxima d'explosion notablement supérieures à 2000°, il a trouvé un accroissement de la chaleur spécifique plus faible que celui donné par les

(1) Pyrometr. Unters., Braunschweig 1885.

(2) C. R. 96, 1358 (1883).

(3) C. R. 98, 545, 601, 670, 852 (1884).

(4) Wied. Beibl. 14, 364 (1890).

(5) Voir particulièrement E. MEYER, Forschungsarbeiten, publié par la Soc. des Ingén. allemands. fasc. 8 (1903) ; remarquer spécialement l'aperçu historique très complet contenu dans cette monographie.

observateurs précédents ; il indique pour la chaleur spécifique moyenne à volume constant :

Acide carbonique	6,7 + 0,0026 <i>t</i>
Vapeur d'eau	5,9 + 0,00215 <i>t</i>
Gaz diatomiques	4,8 + 0,0006 <i>t</i> .

Toutefois, parmi ces derniers, les gaz à poids moléculaires élevés (les halogènes) font exception ; ainsi MATHIAS PIER (1) a trouvé par la méthode de l'explosion, pour la chaleur moléculaire moyenne du

Chlore	5,71 + 0,0005 <i>t</i> .
------------------	--------------------------

Par la méthode des mélanges, HOLBORN (2) trouve pour les chaleurs moléculaires moyennes à pression constante, entre 0° e 1400°,

Acide carbonique	8,84 + 0,00326 <i>t</i> — 0,00000079 <i>t</i> ²
Vapeur d'eau (entre 100° et 1400°)	8,45 — 0,000302 <i>t</i> + 0,00000079 <i>t</i> ²
Gaz permanents, diatomiques.	6,59 + 0,0005 <i>t</i> .

Retranchons de ces valeurs 1,985, nous obtenons les chaleurs moléculaires à volume constant ; la comparaison avec les nombres de LANGEN indique une cause d'erreurs dans les expériences par la méthode des explosions. Comme nous le verrons dans le livre IV, chapitre 4, il se produit dans les mélanges gazeux en explosion des ondes de compression extrêmement fortes et des mouvements violents des masses matérielles ; si l'énergie de ces mouvements, ce qui est à supposer, n'est pas négligeable, on doit obtenir dans la méthode de l'explosion des pressions maxima trop faibles, donc des températures trop basses et des chaleurs spécifiques trop fortes.

LE CHATELIER (Ztschr. f. physik. Chem. 1, 456. 1887) a donné pour l'accroissement de la chaleur moléculaire à pression constante des gaz polyatomiques l'expression

$$C_p = 6,5 + a T ;$$

le coefficient *a* est d'autant plus grand que la molécule est plus complexe. Mais en présence des observations plus récentes cette formule ne peut se maintenir ; on ne peut plus admettre que les chaleurs moléculaires de tous les gaz convergent vers la valeur 6,5 au zéro absolu de la température. L'auteur (Gött. Nachr., Heft 4, 1906, p. 12) a proposé l'expression.

$$C_p = 3,5 + n. 1,5 + a T ;$$

n représente le nombre des atomes de la molécule du gaz. Cette formule paraît s'accorder d'une façon satisfaisante avec les mesures effectuées jusqu'ici ; de

(1) Ztschr. f. physik. Chem. 62, 385, 1908.

(2) HOLBORN et HENNING, Drudes Ann. 23, 809 (1907).

plus elle rend compte de ce fait que pour les gaz monoatomiques, pour lequel on doit faire $\alpha = 0$, C_p prend la valeur 5,0, ainsi que l'exige la théorie cinétique (Livre II, chap. 2).

Thermodynamique des gaz ; premier principe. — Ayant pris connaissance dans les paragraphes précédents des faits d'expérience les plus importants que nous a signalés l'étude expérimentale des gaz, nous allons maintenant examiner ces corps du point de vue thermodynamique et essayer ainsi d'étendre et d'approfondir les notions que nous en possédons. Disons d'abord que les résultats que nous en tirerons ne le cèdent nullement en certitude aux faits d'expériences sur lesquels nous nous basons.

La loi de la conservation de l'énergie (p. 9) exige que la variation d'énergie totale qu'un système éprouve par un changement quelconque soit indépendante de la voie par laquelle il passe d'un état à un autre. Considérons donc un mol d'un gaz quelconque enfermé dans un vase de volume v qui peut être mis en communication avec un autre vase de volume v' , et imaginons que le système puisse être amené d'un même état initial à un même état final par les deux voies suivantes. La première fois, le mol, qui occupe le volume v , est échauffé de 1° et ensuite on établit la communication entre les deux vases ; la seconde fois, on établit d'abord la communication et le mol, qui occupe alors le volume $v + v'$, est échauffé de 1° . Dans les deux cas, l'écoulement du gaz du ballon plein au ballon vide n'est accompagné d'aucune variation d'énergie, d'aucun travail extérieur ni d'aucun dégagement de chaleur, parce que l'énergie d'un gaz est indépendante de son volume (p. 50), et dans les deux cas la variation d'énergie est simplement due à la chaleur que nous avons dû fournir pour élever la température de 1° . Mais dans les deux cas cette quantité de chaleur est égale à la chaleur moléculaire du gaz à volume constant, et la seule différence c'est que lors de la variation de la température le mol occupait la première fois le volume v et la seconde fois le volume $v + v'$. Ces deux quantités de chaleur doivent être égales, c'est-à-dire que *la chaleur moléculaire (et naturellement aussi la chaleur spécifique) à volume constant d'un gaz idéal est indépendante du volume sous lequel se fait l'échauffement.*

Lorsqu'un mol d'un gaz idéal est amené d'un volume v à un volume $v' + v$ en mettant un ballon de volume v contenant le gaz en communication avec un ballon de volume v' où l'on a fait le vide, il n'y a pas de variation de l'énergie totale ; mais comme dans tout phénomène qui se produit de lui-même il y a diminution de l'énergie libre, on pourrait s'en servir pour produire du travail. Il s'agit

donc maintenant de trouver un mécanisme au moyen duquel on puisse obtenir le maximum de travail indiqué par l'application du second principe.

Dans le cas actuel un tel mécanisme sera très simple : un cylindre dont la base est fixe et dans lequel peut se déplacer un piston fermant hermétiquement satisfait à nos exigences. Si nous soulevons le piston, le gaz renfermé dans le cylindre produit du travail puisque sa pression pousse le piston vers l'extérieur ; si nous l'abaïssons, nous devons vaincre la pression du gaz. Si l'appareil permet une assez grande expansion, nous pouvons amener la masse de gaz à un volume quelconque et obtenir avec ce dispositif le maximum de travail qu'elle est susceptible de fournir par sa dilatation ; nous reconnaitrons aussi que dans la compression nous devons dépenser un travail égal à celui qui a été produit dans la dilatation correspondante, et que le mécanisme décrit est *réversible*.

Lorsqu'un gaz se détend sans produire de travail extérieur, on n'observe aucun effet thermique ; mais si l'on utilise, par exemple au moyen du dispositif décrit, la force expansive du gaz pour produire un travail extérieur, le gaz doit perdre une quantité équivalente d'énergie ; si, au contraire, on comprime le gaz, l'énergie doit augmenter d'une quantité équivalente au travail de compression. Ainsi par application à un gaz idéal du principe de la conservation de l'énergie, nous trouvons que *dans la dilatation d'un gaz avec production d'un travail extérieur, une quantité de chaleur équivalente à ce travail est absorbée, et dans la compression une quantité de chaleur égale au travail dépensé se trouve dégagée.*

Supposons maintenant que par un apport de chaleur nous échauffons de 1° un mol de gaz enfermé dans le cylindre décrit ; en général la pression exercée et le volume occupé par le gaz pourront varier en même temps que la température ; selon la façon dont nous laisserons varier ces grandeurs, la quantité de chaleur nécessaire pour une élévation de température donnée sera différente ; c'est ce qui est démontré par l'expérience, aussi bien que par l'application du principe de la conservation de l'énergie. Le plus simple est d'examiner les deux cas limites suivants : 1° nous donnons à un mol la quantité de chaleur C_p nécessaire pour élever sa température de 1° en maintenant la pression constante ; 2° nous donnons à un mol la quantité de chaleur C_v pour élever sa température de 1° en maintenant le volume constant. Ces quantités de chaleur C_p et C_v sont les *chaleurs moléculaires à pression constante et à volume constant* ; en les divisant par le poids moléculaire du

gaz considéré, on a *les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.*

Pour obtenir une relation entre ces deux chaleurs spécifiques, échauffons de 1° un mol de gaz occupant, je suppose, un volume v et maintenons la pression constante ; il faudra pour cela fournir C_p cal. Comme le gaz se dilate et déplace la pression constante p à laquelle il est soumis, il produit un travail extérieur égal au produit de la pression par l'augmentation de volume ; la première étant p et la seconde $\frac{v}{T}$, le travail est $\frac{pv}{T}$. Chauffons maintenant le gaz à volume constant ; comme il n'y a pas de travail extérieur produit, il suffit d'une dépense de C_v cal. D'après la loi de la conservation de l'énergie, on a donc

$$C_p - \frac{pv}{T} = C_v,$$

ou bien, en tenant compte de l'équation des gaz (p. 48)

$$pv = RT,$$

nous obtenons

$$C_p - R = C_v.$$

On exprime les chaleurs moléculaires en calories, nous devons donc mesurer R avec la même unité. Si maintenant nous exprimons p en atmosphères et v en litres,

$$pv = 0,0821 T, \text{ donc } R = 0,0821 \frac{\text{litres atmosphère}}{\text{degré centigr.}}.$$

Le premier membre, qui est le produit d'une pression par un volume, est une énergie, que nous pouvons exprimer en litres-atmosphère (p. 15). Pour transformer en calories, rappelons-nous que

$$1 \text{ litre-atmosphère} = 24,19 \text{ cal.},$$

et nous avons

$$pv = 0,0821 \times 24,19 T = 1,985 T ;$$

par conséquent

$$R = 1,985 \frac{\text{cal.}}{\text{degré centigr.}}.$$

La différence des deux chaleurs moléculaires est donc

$$C_p - C_v = 1,985 \frac{\text{cal.}}{\text{degré centigr.}}$$

et la différence des chaleurs spécifiques est

$$c_p - c_v = \frac{1,985}{M}.$$

Pour la transformation de litres-atmosphère en calories on a

besoin de connaître la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur ; inversement, de la différence des deux chaleurs spécifiques des gaz, on peut déduire la valeur de l'équivalent mécanique ; c'est la méthode proposée par Meyer en 1842.

Nous obtenons encore la relation entre C_p et C_v par le moyen de l'équation

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T}$$

de la p. 14 ; si nous la rapportons à un mol d'un gaz idéal et observons qu'ici

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0, \quad v = \frac{RT}{p}, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p},$$

nous trouvons encore

$$C_p - C_v = R.$$

Rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz. — L'application du premier principe à un gaz idéal nous a en outre conduit à deux méthodes expérimentales très importantes qui nous fournissent une détermination relativement précise du rapport

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}.$$

1. Méthode de CLÉMENT et DESORMES. — Dans un grand ballon est renfermé le gaz à une pression P_1 un peu supérieure à la pression atmosphérique P ; on ouvre le ballon pendant un instant très court pour que la pression intérieure descende à la valeur de la pression atmosphérique et on referme aussi vite que possible. Par suite de la dilatation qu'il a éprouvée, le gaz s'est refroidi ; il va absorber de la chaleur extérieure et la pression intérieure va remonter à une valeur P_2 supérieure à la pression atmosphérique.

Appliquons la formule au cas où P_1 et, à plus forte raison, P_2 sont très voisins de P ; posons

$$P_1 = P + p_1, \quad P_2 = P + p_2;$$

p_1 et p_2 sont très petits par rapport à P , ce qu'on réalise dans l'exécution pratique de l'expérience.

Si V exprime le volume du ballon, il s'échappe quand on ouvre celui-ci une quantité de gaz qui sous la pression atmosphérique P occuperait le volume $V \times \frac{p_1 - p_2}{P}$, ce qui produit à l'encontre de la pression atmosphérique un travail $V (p_1 - p_2)$. A ce travail correspondait le refroidissement du gaz lors de l'ouverture du ballon ; en admettant que pendant la sortie la chaleur extérieure communiquée au gaz soit infiniment petite, autrement dit, en supposant la dilatation *adiabatique*, le refroidissement t éprouvé

par le gaz à la température T de l'expérience se calcule par la relation

$$\frac{t}{T} = \frac{p_2}{P},$$

parce que, par suite du réchauffement de $T - t$ à T par l'afflux de la chaleur extérieure après la fermeture du ballon, la pression du gaz s'est élevée de P à $P + p_2$. Cet échauffement a eu lieu à volume constant; comme dans le ballon il y avait $n = \frac{PV}{RT}$ molécules-gramme (p. 50), l'apport de chaleur a été

$$t \frac{PV}{RT} C_v = \frac{p_2 V}{R} C_v \text{ cal.},$$

et doit être égal au travail produit par le gaz, en mesurant ce travail en unités thermiques, d'où

$$p_1 - p_2 = \frac{p_2}{R} C_v.$$

Cette équation peut servir à la détermination expérimentale de C_v ; multiplions-la par l'équation déjà obtenue (p. 57)

$$C_p - C_v = R,$$

il vient

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

Par suite de cette circonstance inévitable que pendant la sortie le gaz qui se refroidit emprunte de la chaleur, le refroidissement t et par conséquent la valeur observée p_2 sont trop faibles; il en est donc de même du rapport k obtenu; toutefois on réduit cette cause d'erreur à son minimum en prenant un ballon assez grand et opérant avec des différences de pression aussi faibles que possible.

Par des procédés qui ne sont que de légères modifications de celui de CLÉMENT et DESORMES, on a trouvé pour l'air sec les valeurs suivantes de k :

ROENTGEN (1870), $k = 1,4033$; LUMMER et PRINGSHEIM (1894), $k = 1,4015$; MANEUVRIER et FOURNIER (1896), $k = 1,395$.

2. Détermination par la vitesse du son (DULONG; KUNDT). — D'après une formule trouvée par LAPLACE, la vitesse du son dans un gaz est donnée par l'expression

$$u = \sqrt{\frac{p}{d}} k,$$

où d représente la masse spécifique du gaz. Le rapport des vitesses du son u_1 et u_2 dans deux gaz différents, dont les densités d_1 et d_2 ont été mesurées dans les mêmes conditions de pression est donc

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}},$$

ou bien, puisque les densités des gaz à la même température sont proportionnelles à leurs poids moléculaires (1),

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 M_2}{k_2 M_1}}.$$

Le rapport des vitesses du son dans deux gaz peut être mesuré d'une façon assez précise par la méthode de KUNDT (2). Si l'on frotte avec un lambeau de drap légèrement humide la tige de verre G (fig. 2) maintenue en son milieu, de façon à lui faire

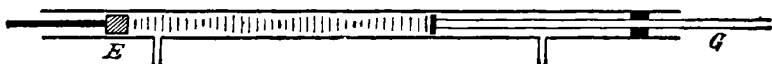


Fig. 2.

rendre le son correspondant à sa vibration longitudinale, l'air contenu dans le tube de verre va former des ondes stationnaires qui sont rendues visibles par un peu d'une poudre fine qu'on a introduite dans le tube (râpures de liège, silice, etc.) et dont on peut alors mesurer la longueur. En déplaçant convenablement le bouchon E qui ferme l'autre extrémité du tube, on trouve facilement le point où il faut l'arrêter pour que les ondes stationnaires se dessinent avec le plus de netteté; la mesure des distances l de deux nœuds consécutifs fournit une grandeur qui est proportionnelle à la vitesse du son dans le gaz contenu dans le tube.

Le rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz quelconque, de poids moléculaire M , s'obtient donc du même rapport déterminé pour l'air atmosphérique (1,400) par la formule

$$k = 1,400 \frac{M l_1^2}{29,0 l_2^2},$$

où l_1 et l_2 sont les distances de deux nœuds consécutifs dans le gaz et dans l'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression; au lieu du rapport $\frac{M}{29,0}$, on peut mettre la densité du gaz par rapport à l'air.

Nous reviendrons plus tard sur les résultats fournis par cette méthode.

Thermodynamique des gaz; second principe. — L'application du second principe à ce cas ne nous apprendra réellement rien de

(1) Comme la densité et la pression sont proportionnelles, la vitesse du son est indépendante de la pression; dans la formule précédente, on ne suppose donc que l'égalité de la température.

(2) Pogg. Ann. **127**, 497 (1866); **135**, 337 et 527 (1868).

neuf, puisque c'est des variations d'un gaz idéal par la température et par la pression que nous avons déduit le côté quantitatif du second principe, après avoir d'abord établi que les expériences faites sur un système spécial peuvent sans plus être généralisées. Cependant il est intéressant de suivre la voie inverse et de nous pénétrer de ce que peut donner l'équation générale

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Examinons l'écoulement d'un gaz d'un récipient qui en est rempli vers un récipient où l'on a fait le vide, le volume d'un mol (moléc. gr.) passant de v_1 à v_2 ; la variation de l'énergie totale est nulle (p. 50),

$$U = 0 ;$$

la valeur du travail maximum extérieur A que le phénomène pourrait fournir, dont la connaissance nous est nécessaire pour divers objets peut facilement s'obtenir; d'après les considérations développées p. 55, elle est égale au travail à dépenser pour la compression d'un mol de v_2 à v_1 , à température constante.

Réduisons de dv le volume v d'un gaz à la pression p ; le travail à fournir pour cela sera $p dv$; ramenons le volume v_2 d'un mol d'un gaz quelconque à un volume v_1 , nous dépenserons par conséquent le travail $\int_{v_1}^{v_2} p dv$. En observant que

$$pv = RT,$$

il vient

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1},$$

Lg représentant les logarithmes naturels. La pression du gaz étant p_1 et p_2 pour les volumes v_1 et v_2 , respectivement, d'après la loi de Mariotte

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

et l'expression du travail est aussi

$$A = RT \text{ Lg } \frac{p_1}{p_2}.$$

Le maximum de travail extérieur que l'on peut obtenir par l'accroissement de v_1 à v_2 du volume d'un mol d'un gaz idéal, ou bien en d'autres termes, la diminution de l'énergie libre liée à ce phénomène

1° ne dépend que du rapport des volumes initial et final (ou des pressions) et nullement des valeurs absolues de ces grandeurs ;

2° est proportionnelle à la température absolue ;

3° est le même pour les divers gaz.

Pour la compression de n molécules il faut évidemment un travail n fois plus grand. Prenons comme unité de travail celui qui correspond à une augmentation de volume d'un litre lorsque la pression est celle d'une atmosphère, nous aurons d'après ce qui précède (p. 48)

$$A = 0,0821 T \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1} = 0,0821 T \text{ Lg } \frac{p_1}{p_2} \text{ litres-atmosphère.}$$

Choisissons maintenant, comme on le fait souvent, pour unité le travail dépensé à l'encontre de la pesanteur pour soulever la masse du gramme de 1 cm. ; observons que la pression d'une atmosphère, c'est-à-dire d'une colonne de mercure de 76 cm. de hauteur, est par décimètre carré.

$$100 \times 76 \times 13,596 = 103\ 330 \text{ grammes-poids,}$$

et que le travail de cette pression qui réduit d'un litre le volume d'une masse gazeuse est celui de la même force qui déplace son point d'application de 10 centimètres, alors A prendra la valeur

$$A = 84\ 800 T \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1} \text{ grammes-centimètre.}$$

Enfin pour obtenir la valeur de A en notre unité usuelle d'énergie, la calorie, nous devons diviser cette expression par la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur :

$$A = \frac{84\ 800}{42\ 720} T \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1} = 1,985 T \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1} \text{ cal.}$$

Remarquons maintenant que

$$U = 0, A = RT \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1}, \frac{dA}{dT} = R \text{ Lg } \frac{v_2}{v_1},$$

l'équation générale du second principe,

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

devient ici une identité.

Gaz à haute pression. — Quand on opère sur des gaz fortement comprimés, les lois que nous venons d'apprendre ne doivent être appliquées qu'avec prudence, et elles perdent même complètement leur validité pour de très fortes pressions, ou pour des densités relativement grandes. Une faible concentration, c'est-à-dire la matière gazeuse occupant un grand volume, telle est la condition première de la façon simple et régulière de se comporter du gaz idéal.

La compressibilité des gaz soumis à de fortes pressions a été étudiée par NATTERER, REGNAULT, CAILLETET, ANDREWS et principalement par AMAGAT dans ces derniers temps ; comme l'allure des gaz fortement comprimés a donné lieu à des recherches extrêmement importantes pour la théorie moléculaire, nous reviendrons sur ce sujet d'une manière plus explicite dans le livre II. Donnons seulement ici les résultats d'une série d'expériences effectuées par AMAGAT (1) sur l'azote à 22° :

<i>p</i> en atm.	<i>pv</i>	<i>p</i> en atm.	<i>pv</i>
1,00	1,0000	126,90	1,0015
27,29	0,9894	168,81	1,0255
46,50	0,9876	208,64	1,0520
62,03	0,9858	251,13	1,0815
73,00	0,9868	290,93	1,1218
80,58	0,9875	332,04	1,1625
90,98	0,9893	373,30	1,2070
109,17	0,9940	430,77	1,2606

La compressibilité est d'abord plus grande que ne l'indique la loi de MARIOTTE ; elle passe par un maximum, pour diminuer ensuite rapidement ; vers 124 atm. le produit *pv* reprend sa valeur normale, qu'il dépasse ensuite. Cette allure des gaz est générale.

L'étude thermodynamique des gaz très comprimés présente les complications correspondantes ; considérons de nouveau la dilatation d'un mol d'un gaz de *v*₁ à *v*₂ ; dans l'application de l'équation

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \tag{1}$$

il faut d'abord observer que U, le dégagement de chaleur dans la dilatation sans travail extérieur, n'est plus égal à zéro, mais doit avoir une certaine valeur non négligeable et (par analogie avec la chaleur de vaporisation) le plus souvent négative ; A est encore donné par l'intégrale

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \tag{2}$$

pour le calcul de laquelle on devra déterminer *p* expérimentalement en fonction de *v*. Enfin le premier principe fournit pour la variation de U avec la température (p. 41)

$$\frac{dU}{dT} = C_{v_1} - C_{v_2}, \tag{3}$$

expression où C_v désigne la chaleur moléculaire sous le volume *v*. La différen-

(1) Ann. de chim. et phys. (5), 19, 345 (1880).

tiation de (1) ou l'application directe de l'équation développée (p. 29) fournit

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}, \quad (4)$$

où $Q = A - U$ est la chaleur absorbée par dilatation isotherme avec production de travail. Nous pouvons encore mettre l'équation (3) sous la forme

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = - \frac{\partial C_v}{\partial v}, \quad (3a)$$

en faisant $v_2 - v_1$ très petit ; alors

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial (A - U)}{\partial v} = p - \frac{\partial U}{\partial v},$$

ou, en tenant compte de (4),

$$\frac{\partial U}{\partial v} = p - T \frac{\partial p}{\partial T}; \quad (5)$$

en différentiant par rapport à T , on a

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = - T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

et, en tenant compte de (3a),

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \quad (6)$$

Enfin, l'équation développée p. 11

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T},$$

avec l'équation (5) nous donne

$$C_p - C_v = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (7)$$

Bien qu'on n'ait fait jusqu'ici de ces équations que des applications particulières et isolées, il n'est pas douteux qu'elles puissent être d'une haute utilité pour la vérification et l'extension des recherches expérimentales faites sur les gaz comprimés. Il faut de plus observer que *ces équations sont valables pour la compression de corps solides ou liquides homogènes.*

CHAPITRE II

L'ÉTAT LIQUIDE

Propriétés générales des liquides. — Si par une augmentation de la pression extérieure on diminue le volume offert à une quantité déterminée d'un gaz unitaire, la pression exercée par le gaz sur les parois du vase enveloppe croît constamment à mesure que le volume diminue ; mais si l'on opère à une température suffisamment basse, il arrive tout à coup que pour une nouvelle diminution de volume la pression n'augmente plus, mais reste constante. En même temps on observe que la matière renfermée dans le vase, bien que possédant toujours en tous ses points la même composition, est partagée en deux portions qui diffèrent par diverses propriétés, densité, indice de réfraction, etc. ; de l'état gazeux la matière est passée partiellement à un état de *plus forte condensation*. Cependant la propriété de la matière de pouvoir exister en même temps sous deux formes différentes l'une en présence de l'autre est soumise à des conditions déterminées de température et de pression extérieure ; en effet, à chaque température correspond une pression unique appelée la « *pression de vapeur* » (ou *tension de vapeur, tension maximum*, etc.), sous laquelle le gaz et la forme condensée peuvent exister en présence l'un de l'autre, autrement dit, *se trouvent en équilibre*. Diminuons cette pression extérieure, toute la substance reprend l'état gazeux ; augmentons-la, tout passe à l'état d'agrégation condensé. Lorsque tout le gaz est condensé à pression constante, on retrouve par une nouvelle augmentation de la pression les phénomènes qualitatifs qu'on avait observés avant le commencement de la condensation ; à une diminution continue du volume correspond encore un accroissement continu de la pression ; seulement la diminution de volume relative pour un même accroissement de la pression est beaucoup plus faible qu'avant la condensation.

Dans l'expérience précédente, la matière peut, suivant la nature du gaz, se condenser sous deux formes différentes : supposons-la soustraite à l'action des forces extérieures, et en particulier à

l'action de la pesanteur, elle prend ou la forme sphérique, ou bien des formes limitées par des faces planes et appelées cristaux. Dans le premier cas, la substance est dite à l'état *liquide*, dans le second elle est à l'état *solide*. L'état liquide partage avec l'état gazeux une grande facilité de déplacement relatif des particules ; cependant le travail qu'il faut dépenser pour ce déplacement relatif, travail qui est mesuré par le *frottement intérieur* et qui est transformé en chaleur, est beaucoup plus grand pour l'état liquide que pour l'état gazeux. Mais il ne serait pas exact de considérer les liquides et les gaz comme dépourvus de toute tendance à prendre une forme déterminée et d'y voir une opposition absolue avec les solides ; au contraire, tout liquide abandonné à lui-même (suspendu, par exemple, dans un autre liquide de même densité, pour le soustraire à l'action de la pesanteur) prend sous l'influence de ses forces intérieures une forme rigoureusement sphérique. Quant aux propriétés spéciales à l'état solide, nous en parlerons dans le chapitre suivant.

La tension superficielle. — La propriété que présente une masse liquide abandonnée à elle-même de prendre une forme sphérique, et la tendance qu'elle manifeste en toutes circonstances à réduire sa surface libre au minimum, s'expliquent d'après YOUNG (1804) par certaines forces spéciales qui agissent sur la surface libre des liquides. La couche superficielle se comporte, en effet, comme une membrane élastique tendue cherchant à se contracter ; la force qui agit à la surface libre sur une section de 1 cm. de longueur et perpendiculairement à cette section est appelée la *tension superficielle*. Une bande de 1 cm. de largeur de la couche superficielle de l'eau tend à se raccourcir avec une force qui est environ 0,082 grammes. Cette force, à l'opposé de ce qui a lieu avec une membrane élastique réelle, reste constante, quelle que soit l'augmentation ou la diminution de la surface libre, pourvu que la température ne varie pas.

La valeur absolue de la tension superficielle γ peut être mesurée directement par diverses méthodes : par exemple, plongeons verticalement dans un liquide un tube cylindrique de rayon intérieur r , mouillé par ce liquide ; dans une section perpendiculaire à l'axe du tube, la tension superficielle agit avec une force :

$$\text{Longueur de la section} \times \text{Tension superficielle} = 2\pi r\gamma.$$

Cette force va soulever le liquide dans le tube jusqu'à une hauteur telle qu'elle soit équilibrée par le poids du liquide soulevé ; on aura donc

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h s,$$

h désignant la hauteur de la colonne liquide soulevée dans le tube et s le poids spécifique du liquide. La tension superficielle sera ainsi

$$\gamma = \frac{1}{2} h \nu s,$$

exprimée en fonction de grandeurs directement mesurables.

Tension de vapeur et chaleur de vaporisation. — Si nous introduisons un liquide unitaire dans un espace vide, il se vaporise jusqu'à ce que la pression de la vapeur formée ait acquis une valeur maximum déterminée, ce qu'on nomme la tension de vapeur correspondante. Cette pression croît avec la température, et même très rapidement. S'il y a en présence un autre gaz (indifférent), la vaporisation se fait de la même façon, c'est-à-dire jusqu'à ce que la *pression partielle* de la vapeur formée soit devenue égale à la tension de vapeur (loi de DALTON).

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux sous la pression de la vapeur saturée est lié à une variation d'énergie considérable : un travail extérieur est produit et de la chaleur est empruntée au milieu environnant. Soit renfermé dans un cylindre, où peut se déplacer un piston fermant hermétiquement, un liquide unitaire, dont la vapeur a, par conséquent, la même composition que la sienne, la tension de vapeur à la température absolue T étant p . Soulevons le piston jusqu'à ce qu'une moléc. gr. (un mol) de la substance se soit vaporisée, passant ainsi sous la pression p du volume v' à l'état liquide au volume v à l'état gazeux ; le travail extérieur produit est $p(v - v')$. Si p n'est pas trop fort, le volume v' n'est qu'une fraction négligeable de v , et nous pouvons appliquer l'équation des gaz sous la forme

$$pv = RT,$$

où nous compterons le volume en litres et la pression en atmosphères. Le travail extérieur obtenu dans la vaporisation d'un mol d'un liquide quelconque est, dans ces conditions, 0,0821 T litres-atmosphère ou 1,985 T cal. (p. 57); *il est indépendant de la nature du liquide et proportionnel à la température absolue.*

En second lieu, la vaporisation du mol de liquide entraîne une absorption de chaleur. La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser 1 gr. de substance est dite la *chaleur de vaporisation*, et celle qui est exigée pour la vaporisation d'un mol de cette substance est la *chaleur moléculaire de vaporisation*. Elle varie d'une substance à une autre ; sa relation avec la température T peut se calculer de la façon suivante, d'après les principes thermochimi-

ques (p. 11), de la différence des chaleurs spécifiques du liquide et de la vapeur saturée.

D'après ce que nous avons dit, la diminution de l'énergie totale, lors de la vaporisation d'un mol, est égale au travail extérieur produit, diminué de la chaleur absorbée, c'est-à-dire de la chaleur moléculaire de vaporisation λ . Admettons que nous puissions calculer le travail extérieur d'après les lois des gaz, nous avons

$$U = RT - \lambda,$$

et, par suite,

$$\frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT} = Mc - C_v,$$

en désignant par C_v la chaleur moléculaire de la vapeur à volume constant et par Mc la capacité calorifique d'un mol du liquide ; en posant (p. 57) $C_p - C_v = R$, il vient

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_v + R - Mc = C_p - Mc,$$

ou, en désignant par l la chaleur de vaporisation habituelle,

$$\frac{dl}{dT} = c_p - c \quad (1)$$

Dans tous les cas étudiés jusqu'ici, la chaleur spécifique d'une substance est plus grande à l'état liquide qu'à l'état gazeux, donc *la chaleur de vaporisation diminue par l'élévation de la température.*

La chaleur spécifique du benzène liquide a été trouvée par REGNAULT égale à 0,436, entre 21° et 71° ; celle du benzène gazeux se calcule pour la température moyenne (46°), d'après la formule p. 54 ; elle serait

$$\frac{6,5 + (273 + 46) 0,051}{78} = 0,292,$$

ainsi

$$c_p - c = 0,292 - 0,436 = - 0,144 ;$$

en fait, GRIFFITHS et MARSHALL (Phil. Mag. [5], , 41, 1, 1896) ont trouvé pour la chaleur de vaporisation du benzène entre 20° et 50°,

$$l = 107,05 - 0,158 t ;$$

la différence entre 0,144 et 0,158 est dans les limites des erreurs d'expérience. — La chaleur spécifique de l'eau liquide à 100° est 1,01 ; celle de la vapeur d'eau (sous pression constante) est 0,46 ; la chaleur de vaporisation de l'eau devrait, d'après cela, diminuer de $1,01 - 0,46 = 0,55$ cal. par degré, tandis que HENNING (Ann. d. Phys. [4] 21, 849, 1906) a trouvé pour cette diminution 0,63, entre 90° et 100°. Mais il faut remarquer ici que la vapeur d'eau saturée (excepté pour des pressions très faibles) paraît s'écarter considérablement des lois des gaz, en raison de la polymérisation qu'elle éprouve (formation de molécules

Le second principe de la théorie de la chaleur fournit une relation importante entre la chaleur de vaporisation et la variation de la tension de vapeur avec la température ; comme nous l'avons fait p. 61 pour le passage d'un gaz dans un espace vide, nous allons appliquer à la vaporisation d'un gramme de liquide dans le vide l'équation

$$A - U = T \frac{dA}{dT} ;$$

nous choisirons le volume mis à la disposition du liquide à vaporiser égal à la différence des volumes spécifiques de la vapeur saturée V et du liquide V' ; alors

$$A = p (V - V') ; \frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT} (V - V') ; U = p (V - V') - l,$$

et il vient ainsi

$$l = T \frac{dp}{dT} (V - V'), \quad (2)$$

équation déduite pour la première fois par CLAUSIUS et qui s'obtient aussi immédiatement par application de l'équation p. 29

Pour l'eau, HENNING (Ann. d. Phys. [4], 21, 849, 1906) a trouvé la chaleur de vaporisation égale à 538,7 à 100°. La tension de la vapeur d'eau, est 746,52 à 99°5, et 773,69 à 100°5 (WIEBE, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschweig, 1903), par conséquent à 100° (1),

$$\frac{dp}{dt} = 773,69 - 746,52 = 27,17 \text{ mm.} = 0,03570 \text{ atm.}$$

Le volume spécifique V de la vapeur d'eau saturée est 1,674 litres à 100° (KNOBLAUCH, LINDE et KLEBE, Mitteil. über Forschungsarb. aus dem Gebiete des Ingenieurwesens, cahier 21, p. 53, 1903) ; la densité est notablement plus grande que celle que l'on calcule de la densité de vapeur théorique de l'eau (0,633 au lieu de 0,622). Le volume spécifique V' de l'eau liquide est 0,001 litre ; ainsi

$$V - V' = 1,673 \text{ litres}$$

et

$$l = 373 \times 0,03570 \times 1,673 = 22,29 \text{ litres-atmosphère,}$$

$$l = 22,29 \times 24,19 = 539,2 \text{ cal.,}$$

ce qui est remarquablement d'accord avec l'observation (538,7).

Très souvent on peut (comme dans l'exemple précédent) négliger V' vis-à-vis de V et le plus souvent calculer V avec une exactitude suffisante d'après les lois des gaz ; le volume v d'un mol de vapeur saturée est

$$v = MV = \frac{RT}{p},$$

(1) Pour la détermination, si importante dans des cas semblables, des quotients différentiels au moyen des tables, voir, p. ex., NERNST et SCHENFLIESS, Einleitung in die math. Behandl. der Naturw. 4 Aufl., München, 1904, p. 286 et suivantes.

et l'on obtient

$$\Delta M = \lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT},$$

ou bien, en exprimant R en calories (p.)

$$\lambda = 1,985 T^2 \frac{d \text{Lg } p}{dt} \text{ cal.}, \quad (3)$$

forme très commode pour les applications pratiques.

Nous pouvons considérer λ comme constant dans un petit intervalle de température $T_2 - T_1$; alors l'équation (3) convenablement transformée

$$d \text{Lg } p = \frac{\lambda}{1,985 T^2} \frac{dT}{T},$$

s'intègre facilement dans cet intervalle de température, et l'on obtient ainsi

$$\lambda = \frac{1,985 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{Lg } \frac{p_2}{p_1},$$

équation où p_1 et p_2 désignent les tensions de vapeur aux températures T_1 et T_2 . Introduisons les logarithmes vulgaires, il vient

$$\lambda = 1,985 \times 2,303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Pour le benzène, KAHLBAUM et VON WIRKNER (*Dampfspannkraftmessungen*, II, p. 17, Basel, 1897) ont trouvé, en accord satisfaisant avec les observations antérieures de REGNAULT et de YOUNG :

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 + 20, & p_1 &= 75,0 \text{ mm.} \\ T_2 &= 273 + 30, & p_2 &= 118,0 \text{ mm.}, \end{aligned}$$

d'où résulte pour la chaleur moléculaire $\lambda = 7990$ cal., tandis que des mesures indiquées p. on déduit pour la chaleur moléculaire de vaporisation ($C^{\circ} H^{\circ} = 78$) à la température moyenne (273 + 25)

$$(107,05 - 0,158 \times 25) 78 = 8040.$$

Pour les températures

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 + 70, & p_1 &= 546,5, \\ T_2 &= 273 + 80, & p_2 &= 750,0, \end{aligned}$$

on a la valeur 7620 calculée et la valeur 7426; la différence assez appréciable tient à ce que la vapeur de benzène à sous les fortes pressions une densité notablement plus grande que celle qui correspond aux lois des gaz.

Forme de la courbe des tensions de vapeur. — La question de la variation de la tension de vapeur d'un liquide avec la température, autrement dit de la forme de la *courbe de la tension de vapeur*, a été l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. On trouva d'abord d'une façon purement empirique que la tension de vapeur augmente, et en réalité augmente très vite avec la température, et par conséquent la courbe de la tension de vapeur est fortement convexe du côté inférieur. Son extrémité supérieure est au point critique (voir plus loin), et son extrémité

inférieure, selon toute probabilité, est seulement au zéro absolu, où les gaz eux-mêmes ne peuvent plus exister et où, par conséquent, la tension de vapeur est descendue à zéro. Si l'on prend, au contraire, la tension de vapeur comme abscisse et la température comme ordonnée, on obtient la *courbe d'ébullition* du liquide.

Le nombre des essais qui ont été faits pour découvrir une loi générale exprimant avec une exactitude satisfaisante la relation de la température d'ébullition avec la pression extérieure, est extraordinairement grand. Théoriquement ce problème est jusqu'à un certain point résolu par la formule de CLAUSIUS, déduite ci-dessus,

$$l = T \frac{dp}{dt} (V - V'),$$

en ce sens qu'au moyen de cette formule la variation du point d'ébullition avec la température extérieure peut être calculée en toute rigueur et avec la plus grande exactitude, lorsqu'on connaît la chaleur de vaporisation et le volume spécifique du liquide en fonction de la température, et en outre le volume de la vapeur en fonction de la température et de la pression (par exemple au moyen d'une équation d'état convenable). Si, en effet, pour une température déterminée la tension de vapeur p_0 est connue, on peut calculer la valeur correspondante de V et, au moyen de l'équation précédente, la valeur de $\frac{dp}{dt}$. Pour une température plus élevée d'une

très petite quantité Δt , la tension de la vapeur est $p_0 + \Delta t \left(\frac{dp}{dt} \right)_{p=p_0}$, et l'on peut trouver la nouvelle valeur de V , appliquer de nouveau la formule, et ainsi de suite. Il est donc possible de déterminer successivement tous les points de la courbe de tension de vapeur.

Si les lois des gaz sont applicables à la vapeur, on a (p. 70)

$$\lambda = RT^2 \frac{dLg p}{dT}. \quad (1)$$

Ecrivons en outre (p. 68)

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C, \quad (2)$$

où C_p est la chaleur moléculaire de la vapeur à pression constante, et $C = Mc$ la chaleur moléculaire du liquide, nous pouvons intégrer pour un intervalle de température dans lequel C_p et C devront être considérés comme constants, et, par conséquent, où λ serait une fonction linéaire de la température :

$$\lambda = \lambda_0 - (C - C_p) T. \quad (3)$$

(1) et (3) donnent

$$\frac{dLg p}{dT} = \frac{\lambda_0}{RT^2} - \frac{(C - C_p)}{RT},$$

d'où, par intégration,

$$\text{Lg } p = -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{C - C_p}{R} \text{Lg } T + \text{const.}$$

En transformant on a

$$p = A e^{-\frac{B}{T} - \frac{C - C_p}{B}},$$

équation où A et B sont deux constantes qu'on peut déterminer à l'aide de deux valeurs correspondantes de p et T. L'emploi de cette équation se recommande pour des intervalles de température pas trop considérables et assez éloignés du point critique (Voir une application de HERTZ, Wied. Ann. **17**, 493, 1882; Ges. Abh. t. I, p. 215). — Pour le calcul sur des intervalles de température plus grands il faut traiter C_p et C comme des fonctions de la température.

La comparaison des courbes de tension de vapeur de diverses substances a fourni des résultats importants et très utiles pour l'application directe. De telles recherches avaient déjà été faites par DALTON (1), mais plus tard, lorsqu'on eut songé à compter les températures, non à partir du zéro ordinaire, mais à partir du zéro absolu, certaines régularités se montrèrent d'une évidence frappante. Comme l'ont fait voir par de nombreux exemples RAMSAY et YOUNG (2), dont les recherches étendues sur la vaporisation ont donné des résultats importants à divers points de vue, le rapport des températures absolues (c'est-à-dire comptées à partir de -273°) d'ébullition de deux substances *chimiquement analogues* est presque constant; si l'on compare des substances très différentes chimiquement, ce rapport varie proportionnellement à la température.

Dans le tableau suivant, dont les nombres sont empruntés aux mesures de SCHUHMAN (3), sont inscrites les températures d'ébullition absolues, sous les deux pressions 760 mm. et 200 mm., d'une série d'éthers, par conséquent de corps chimiquement analogues.

D'après la règle de RAMSAY et YOUNG, le rapport des températures d'ébullition (inscrites dans une même colonne verticale) de deux substances doit être le même pour les températures T_1 et T_2 ; en conséquence le quotient $\frac{T_1}{T_2}$ doit avoir une valeur presque constante pour toutes ces substances; c'est ce que les nombres de la dernière colonne vérifient de la manière la plus frappante.

(1) Voir aussi DÜHRING, Wied. Ann. **11**, 463 (1880); **52**, 556 (1894); la critique de la règle de DÜHRING, KAHLBAUM et v. WIRKNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 3366 (1894).

(2) Phil. Mag. (5), **20**, 515; **21**, 33, 135; **22**, 32. — Zeitschr. physik. Chem. **1**, 249 (1887); voir de plus S. YOUNG, Phil. Mag. (5), **34**, 510 (1892), et aussi GROSHANS, Wied. Ann. **6**, 127 (1879).

(3) Wied. Ann. **12**, 58 (1881).

Substances	T ₁ 760 mm	T ₂ 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
Formiate de méthyle	305,3	273,7	1,115
Acétate de méthyle	330,5	296,5	1,115
Propionate de méthyle	352,9	316,7	1,114
Butyrate de méthyle.	375,3	336,9	1,114
Valérate de méthyle.	389,7	350,2	1,113
Formiate d'éthyle.	327,4	293,1	1,117
Acétate d'éthyle	350,1	314,4	1,114
Propionate d'éthyle	371,3	333,7	1,113
Butyrate d'éthyle	392,9	352,2	1,116
Valérate d'éthyle	407,3	365,3	1,115
Formiate de propyle.	354,0	318,0	1,113
Acétate de propyle	373,8	336,1	1,112
Propionate de propyle	395,2	355,0	1,113
Butyrate de propyle	415,7	374,2	1,111
Valérate de propyle	428,9	385,6	1,112

On rencontre d'autres relations dans la comparaison des courbes d'ébullition de deux substances très différentes, telles que, par exemple, l'eau et le mercure. Dans la table suivante sont indiquées quelques températures d'ébullition (absolues) sous des pressions *p* :

<i>p</i>	T		Rapport
	Hg	H ² O	
34,4	495,15	304,5	1,6262
157,15	553,2	334,2	1,6553
760,83	631,68	373,03	1,6934
2904,5	721	415,36	1,7359

Le rapport des deux températures d'ébullition sous la même pression n'est ici nullement constant, mais il croit avec la température ; si l'on prend l'accroissement de ce rapport et qu'on le divise par l'élévation correspondante de la température d'ébullition de l'eau, on trouve pour les trois intervalles du tableau les quotients

$$0,00098 ; 0,00098 ; 0,00100 ;$$

c'est-à-dire que le rapport des températures absolues d'ébullition sous la même pression augmente *suivant une fonction linéaire de la température* ; on peut donc calculer la température d'ébullition absolue T du mercure d'après celle de l'eau, T₀, sous la même pression par l'équation

$$T = 1,6934 T_0 + 0,00098 (T_0 - 373) ;$$

ici 1,6934 est le rapport $\frac{T}{T_1}$ lorsque $T_0 = 373$ et que la tension de vapeur est une atmosphère.

Point d'ébullition. — De la surface d'un liquide s'élève toujours de la vapeur, excepté lorsque la pression partielle de la vapeur devient supérieure ou égale à la tension du liquide ; dans le premier cas, au contraire, il y a condensation et ce n'est que dans le second cas qu'il y a équilibre entre la vapeur et le liquide. Sur la surface règne donc une pression qui, selon la loi de DALTON, est égale à la somme des pressions partielles de la vapeur et du gaz qui peut s'y trouver mélangé. Mais si l'on vient à chauffer le liquide assez fortement jusqu'à ce que sa tension de vapeur commence à dépasser la pression extérieure, il va se former des bulles de vapeur au sein du liquide et l'on observera le phénomène de l'ébullition. La température *minimum* à laquelle il faut maintenir le liquide pour conserver une ébullition persistante est appelée le *point d'ébullition* sous la pression correspondante. La température d'ébullition sous la pression de 760 mm. est dite le « *point d'ébullition normal* » ou simplement le point d'ébullition ; sa détermination expérimentale est si simple et si fréquemment pratiquée que nous n'avons pas besoin d'en parler ; nous ferons seulement une remarque sur le calcul d'une correction importante.

Il faut, en effet, faire une correction parce que le point d'ébullition déterminé sous la pression atmosphérique qui règne à un moment quelconque doit être ramené au point d'ébullition sous la pression normale. La variation dT qu'éprouve le point d'ébullition par une variation dp de la pression peut, à la vérité, être calculé théoriquement par la formule de CLAUSIUS (p. 69)

$$dT = T \frac{V - V'}{l} dp ;$$

mais comme, en règle générale, la chaleur de vaporisation l est inconnue, on prendra de préférence une méthode indiquée par CRAFTS (Ber. deutsch. chem. Ges., 20, 709, 1887) et qui est basée sur les régularités trouvées par RAMSAY et YOUNG (p. 72) sur le point d'ébullition, savoir, que les températures absolues d'ébullition sous la même pression de deux substances chimiquement analogues *sont dans un rapport constant*. Dans le tableau suivant sont inscrites les variations du point d'ébullition pour une variation de pression de 1 mm. de mercure (calculées d'après le changement du point d'ébullition que les substances éprouvent par la variation de la pression de 720 mm. à 740 mm.) divisées par la température absolue d'ébullition de la substance considérée sous la pression normale :

Eau	0,000100	Sulfure de carbone . . .	0,000129
Alcool éthylique . . .	0,000096	Bromure d'éthylène . . .	0,000118
Alcool propylique. . .	0,000096	Benzène	0,000122
Alcool amylique . . .	0,000101	Chlorobenzène.	0,000122
Oxalate de méthyle . . .	0,000111	m. Xylène	0,000124
Salicylate de méthyle. . .	0,000125	Bromobenzène.	0,000123
Anhydride phtalique. . .	0,000119	Essence de térébenthine.	0,000131
Phénol	0,000109	Naphtaline	0,000121
Aniline	0,000113	Diphénylméthane.	0,000125
Acétone	0,000117	Bromonaphtaline.	0,000119
Benzophénone	0,000111	Anthracène.	0,000110
Sulfobenzide.	0,000104	Triphénylméthane . . .	0,000110
Anthraquinone	0,000115	Mercure	0,000122

Quand on a déterminé le point d'ébullition d'une substance sous une pression différente de la pression normale, on ajoute le nombre 273 pour avoir la température d'ébullition absolue approximative et l'on choisit dans la liste précédente le corps qui est le plus semblable à la substance étudiée ; on multiplie le nombre correspondant par cette température absolue et l'on obtient ainsi la correction à apporter à l'observation pour un écart de la pression normale égal à 1 mm. de mercure.

Les phénomènes critiques. — Si l'on chauffe un liquide en contact avec sa vapeur saturée, la densité de celle-ci augmente très vite, car la tension s'élève rapidement avec la température ; le liquide, qui se dilate par suite de l'élévation de la température, éprouve, au contraire, une diminution continue de sa densité. On peut se demander s'il n'existe pas un point où la densité du liquide et celle de sa vapeur deviennent égales. L'étude de cette question a conduit à la découverte des *phénomènes critiques*, qui sont devenus d'une importance capitale pour notre conception de la nature de l'état liquide en général.

Ainsi que l'a découvert CAGNIARD DE LA TOUR (1) et que l'a étudié ANDREWS (2) d'une façon précise, on observe, quand on comprime les gaz ou quand on chauffe les liquides en vases clos, les phénomènes suivants : si l'on comprime un gaz, par exemple l'acide carbonique, à une pression assez forte et à une température assez basse, le contenu, qui était d'abord homogène, se divise en deux portions homogènes limitées par une surface de séparation nettement marquée ; en d'autres termes, il y a une liquéfaction partielle. La pression sous laquelle celle-ci apparaît correspond naturellement à la tension maximum du liquide formé et croît rapidement avec la température. On peut maintenant se demander si la liquéfaction devra se produire à toute température sous une pres-

(1) Ann. de Chim. et Phys. (2) 21, 121, 178 ; 22, 411 (1821).

(2) Transact. of Royal Soc. 159, 583 (1869).

sion suffisamment forte, question à laquelle les expériences des physiciens que nous venons de citer ont donné une réponse *néga-tive*. Au-dessous de 30°9, l'acide carbonique peut être liquéfié sous une pression d'environ 70 atmosphères ; au-dessus de cette température, on peut élever la pression à volonté sans que le contenu gazeux cesse d'être homogène et qu'aucune trace de liquéfaction apparaisse.

Si, au contraire; on chauffe un tube de verre contenant de l'acide carbonique à l'état liquide et à l'état gazeux, il y a vaporisation progressive, parce que la tension de vapeur de l'acide carbonique liquide augmente plus vite par l'élévation de la température que la pression dans la partie gazeuse. Mais à 30°9, où la tension de vapeur est montée à 70 atmosphères, il y a vaporisation de la masse totale du liquide, tandis que le ménisque qui sépare le liquide du gaz, après s'être déjà aplati peu à peu, disparaît complètement à cette température et le contenu du tube devient homogène. Si maintenant l'on refroidit, il apparaît à cette même température un brouillard, qui bientôt se rassemble en liquide au fond du tube.

Ces phénomènes, d'une importance peu commune, sont dits *phénomènes critiques*. La température au-dessus de laquelle un liquide cesse de pouvoir exister est la *température critique* (nommée aussi *point d'ébullition absolu*) ; la tension de vapeur du liquide en ce point est la *pression critique*, et le volume spécifique est le *volume critique*. Ces trois grandeurs sont les données critiques particulières à chaque liquide qui, ainsi que nous le verrons plus tard (livre II, chap. 2), sont caractéristiques de toute la façon de se comporter des gaz et des liquides.

Les phénomènes critiques permettent de transformer un liquide en gaz par voie continue, c'est-à-dire sans que pendant la transformation le liquide cesse d'être homogène par suite d'une vaporisation partielle, et inversement de transformer un gaz en liquide par la même voie. On chauffe un liquide jusqu'au-dessus de la température critique en augmentant continuellement la pression extérieure de façon à la maintenir plus grande que la tension de vapeur et finalement que la pression critique ; si maintenant on laisse se produire un accroissement de volume, la masse primitivement liquide demeure homogène pour une dilution aussi grande qu'on voudra ; elle a été transformée en gaz d'une manière continue et invisible. Inversement, pour transformer d'une façon semblable un gaz en liquide, on n'a qu'à élever sa température au-dessus du point critique en laissant sa pression toujours plus faible

que celle qui correspond à la condensation, ensuite de comprimer au-dessus de la pression critique et de refroidir au-dessous du point critique en maintenant la pression extérieure toujours plus forte que la tension maximum du liquide ; si l'on vient alors à augmenter le volume, la masse primitivement gazeuse cesse d'être homogène, elle émet de la vapeur ; elle est donc à l'état liquide.

La dénomination de *point d'ébullition absolu* remonte à MENDÉLÉEF (1) ; mais comme cette expression désigne aussi la température d'ébullition d'un liquide comptée à partir de -273° , pour éviter toute équivoque il vaut mieux employer le nom de « température critique » qui est maintenant généralement adopté.

Quant aux résultats des mesures des grandeurs critiques que l'on doit à CAGNIARD DE LA TOUR, ANDREWS, PAVLEVSKY, DEWAR, etc., et surtout à RAMSAY et YOUNG pour ces derniers temps, on les trouvera dans les tables très complètes de LANDOLT-BÖRNSTEIN. Je vais seulement indiquer une expérience de cours très simple, que je considère comme particulièrement instructive pour la démonstration des phénomènes critiques. Un tube de verre, à parois épaisses, en partie rempli d'acide sulfureux liquide, est placé dans un tube à essai plus large garni de paraffine ; ce dernier, dans une position un peu inclinée, est chauffé avec précaution au moyen d'un bec Bunsen, de telle sorte que la partie supérieure du tube intérieur soit portée au-dessus du point critique de l'acide sulfureux ($155^{\circ}4$) tandis que la partie inférieure entourée de paraffine non fondue reste à une température plus basse. Le ménisque disparaît. Dans ces conditions nous avons évidemment du gaz à la partie supérieure et du liquide à la partie inférieure du tube, mais nulle part on n'aperçoit de surface de séparation ; ainsi cet aspect montre comment, par le détour du point critique, le liquide et le gaz passent de l'un à l'autre d'une façon continue et insensible. — On fera bien dans cette expérience de se protéger par un disque de verre contre le danger d'une explosion.

Lorsque les substances employées ne sont pas parfaitement pures, la vapeur a en général une composition différente de celle du liquide, et comme dans ce cas l'état d'équilibre normal ne s'établit que peu à peu par suite de la lenteur de la diffusion, le ménisque, si l'on n'opère pas avec le plus grand soin, va disparaître par l'échauffement à une température autre que celle à laquelle il apparaîtra lors du refroidissement. Dans ces derniers temps quelques chercheurs ont pu se laisser induire en erreur par de telles observations, jusqu'à nier l'existence d'un point critique bien défini. Les expériences exactes de RAMSAY (Ztschr. phys. Chem., **14**, 486, 1894), YOUNG (Transact. of Chem. Soc., 1897, p. 446), VILLARD (Ann. de chim. et phys. [7], **10**, 387, 1897) ont levé tous les doutes.

(1) Lieb. Ann. **119**, 1 (1861).

CHAPITRE III

L'ÉTAT SOLIDE

Propriétés générales des corps solides. — Condensons à une température assez basse, inférieure au point de fusion, une substance qui se trouve à l'état gazeux, ou bien refroidissons une substance liquide jusqu'au-dessous de son point de solidification, nous obtenons la matière à l'état solide. Cet état possède en commun avec l'état liquide, et en opposition avec l'état gazeux, la propriété de résister avec des forces extraordinairement grandes à un changement de volume par des pressions exercées dans toutes les directions; mais il faut signaler comme particularité propre à l'état solide que des forces qu'on nomme les *forces élastiques* s'opposent aussi à un *changement de forme* sans compression. Un travail, qui réapparaît comme chaleur, peut, à la vérité, être produit par un changement de forme dans les gaz et les liquides comme conséquence du frottement intérieur; mais chez les corps solides vient s'ajouter ce fait que, par un déplacement réciproque (pas trop considérable) des particules les unes par rapport aux autres, le système se trouve amené à un état de tension qui correspond à une accumulation importante d'énergie potentielle. Quand l'action des forces déformantes vient à cesser, le corps reprend sa forme première.

Point de fusion et pression. — Nous savons qu'à une température donnée un corps ne peut exister simultanément à l'état liquide et à l'état gazeux que sous une pression extérieure déterminée; de même un corps solide ne peut se trouver en équilibre avec son produit de fusion que pour des valeurs corrélatives bien déterminées de la pression et de la température. Au point de vue quantitatif, nous trouvons cette différence que le point d'ébullition varie beaucoup et le point de fusion ne varie que peu avec la pression extérieure, de sorte que dans la pratique on peut le plus souvent négliger cette variation du point de fusion, qui est d'ailleurs restée longtemps ignorée.

C'est seulement en 1850 qu'elle fut démontrée pour l'eau par WILLIAM THOMSON, après que JAMES THOMSON eût prédit sa valeur par des considérations théoriques; on peut, en effet, traiter par la thermodynamique le phénomène de la fusion de la même manière que celui de la vaporisation.

Le maximum du travail qu'on peut obtenir par la liquéfaction d'un gramme d'un corps solide est évidemment égal au produit de l'augmentation de volume $V - V'$ ($V =$ vol. spéc. de la substance à l'état liquide, $V' =$ vol. spéc. de la même substance à l'état solide) par la pression p à laquelle les deux états d'agrégation sont en équilibre entre eux; on a donc

$$A = p (V - V') \text{ et } dA = dp (V - V').$$

La diminution U de l'énergie totale est égale au travail extérieur produit A , diminué de la quantité de chaleur reçue r , dite la chaleur de fusion

$$U = p (V - V') - r,$$

dont la variation avec la température (p. 11) se calcule (en négligeant le très faible travail extérieur) suivant l'équation

$$-\frac{dU}{dT} = \frac{dr}{dt} = c' - c'',$$

où c' et c'' sont les chaleurs spécifiques de la substance à l'état liquide et à l'état isolide; la chaleur spécifique de la glace est 0,5 et celle de l'eau liquide est 1,0; ainsi la chaleur de fusion de la glace augmente pour chaque degré d'élévation de la température de fusion de $1,0 - 0,5 = 0,5$ cal.

L'équation

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

prend dans notre cas la forme

$$p (V - V') + r - p (V - V') = T (V - V') \frac{dp}{dT},$$

ou

$$V = T (V - V') \frac{dp}{dT},$$

qu'on obtient aussi par application directe de l'équation p. 29; par transformation

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T (V - V')}{r}.$$

A une augmentation de pression correspond ainsi une valeur positive de dT , c'est-à-dire une élévation de la température de fusion, lorsque $V - V'$ est positif, c'est-à-dire lorsque le passage

à l'état liquide s'accompagne d'une augmentation de volume ; par contre le point de fusion s'abaisse lorsque le corps diminue de volume par la fusion, comme c'est le cas pour la glace.

Faisons le calcul pour l'eau : $T = 273$; $V = 0,001$ litre ; $V' = 0,001091$ litre ; la chaleur de fusion $r = 79,3$ cal., équivalente à un travail

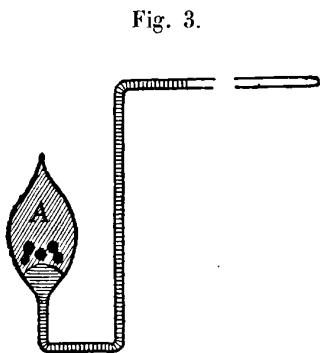
$$r = \frac{79,3}{24,49} \text{ litres-atmosphère ;}$$

par conséquent

$$\frac{dT}{dp} = - 0^{\circ}0076,$$

c'est-à-dire qu'une augmentation de pression de 1 atmosphère abaisse le point de congélation de l'eau de $0^{\circ}0076$. En fait, WILLIAM THOMSON (1851) a constaté que pour des augmentations de la pression extérieure de 8,1 et 16,8 atmosphères la température de la glace fondante s'abaissait de 0° à $- 0^{\circ}039$ et $- 0^{\circ}129$, tandis que la formule précédente donnerait $- 0^{\circ}061$ et $- 0^{\circ}127$. Inversement, BUNSEN (1857) a montré sur le blanc de baleine et la paraffine que, pour les substances qui en fondant augmentent de volume, l'augmentation de la pression extérieure élève le point de fusion. Récemment BATTELLI (1) et DEMERLIAC (2) ont vérifié la formule de THOMSON pour un certain nombre de matières organiques, et de plus L. E. O. DE VISSER (3) a mesuré avec une grande précision la variation du point de fusion avec la pression chez l'acide acétique glacial. Pour cela il n'a pas, comme on le faisait

habituellement, observé la température de fusion sous une pression donnée, mais il a observé la pression correspondant à une température déterminée. L'appareil très simple employé par DE VISSER et désigné sous le nom de « *manocryomètre* » consiste en un gros thermomètre renversé, à parois épaisses, dont la tige est d'abord recourbée vers le haut, puis se prolonge horizontalement (fig. 3). Suivant la température du



bain entourant le réservoir, s'établira d'elle-même la pression pour laquelle la substance placée en A est en équilibre, partie liquide,

(1) Atti del R. Ist. Ven. [3], 3, 1886.

(2) C. R. 124, 75 (1897).

(3) Dissert., Utrecht, 1892 ; analysé dans Ztschr. phys. Chem. 9, 767 (1892).

partie solide ; la pression est mesurée par le moyen du tube thermométrique rempli en partie de mercure et à l'extrémité duquel on a laissé une colonne de gaz, ce qui en fait un manomètre à air comprimé. VISSER trouva ainsi par la mesure directe

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ}02435 ;$$

d'autre part, la chaleur de fusion est 46,42 cal. ; la température de fusion $T = 273 + 16,6 = 289^{\circ}6$, et l'augmentation de volume $V - V' = 0,0001593$ l. d'où l'on calcule

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ}0242 ;$$

la concordance est excellente.

Dans ces derniers temps, l'influence de la pression a été étudiée par G. TAMMANN (1) entre des limites très espacées. La courbe de fusion du benzène a été mesurée jusqu'à des pressions supérieures à 3000 atmosphères ; la chaleur de fusion, déterminée directement par la méthode calorimétrique, s'est trouvée constante, aux erreurs d'expériences près d'environ 10/0, entre 1 et 1200 atmosphères ; enfin les variations de volume $V - V'$ furent déterminées tout le long de la courbe de fusion dans leur relation avec la pression. Le tableau suivant contient les résultats des expériences ; la pression p est exprimée en kg. par cm^2 , $V - V'$ est donné en cmc. par gramme de substance.

t	p	$V - V'$	r
5,43	1	0,1307	29,2
10,12	161	0,1272	30,0
20,13	533	0,1118	29,6
29,59	925	0,1053	30,9
42,06	1.455	0,0919	30,6
55,02	2.040	0,0770	29,0
66,00	2.620	0,0738	30,6
76,96	3.250	0,0693	31,8

Pour le calcul théorique de r d'après la formule précédente, on a déduit des données expérimentales ci-dessus la formule d'interpolation

$$p = 34,4 (T - 5,43) + 0,150 (T - 5,43)^2,$$

d'où l'on a tiré $\frac{dp}{dT}$ et calculé r pour les diverses températures. D'accord avec la mesure directe, la chaleur de fusion ainsi calculée

(1) Ann. d. Phys. **3**, 161 (1900).

s'est montrée constante le long de la courbe de fusion ; la moyenne des valeurs calculées (30,0) présente une concordance satisfaisante avec la moyenne des valeurs observées (30,4).

Le fait que $V - V'$ diminue considérablement le long de la courbe de fusion, tandis que r demeure constant, paraît être général, et en tout cas il indiquerait que les deux grandeurs ne deviennent pas nulles au même point.

Tension de vapeur des substances solides. — Tout comme un liquide, une matière solide présente à une température donnée une tension de vapeur déterminée, bien que le plus souvent celle-ci soit assez faible pour échapper à toute mesure directe. La vaporisation d'une substance solide se nomme *sublimation* ; en toute circonstances, une sublimation lente semblable à la vaporisation se produit lorsqu'une substance solide est en contact avec l'atmosphère libre, mais elle devient rapide lorsque la *tension de sublimation* surpasse la pression atmosphérique. Si ce point, en tout comparable au point d'ébullition d'un liquide, est inférieur au point de fusion de la substance, celle-ci chauffée à l'air libre va se sublimer sans fondre ; ce n'est que lorsqu'on chauffe en vase clos qu'il devient possible d'élever la température au-dessus du point de fusion et d'obtenir le corps à l'état liquide. Mais ordinairement la tension de sublimation des substances solides au point de fusion est beaucoup moindre que la pression atmosphérique.

La *chaleur de sublimation* s (quantité de chaleur absorbée dans la vaporisation de 1 gr. de substance solide) peut être calculée au moyen de la variation de la tension de vapeur avec la température $\frac{dp}{dT}$ et des volumes spécifiques V et V' de la vapeur et du solide, de la même manière que nous avons calculé la chaleur de vaporisation des liquides (p. 69), car les raisonnements que nous avons faits s'appliquent aussi bien à la vaporisation des solides que des liquides ; ainsi nous pouvons écrire

$$s = T \frac{dp}{dT} (V - V').$$

Vu la faiblesse de la tension de vapeur des corps solides, V' est négligeable vis-à-vis de V .

Au point de fusion la chaleur de sublimation est égale à la chaleur de fusion + la chaleur de vaporisation de la substance fondue

$$s = r + l = T \frac{dp}{dT} V ;$$

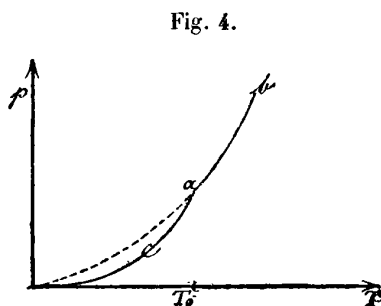
pour la vaporisation

$$l = T \frac{dP}{dT} V,$$

en désignant par P la tension de vapeur de la substance à l'état liquide dans le voisinage du point de fusion. Retranchons la dernière équation de la précédente, il vient

$$r = T V \left(\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} \right).$$

L'expression qui se trouve entre parenthèses dépend manifestement de l'angle que forment au point de fusion les courbes de tension de la substance à l'état solide et à l'état liquide. En ce point où le liquide et le solide sont en équilibre, la tension de vapeur doit être la même pour les deux états ; autrement un phénomène de distillation isotherme s'établirait, qui ne finirait qu'avec la disparition de l'état auquel correspond la plus forte tension de vapeur, c'est-à-dire que les deux états d'agrégation ne seraient pas en équilibre. Ainsi les courbes de tension de la substance solide et de la substance liquide se coupent au point de fusion T_0 , comme le montre la fig. 4. La partie ponctuée de la courbe de tension correspondant à la substance en surfusion (sous-refroidie, unterkühlt) est la continuation de la courbe du liquide. Il est probable que, si l'on pouvait refroidir suffisamment un liquide, ces deux courbes se couperaient asymptotiquement au *zéro absolu* (1).



Les formules précédentes, qui furent développées par W. THOMSON en 1851 et par KIRCHHOFF en 1858, indépendamment l'un de l'autre, ont été vérifiées expérimentalement, principalement par RAMSAY et YOUNG en 1884, par W. FISCHER, pour l'eau, en 1886, et de plus par FERCHE, pour le benzène, en 1891.

Nous empruntons aux mesures de ce dernier (Wied. Ann. 44, 265, 1891) les nombres suivants. La tension de vapeur du benzène solide et du benzène

(1) La présomption souvent exprimée qu'il existe pour les solides et les liquides une « limite de vaporisation », c'est-à-dire une température supérieure au zéro absolu et à laquelle toute vaporisation cesse, est dépourvue de fondement.

liquide, conformément à la théorie, prend au point de fusion (5°6) la même valeur (35,5 mm. de Hg). La mesure a fourni de plus

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = 2,428 - 1,905 = 0,523.$$

A l'aide de la formule établie ci-dessus on calcule, d'autre part, la valeur de cette expression, d'après la chaleur de fusion réduite en litres-atmosphère, qui se trouve être égale à 30,18 cal. ; selon les lois des gaz,

$$T V = \frac{0,0821 (273 + 5,6)^2 \cdot 760}{35,5 \times 78},$$

(78 = poids moléculaire du benzène) ; enfin, après avoir ramené en mm. de Hg les pressions exprimées en atmosphères nous obtenons :

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{30,18 \times 35,5 \times 78}{24,19 (273 + 5,6)^2 \times 0,0821} = 0,543,$$

nombre qui concorde d'une façon satisfaisante avec celui que donne l'expérience.

L'état cristallin. — La plupart des corps solides, en prenant naissance par condensation d'un gaz, par solidification d'un liquide ou par séparation au sein d'une solution, prennent, à moins que des circonstances défavorables ne viennent troubler leur formation normale, des formes polyédriques régulières, autrement dit, ils *cristallisent*. Toutes les propriétés physiques sont en relation étroite avec la forme extérieure ; elles sont, comme cette dernière, sous la dépendance de la *structure* des corps considérés. En conséquence, nous définirons un *cristal un corps homogène dans lequel diverses directions partant d'un de ses points ont des propriétés physiques différentes*.

La supposition de l'homogénéité, que nous conserverons dans tout ce qui suit, veut dire que les propriétés physiques ne dépendent que *de la direction et non du lieu* et, en particulier, sont les mêmes pour les mêmes directions parallèles ; d'ailleurs ce n'est que dans certains cas peu nombreux que les propriétés physiques présentent une différence dans des directions parallèles mais de *sens contraire*. — Il est à remarquer que dans la définition précédente d'un cristal nous n'avons pas parlé de la forme géométrique de la surface limitante ; cette forme n'est que le signe extérieur le plus apparent de l'état cristallin et ne peut se produire que si la formation n'est pas troublée.

Aux corps cristallisés (anisotropes) on oppose les corps *amorphes* (isotropes), dans lesquels toutes les directions sont équivalentes par rapport à l'ensemble des propriétés physiques ; il semble toutefois qu'il ne s'agisse ici, en règle générale, que d'un état plus ou moins instable (voir le dernier parag. de ce chap.).

Si parmi les directions tracées d'un point d'un cristal il en est deux ou plusieurs qui soient équivalentes, on dit que le cristal possède des *propriétés symétriques*. La symétrie d'un cristal n'est pas du même degré pour diverses propriétés physiques, ainsi que l'exige la nature des phénomènes physiques considérés.

L'expérience nous apprend que la symétrie se montre toujours au degré le plus inférieur dans l'accroissement et dans la dissolution des cristaux, et ainsi avant tout dans la *forme extérieure polyédrique* qui apparaît quand la croissance n'est pas troublée. C'est pourquoi cette forme, qui est d'ailleurs la qualité la plus accessible à l'observation, est surtout appropriée à la caractérisation et au classement des cristaux. Pour cette raison nous allons tout d'abord examiner rapidement les lois qui régissent la forme des cristaux.

Principes de la cristallographie géométrique. — On sait que les cristaux formés normalement sont limités par des faces planes qui forment des polyèdres convexes (c'est-à-dire des polyèdres qui ne peuvent être rencontrés par une droite en plus de deux points). Il résulte de la définition d'un cristal comme corps *homogène* que deux plans ayant la même direction sont équivalents, où il faut cependant remarquer que dans un plan il y a ici deux faces à distinguer, et que par conséquent deux plans limitants ne peuvent être considérés comme ayant la même direction que si la direction de leurs normales *extérieures* est la même. On doit donc dans la description de la forme d'un cristal supposer les plans limitants déplacés comme on voudra parallèlement à eux-mêmes ; c'est ce qu'il ne faut pas perdre de vue dans ce qui va suivre.

Le premier principe de la cristallographie géométrique est la *loi de la constance des angles dièdres* (déjà découverte par STENO en 1669), d'après laquelle *l'angle de deux faces déterminées d'un cristal d'une seule et même substance, mesuré à la même température, est invariable ; il est, par conséquent, indépendant de la grandeur et du développement des faces.*

Les nombreuses mesures de cristaux effectuées au moyen du goniomètre à réflexion nous ont appris que cette loi n'est qu'approchée, car sur les cristaux bien formés d'une même substance chimiquement pure, parfois même sur un même cristal, les angles correspondants sont soumis à des variations de 0°5 et plus.

On comprend sous le nom de *zone* l'ensemble de toutes les faces d'un cristal qui se coupent suivant des *arêtes parallèles* ; la direction commune de celles-ci est l'*axe de la zone*. Une zone est déterminée par deux quelconques de ses faces. Si l'on sait, au contraire,

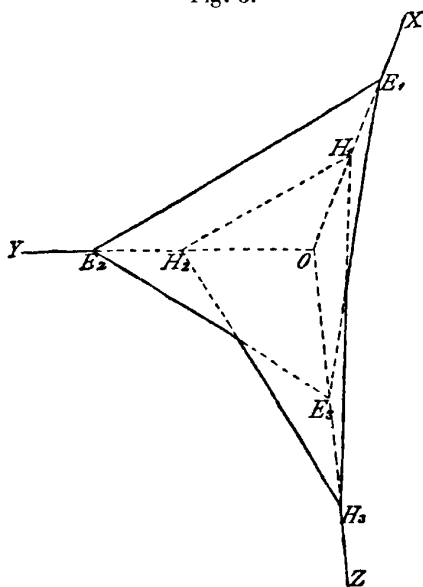
qu'une face d'un cristal est dans deux zones données, elle est complètement déterminée, car elle est parallèle aux axes des deux zones, c'est-à-dire à deux droites qui se coupent.

L'expérience a conduit à la loi suivante, exprimée en 1826 par F. E. NEUMANN, et désignée sous le nom de *loi des zones*; c'est, à proprement parler, la loi fondamentale de la cristallographie : *Toutes les faces qui peuvent exister dans un cristal forment ensemble un système de zones* ou, en d'autres termes : *De quatre faces dont trois quelconques n'appartiennent pas à une même zone on peut par des zones dériver toutes les autres faces possibles du cristal.*

D'après cela il pourrait y avoir, à la vérité, dans un cristal une infinité de faces limitantes, mais tout plan ne peut pas être une face du cristal. Nous allons mentionner deux autres formes de la loi que nous considérons qui le feront mieux ressortir. Dans la loi des zones, il est à remarquer qu'elle exige le système des zones pour toutes les faces possibles du cristal; les faces réellement présentes sur un cristal n'ont pas besoin pour cela d'être dans un système de zones complet.

Pour indiquer la position des faces d'un cristal d'une façon commode, c'est-à-dire par des nombres, on peut rapporter l'ensemble à un système de coordonnées lié invariablement au cristal. Pour des raisons que nous expliquerons plus loin, on choisit comme

Fig. 5.



plans coordonnés trois faces quelconques du cristal qui n'appartiennent pas à une même zone, et ainsi comme axes des coordonnées trois arêtes du cristal (c'est-à-dire les intersections de ces trois faces, OX, OY, OZ, fig. 5); ce système sera en général un système de coordonnées obliques. La position d'une quatrième face quelconque du cristal (E_1, E_2, E_3) est définie par les distances (OE_1, OE_2, OE_3) où elle coupe les axes des coordonnées; désignant ces longueurs OE_1, OE_2, OE_3 , par a, b, c , l'équa-

tion du plan sera $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$. Comme il ne s'agit que de

la direction des faces, nous n'avons à connaître que les rapports $a : b : c$, qui restent constants dans le déplacement du plan parallèlement à lui-même. On a l'habitude de prendre comme unités les longueurs a, b, c d'une face prise arbitrairement (face unité), mais qui n'est pas dans une même zone avec deux plans coordonnés (faces fondamentales), c'est-à-dire d'exprimer au moyen de ces valeurs les longueurs qui définissent les autres faces du cristal. Ces « unités d'axes » a, b, c sont en général inégales et sont entre elles dans des rapports irrationnels. Si maintenant ma, nb, pc sont les distances auxquelles une cinquième face quelconque (H_1, H_2, H_3) coupe les axes, autrement dit, sont les *paramètres* de cette face, on nomme *indices* de cette face trois nombres h, k, l , qui sont proportionnels à $\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p}$; après avoir fixé les faces fondamentales et la face unité, toute autre face est définie quant à sa direction par le rapport de ces trois nombres, par exemple $h : k : l$. Il est maintenant facile de montrer que la loi des zones entraîne cette conséquence, *que les rapports des indices de toutes les faces possibles d'un cristal sont des nombres rationnels*. Cette *loi des indices rationnels* (déjà établie en principe par HAUY, en 1781) est évidemment vraie pour un choix quelconque des faces fondamentales et de la face unité (du moment que ce sont des faces du cristal). Le facteur arbitraire commun à h, k, l est choisi de façon que h, k, l soient les nombres entiers les plus petits possible; pour une face qui est parallèle à un ou à deux axes, un ou deux des indices deviennent nuls. Il est à remarquer que dans la plupart des cas, h, k, l sont les plus petits des nombres entiers (principalement 0, 1, 2, 3, 4), et c'est précisément de là que la loi des indices rationnels a tout d'abord tiré son importance, car avec des nombres entiers assez grands on pourrait représenter les indices avec la précision correspondant aux mesures des angles, quand même ils seraient irrationnels.

Le calcul des indices d'après les mesures d'angles fournit tout d'abord des rapports qui sont presque toujours irrationnels; mais d'après la loi expérimentale que nous venons d'indiquer, on sera rarement embarrassé pour trouver les nombres entiers dont les rapports sont les plus proches de ces valeurs irrationnelles et qui doivent être considérés comme les indices véritables. En général deux mesures d'angles sont nécessaires pour déterminer les indices d'une face (voir le paragraphe sur la « Détermination de la symétrie cristallographique », p. 104); mais si l'on connaît une zone à laquelle la face appartient, il suffit d'une mesure d'angle, et si l'on

connait encore une seconde zone contenant la face, on peut trouver les indices sans mesurer aucun angle. Comme ce dernier cas se présente souvent dans la détermination des cristaux, nous allons examiner de plus près le procédé à suivre. Nous avons tout d'abord à étudier le mode de détermination *des directions des arêtes*. De quatre arêtes quelconques du cristal (trois « arêtes fondamentales » et une « arête unité ») on peut, conformément à la loi des zones, déduire toutes les arêtes possibles en traçant successivement les lignes d'intersection de plans qui unissent deux à deux les arêtes déjà connues. Soient maintenant α, β, γ les coordonnées, rapportées aux arêtes fondamentales, d'un point de l'arête unité et $\alpha\xi, \beta\eta, \gamma\zeta$ celles d'un point d'une cinquième arête quelconque du cristal ; il résulte de la proposition ci-dessus que les rapports $\xi : \eta : \zeta$ sont rationnels. On nomme ξ, η, ζ les *indices de l'arête* ou *de la zone*, et on désigne cette dernière par le symbole $[\xi, \eta, \zeta]$. Si l'on choisit comme arêtes fondamentales les intersections des surfaces fondamentales, comme arête unité la résultante des unités d'axes a, b, c , de sorte que $\alpha : \beta : \gamma = a : b : c$, la condition pour qu'une face h, k, l passe par une arête $[\xi, \eta, \zeta]$ ou soit dans une zone $[\xi, \eta, \zeta]$ s'exprime par la relation

$$h\xi + k\eta + l\zeta = 0.$$

On voit par là comment les indices d'une face située dans deux zones ou ceux de l'arête commune à deux faces données se calculent par la résolution de deux équations linéaires, et aussi comment la loi des indices rationnels résulte de la loi des zones.

Un troisième mode d'expression de la loi cristallographique fondamentale est dû à GAUSS (1831) ; c'est la *loi des doubles rapports rationnels*, selon laquelle quatre faces du cristal appartenant à une même zone ou quatre arêtes contenues dans une même face ont des doubles rapports rationnels (Sous le nom de double rapport de quatre droites ou de quatre plans $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, on comprend le quotient

$$\frac{\sin(\alpha, \gamma)}{\sin(\beta, \gamma)} \cdot \frac{\sin(\alpha, \delta)}{\sin(\beta, \delta)}$$

formé des sinus de leurs angles. Que ce quotient ne doive être rationnel que pour les faces et les arêtes d'un cristal, c'est ce qui résulte, selon les principes de la géométrie projective, de la loi des zones ou de celle des indices rationnels). D'après cette relation, on peut, au moyen de trois faces d'une zone ou de trois arêtes d'un plan, déterminer complètement la totalité des faces appartenant à cette zone ou des arêtes situées dans ce plan, qui peuvent

exister dans le cristal. En exprimant le double rapport de quatre faces d'une même zone par les indices de ces faces, on obtient des formules de grande importance pour le calcul des cristaux, car elles fournissent la solution des deux problèmes suivants : 1° étant donnés les indices de quatre faces d'une zone et deux des six angles formés par ces faces, calculer les quatre autres angles ; 2° étant donnés les angles formés par quatre faces d'une zone et les indices de trois d'entre elles, trouver les indices de la quatrième face (1).

Pour décrire la forme géométrique d'un cristal, il est évident, d'après ce qui précède, qu'il faut indiquer : 1° les trois angles entre les arêtes fondamentales ou entre les faces fondamentales ; 2° les rapports des longueurs des unités d'axes ; 3° les indices des faces (ou des arêtes) qui existent dans le cristal. Les éléments de déterminations 1° et 2°, ce qu'on appelle les éléments axiaux ou les constantes géométriques du cristal, sont en général caractéristiques pour la substance cristallisée (voir p. 93 et suiv.) ; leur choix est, comme nous l'avons fait remarquer, jusqu'à un certain point arbitraire, mais pour cela il faudra, outre la loi cristallographique fondamentale, avoir égard aux *relations de symétrie*.

La symétrie des cristaux, comme l'a le premier remarqué HAÛY, se manifeste, bien que d'une façon imparfaite, en ce que dans les cristaux dont le développement n'a pas été troublé, il existe des faces correspondantes, ayant des directions différentes mais régulières et la même constitution physique (éclat, stries, etc.). Mais on constate bien plus sûrement les relations de symétrie par la mesure des angles, car les angles formés par deux couples de surfaces équivalentes sont naturellement égaux. Pour que la symétrie devienne parfaitement évidente par la vue du polyèdre cristallin, il faudrait supposer les faces déplacées parallèlement à elles-mêmes de telle sorte que toutes les faces équivalentes soient amenées à être à la même distance d'un même point fixe pris à l'intérieur du cristal. Cette conformation idéale, que l'on ne rencontre dans la nature que dans des circonstances exceptionnellement favorables, est toujours supposée exister lorsqu'on parle de la symétrie d'un polyèdre cristallin. On appelle *forme cristalline simple* l'ensemble des faces équivalentes d'un cristal, par opposition à la *combinaison*, c'est-à-dire à un polyèdre formé de faces non équivalentes. La forme cristalline simple n'est pas nécessairement un

(1) Voir, p. ex., TH. LIEBISCH, Geometrische Kristallographie. Leipzig, 1881. Chap. IV.

polyèdre fermé ; elle peut, par exemple, consister en un couple de plans parallèles ou même en un plan unique.

Classification des cristaux d'après la symétrie. — Examinons avec quelques détails les propriétés symétriques que peut posséder un polyèdre cristallin.

La symétrie peut être caractérisée par l'existence de trois sortes d'éléments de symétrie : 1° un centre de symétrie ; 2° un ou plusieurs axes de symétrie ; 3° un ou plusieurs plans de symétrie. Ces éléments de symétrie ont la signification suivante pour la structure cristalline et la forme géométrique.

Il existe un *centre de symétrie* lorsque deux directions opposées quelconques sont équivalentes. Le polyèdre cristallin est alors limité par des couples de faces parallèles deux à deux, qui (dans le cas du développement idéal) sont deux à deux à la même distance d'un point fixe.

Un *axe de symétrie* est caractérisé par ce fait que, par une rotation d'une partie aliquote de 360° autour de cet axe, chaque direction vient prendre la place d'une direction équivalente, et le polyèdre cristallin vient en quelque sorte se superposer à lui-même. Si le plus petit angle de rotation nécessaire pour cela est $\frac{1}{n} \cdot 360^\circ$, on dit que l'axe de symétrie est *d'ordre n*. Selon que ses deux directions sont superposables ou non, il est *bilatéral* ou *unilatéral*. Parmi les axes unilatéraux il y en a trois espèces à considérer, selon que les groupes de faces qui sont à leurs deux extrémités sont immédiatement égaux à la façon d'un objet et de son image dans un miroir, ou le deviennent par une rotation, ou sont totalement différents ; dans ce dernier cas, l'axe de symétrie est dit *polaire*. — De la loi cristallographique fondamentale, il résulte entre autres qu'un axe de symétrie est toujours une arête possible d'un cristal et que le plan qui lui est normal est toujours une face possible, et, de plus, qu'il ne peut y avoir que des axes de symétrie d'ordres 2, 3, 4 et 6.

Un *plan de symétrie* est un plan par rapport auquel deux directions équivalentes sont entre elles comme un objet et son image dans un miroir et qui divise ainsi le polyèdre cristallin en deux moitiés dont l'une est l'image de l'autre. On reconnaît facilement qu'un plan de symétrie est toujours parallèle à une face possible du cristal.

Quand plusieurs éléments de symétrie existent dans certaines combinaisons, ils peuvent avoir pour conséquence la présence de

nouveaux éléments de symétrie ; les premiers sont alors dits éléments de symétrie *générateurs*. Un exemple important est ce fait qu'un centre de symétrie, un plan de symétrie et un axe de symétrie d'ordre pair, sont trois éléments de symétrie dont la présence de deux d'entre eux entraîne nécessairement l'existence du troisième.

Les formes cristallines simples qu'on ne peut amener à coïncider avec leur image spéculaire et qui, par conséquent, n'ont ni centre de symétrie, ni plan de symétrie, sont dites, d'après MARCHAL, tournées en elles-mêmes (*in sich gewendet*) ; une telle forme cristalline et son image spéculaire sont appelées formes *énantiomorphes* (NAUMANN), et l'on distingue une forme droite et une forme gauche. Comme de telles formes sont devenues d'une haute importance pour la stéréochimie, nous donnons ici la représentation de deux cristaux de quartz égaux mais non superposables.

Par la considération des diverses combinaisons possibles des éléments de symétrie générateurs on a établi une division des corps cristallisés en 32 groupes (1), que nous donnerons plus loin. Parmi ces groupes, dont chacun est caractérisé par des propriétés de symétrie particulières, on réunit dans un même *système cristallin* ceux qu'on peut ramener à un même *système d'axes cristallographiques*. Sous le nom de système d'axes cristallographiques on entend un système d'axes coordonnées qui, d'une part, satisfait à la loi des indices rationnels, c'est-à-dire est parallèle à des arêtes possibles, et, d'autre part, exprime les relations de symétrie d'un cristal, en ce sens que les mêmes opérations qui amènent une direction suivant une autre équivalente amènent également le système d'axes à coïncider avec sa position première. En conséquence, les faces équivalentes rapportées à ce système d'axes sont définies par des indices qui ne diffèrent que par l'ordre successif et par

Fig. 6.

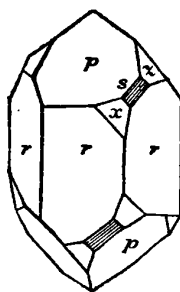
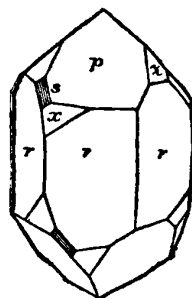


Fig. 7.



(1) Cette classification a été développée par J. F. C. HESSEL 1830, A. BRAVAIS 1850, A. GADOLIN 1867, P. CURIE 1884, B. MINNIGERODE 1886 ; on en trouvera l'exposé détaillé dans l'ouvrage de TH. LIEBISCH, « Physikalische Kristallographie » (Leipzig, 1896, p. 3-50), et dans celui de A. SCHENFLIESS, « Krystallsysteme und Krystallstruktur » (Leipzig 1891).

le signe ; on peut donc désigner une *forme cristalline simple* par les indices d'une seule de ses faces, que, pour les distinguer du symbole des faces particulières, on écrit entre parenthèses. (Pour les autres symboles, très nombreux qu'on a employés, voir les traités de cristallographie).

Avant d'énumérer les 32 groupes et les formes cristallines appartenant à chacun, il faut se rappeler certaines relations géométriques qui existent entre les formes simples des groupes appartenant au même système cristallin. Comme, en effet, les éléments de symétrie des groupes les moins symétriques de chaque système forment une partie des éléments de symétrie du groupe le plus symétrique du même système, on peut déduire géométriquement des formes simples, de ce dernier groupe (*holoédriques*) celles de tous les autres groupes en faisant disparaître suivant des lois déterminées la moitié, les trois quarts ou les sept huitièmes des faces des formes holoédriques ; les formes ainsi obtenues sont appelées *hémioédriques*, *tétartoédriques* ou *ogdoédriques*. Ces cristaux hémioédriques, téartoédriques ou ogdoédriques qui ont un axe de symétrie polaire sont dits *hémimorphes*. -- Il est à remarquer que toutes les formes simples des groupes hémioédriques et téartoédriques ne sont pas géométriquement différentes des formes holoédriques correspondantes ; par exemple, l'hexaèdre (cube) et le dodécaèdre se présentent dans tous les groupes du système régulier. La symétrie inférieure de tels cristaux se reconnaît toujours à leurs qualités physiques, avant tout à la position et à la forme des *figures de corrosion* de leurs faces (voir p. 98). — On désigne les formes hémioédriques en plaçant certaines lettres grecques (α , π , γ , τ , ρ) devant le symbole des formes holoédriques dont elles décrivent ; pour les formes téartoédriques on met deux de ces lettres, car ces formes peuvent toujours résulter de l'application de deux espèces d'hémioédrie combinées. Les formes hémioédriques ou téartoédriques corrélatives, c'est-à-dire qui se complètent mutuellement en une forme holoédrique, qui ne sont géométriquement différentes que si elles sont énantiomorphes mais qui le sont toujours physiquement, ont des symboles qui ne se distinguent que par le signe ou par la position des indices. — Dans le tableau suivant des 32 groupes nous emploierons pour les éléments de symétrie les désignations abrégées suivantes : pour un centre de symétrie, C ; pour m axes de symétrie bilatéraux d'ordre n également justifiés mL_n (où les directions inverses doivent aussi être comptées, de sorte que m est au moins 2) ; pour m axes de symétrie unilatéraux également justifiés et leurs inverses mL_n , ml_n , ou mL_n^+ , ml_n^- ou encore $m\bar{L}_n$, $m\bar{l}_n$, suivant qu'ils sont unilatéraux de première ou de deuxième espèce, ou bien qu'ils sont polaires ; enfin pour un plan de symétrie non perpendiculaire à un axe de symétrie le signe P, et pour un tel plan perpendiculaire à un axe d'ordre n le signe P_n . Les axes ou les plans de symétrie de même espèce mais inégaux sont distingués par des accents. Des formes cristallines simples des groupes moins symétriques on n'indiquera que celles qui se distinguent aussi géométriquement des formes holoédriques correspondantes ; de plus, il est inutile de mentionner spécialement les formes des groupes hémimorphes, car il est clair qu'elles peuvent être obtenues des formes holoédriques en laissant de côté les faces qui sont à une extrémité de l'axe polaire. Ceux de ces groupes pour lesquels on ne connaît pas encore d'exemples sont mis entre parenthèses sans indication de formes ; pour les autres on a indiqué

un certain nombre des minéraux et des composés les plus importants qui leur appartiennent.

I. Système régulier.

Système d'axes cristallographiques : Trois axes égaux perpendiculaires entre eux (parallèles aux arêtes du cube).

1. Holoédrie. C ; 6 L₄, 8 L₃, 12 L₂ ; 3 P₄, 6 P₃.

Hexakisoctaèdre (*hkl*), $h > k > l$; Triakisoctaèdre (*h h l*); Icositétraèdre (*h l l*); Tétrakishexaèdre (*h k 0*); Oclaèdre (*1 1 1*); Dodécaèdre rhomboïdal (*1, 1, 0*); Hexaèdre (cube) (*100*).

Exemples : P, Si, Fe, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt; PbS, Ag²S; As²O³, Sb²O³; NaCl, AgCl, AgBr, CaF², K²PtCl⁶; Fe²O⁴, MgAl²O⁴ et autres spinelles, Grenats, Analcime, Pérowskite. Sodalithe, etc.

2. Hémiédrie tétraédrique. 6 L₂, 4 L₃, 4 L₃^{*}; 6 P.

Hexakistétraèdre \times (*h k l*); Dodécaèdre deltoïdal \times (*h h l*); Triakistétraèdre \times (*h l l*); Tétraèdre \times (*1 1 1*).

Exemples : Diamant, ZnS (blende), Panabase, Boracite; Helvine.

3. Hémiédrie plagiédrique. 6 L₄, 8 L₃, 12 L₂.

Icositétraèdre pentagonal γ (*h k l*).

Exemples : Cu²O; KCl, NH⁴Cl.

4. Hémiédrie pentagonale. C ; 6 L₂, 4 L₃^{*}, 4 L₃^{*}; 3 P₃.

Dyakisdodécaèdre π (*h k l*); Dodécaèdre pentagonal π (*h k 0*).

Exemples : FeS² (Pyrite), CoAs² etc.; Sn⁴; Aluns.

5. Tétartoédrie. 6 L₃, 4 L₃^{*}, 4 L₃^{*}.

Dodécaèdre pentagonal tétraédrique \times π (*h k l*); les autres formes comme en 2, excepté les (*h k 0*) qui deviennent des dodécaèdres pentagonaux.

Exemples : NaClO², NaBrO³, Ba(NO³)², Sr(NO³)², Pb(NO³)²; Na²SbS⁴ + 9 H²O; NaUO² (C²H³O⁴)².

II. Système hexagonal.

Système d'axes cristallographiques : Un axe principal et trois axes secondaires égaux qui lui sont perpendiculaires et forment entre eux des angles de 120°. Une face reçoit quatre indices *i h k l*, dont trois relatifs aux axes secondaires sont liés entre eux par la relation $i + h + k = 0$.

6. Holoédrie. C ; 2 L₆, 6 L₂, 6 L₂^{*}; P₆, 3 P₂, 3 P₃^{*}.

Pyramides dihexagonales (*i h k l*), $i > h$, $-k = \bar{k} = i + h$; Pyramides hexagonales, 1^{er} ordre (*i 0 \bar{i} l*) et 2^o ordre (*i i 2 i l*); Prismes dihexagonaux (*i h k 0*); Prisme hexagonal, 1^{er} ordre (*1 0 $\bar{1}$ 0*) et 2^o ordre (*1 1 $\bar{2}$ 0*); Pina-coïde hasique (*0 0 0 1*).

Exemples : Béryl (Emeraude), Milarite.

7. Hémiédrie hémimorphique. L₆, L₆^{*}; 3 P, 3 P^{*}.

Exemples : ZnO; ZnS (Wurtzite), CdS (Greenockite), AgI.

8. Hémiédrie trapézoédrique. 2 L₆, 6 L₂, 6 L₂^{*}.

Exemples : Tartrate d'antimonyle et de plomb + KNO³ (droit); Tartrate d'antimonyle et de baryum + KNO³ (droit).

9. Hémiédrie pyramidale. C ; L₆, L₆; P₆.

Pyramides hexagonales de 3^e ordre π (*i h k l*); Prismes hexagonaux de 3^e ordre π (*i h k 0*).

Exemples : Ca²Cl(PO⁴)², Pb²Cl(PO⁴)², Pb²Cl(AsO⁴)², Pb²Cl(VdO⁴)².

10. Première tétartoédrie hémimorphique. L₆, L₆^{*}.

Exemples : Néphéline, KLiSO_4 , tartrates doubles d'antimonyle et de plomb, d'antimonyle et de strontium (droits).

[11. Hémiédrie sphénoïdique. $2 L_3, 3 \bar{L}_2, 3 \bar{L}_2, 3 \bar{L}_2$; $P_3, 3 P$].

[12. Tétartoédrie sphénoïdique. L_2, L_2 ; P_3].

13. Hémiédrie rhomboédrique. C ; $2 L_3, 3 L_2, 3 L_2$; $3 P_2$; $3 P_2$.

Scalénoèdre ρ ($i h k l$); Rhomboèdre ρ ($i 0 \bar{i} l$).

Exemples : $P, Te, As, Sb, Bi, Mg, Pd, Os$; $H_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mg(OH)_2, NaNO_3, CaCO_3$ (spath d'Islande), $Mg(CO)_3, FeCO_3, ZnCO_3, MnCO_3$; Eudialyte, Chabasite, etc.

14. Deuxième tétartoédrie hémimorphique (hémimorphie du groupe 13). \bar{L}_3, \bar{L}_3 ; $3 P$.

Exemples : $KBrO_3, Ag^6Sb^6S^6$ et $Ag^6As^6S^6$ (Pyrrargyrite), Tourmaline; $NaLiSO_4$; Tolyphénylcétone $C^{12}H^{14}O$.

15. Tétartoédrie trapézoédrique. $2 L_3, 3 \bar{L}_2, 3 \bar{L}_2$.

Trapézoèdres trigonaux $\rho \tau$ ($i h k l$); Rhomboèdre (1^{re} espèce) $\rho \tau$ ($i 0 \bar{i} l$); Pyramides trigonales $\rho \tau$ ($i i 2 \bar{i} l$); Prismes ditrigonaux $\rho \tau$ ($i h k 0$); Prismes trigonaux $\rho \tau$ ($1 1 \bar{2} 0$).

Exemples : SiO_2 (quartz); HgS ; $K_2S_2O_6, PbS_2O_6 + 4H_2O$; $SrS_2O_6 + 4H_2O, CaS_2O_6 + 4H_2O$; Benzile $C^{14}H^{10}O_2$; Matikostéaroptène $C^{10}H^{16}O$.

16. Tétartoédrie rhomboédrique C ; L_2^*, L_2^* .

Rhomboèdres, 3^e ordre $\rho \tau$ ($i h k l$), 4^{re} ordre $\rho \tau$ ($i 0 \bar{i} l$) et 2^e ordre $\rho \pi$ ($i i 2 i l$); Prismes hexagonaux, 3^e ordre $\rho \tau$ ($i h k 0$).

Exemples : $CaMg(CO_3)_2$ (dolomie); Fer titané; $H_2CuSiO_4, Zn_2SiO_4, C^{14}SiO_4$.

17. Ogdoédrie \bar{L}_3, \bar{L}_3 , hémimorphie de 13 ou 15.

Exemple : $NaIO_4 + 3H_2O$.

III. Système tétragonal.

Système d'axes cristallographiques : Un axe principal (désigné par le troisième indice), deux axes secondaires égaux perpendiculaires entre eux et à l'axe principal.

18. Holoédrie. C ; $2 L_4, 4 L_2, 4 L_2$; $P_4, 2 P_2, 2 P_2'$.

Pyramides ditétragonales ($h k l$); Pyramides tétragonales, 1^{re} ordre ($h k l$) et 2^e ordre ($h 0 l$); Prismes ditétragonaux ($h k 0$); Prismes tétragonaux, 1^{er} ordre ($1 1 0$), 2^e ordre ($1 0 0$); Pinacoïde basique ($0 0 1$).

Exemples : B, Sn ; SnO_2, TiO_2 (Rutile et Anatase); $ZrSiO_4$; $Hg_2Cl_2, Hg_2I_2, Hg(CN)_2, MgPt(CN)_6 + 7H_2O, NiSO_4 + 6H_2O, KH_2PO_4, (NH_4)H_2PO_4, Pb_2Cl_2CO_3$; Vésuvienne, Mélilite, Gehlénite, Apophyllite.

19. Hémiédrie hémimorphique. \bar{L}_4, \bar{L}_4 ; $2 P, 2 P'$.

Exemples : Iodosuccinimide $C^4H^3O^2NI$, Pentaérythrite $C^2H^{12}O^4$.

20. Hémiédrie trapézoédrique. $2 L_4, 4 L_2, 4 L_2$.

Trapézoèdre tétragonal τ ($h k l$).

Exemples : Carbonate de guanidine, Sulfate de strychnine, $NiSO_4 + 6H_2O$.

21. Hémiédrie pyramidale. C ; L_4, L_4 ; P_4 .

Pyramides tétragonales, 3^e ordre π ($h k l$); Prismes, 3^e ordre ($h k 0$).

Exemples : $CaTgO_4, PbMoO_4$; Scapolithe; Erythrite $C^4H^{10}O^4$.

22. Tétartoédrie hémimorphique \bar{L}_4, \bar{L}_4 .

Exemple : Tartrate d'antimonyle et de baryum (droit).

23. Hémiédrie sphénoïdique. $2 L_2, 4 L_2$; $2 P$.

Disphénoïde tétragonal \times ($h k l$) et Sphénoïde \times ($h h l$).

Exemples : $CuFeS_2$ (pyrite cuivreuse); Urée CH^4N^2O ; KH_2PO_4 .

24. [Tétartoédrie sphénoïdique. L_2^*, L_2^*].

IV. Système rhombique.

Système d'axes cristallographiques : Trois axes inégaux perpendiculaires entre eux.

25. Holoédrie. C ; $2 L_2$, $2 L_2'$, $2 L_2''$; P_2 , P_2' , P_2'' .

Pyramides rhombiques ($h k l$) ; Prismes ($h k 0$), ($h 0 k$) et ($0 h k$) ; Couples de faces ($1 0 0$), ($0 1 0$) (Pinacoïde) et ($0 0 1$) (base).

C'est en partie dans ce groupe, en partie dans le groupe 28 que cristallisent le plus grand nombre des minéraux et aussi des substances préparées artificiellement. Quelques exemples sont : S, I ; $HgCl^2$; HgI^2 ; FeS^2 (marcassite), Cu^2S , Sb^2S^2 ; TiO^2 (brookite) ; $BaCO^3$, $CaCO^3$ (aragonite), $SrCO^3$, $PbCO^3$; KNO^3 , $AgNO^3$; $CaSO^4$, $BaSO^4$, $SrSO^4$, $PbSO^4$; K^2SO^4 ; Mg^2SiO^4 ; Fe^2SiO^4 ; Topaze, Andaloussite, $MgSiO^2$.

26. Hémimorphie. \bar{L}_2 , \bar{L}_2 ; P , P' .

Exemples : $Zn^2(OH^2)SiO^3$, $Mg^2NH^4)PO^4 + 6H^2O$; Résorcine $C^6H^4O^2$; Triphénylméthane $(C^6H^5)^3CH$.

27. Hémiédrie. $2 L_2$, $2 L_2'$, $2 L_2''$.

Sphénoïde rhombique, α ($h k l$).

Exemples : $MgSO^4 + 7H^2O$, $ZnSO^4 + 7H^2O$; tartrate droit d'antimonyle et de potassium ; tartrate de potassium, tartrates doubles de potassium et de sodium, d'ammonium et desodium ; Asparagine, Mycose, etc.

V. Système monoclinique.

Système d'axes cristallographiques : Deux axes obliques et un axe perpendiculaire à leur plan (orthoaxe, orthodiagonale, auquel se rapporte l'indice du milieu), tous trois inégaux.

28. Holoédrie. C ; L_2 , L_2 ; P_2 .

Prismes ($h k l$), ($h k 0$), ($0 k l$) ; Couples de faces de la zone de l'orthoaxe ($h 0 l$), spécialement l'orthopinacoïde ($1 0 0$) et la base ($0 0 1$) ; Clinopinacoïde ($0 1 0$).

Les exemples sont extrêmement nombreux ; entre autres : S (une modification), Se ; As^2O^3 , Sb^2O^3 ; $NaCl + 2H^2O$; $KClO^3$; $Na^2CO^3 + 10 H^2O$; $BaCa(CO^3)^2$; $2 CuCO^3 + H^2CuO^2$; $Na^2SO^4 + 10 H^2O$; $CaSO^4 + 2 H^2O$ (gypse) ; $FeSO^4 + 7 H^2O$; $MgK^2(SO^4)^2 + 6 H^2O$ et isomorphes, $Na^2Ca(SO^4)^2$; $PbCrO^4$, $(MnFe)TgO^4$ (wolframite) ; $Fe^2(PO^4)^2 + 8 H^2O$; $Na^2B^4O^7 + 10 H^2O$; $CaSiO^3$ (wollastonite), Augite, Hornblende, Euclase, Epidote, Orthite, Datolithe, Orthoclase, Mica, Titanite, Heulandite, Harmotome, etc. Beaucoup de substances organiques, par ex. : Acide oxalique, Oxalate acide de potassium, Acide salicylique, Naphtaline, Anthracène,

29. Hémimorphie. \bar{L}_2 , \bar{L}_2 .

Exemples : Acide tartrique, Quercite, Sucre de canne, Sucre de lait, etc.

30. Hémiédrie. P .

Exemple : Scolézite.

VI. Système triclinique.

Système d'axes cristallographiques : Trois axes obliques inégaux.

31. Holoédrie. C .

Toutes les formes simples ne sont que des couples de faces.

Exemples : $B(OH)^3$; $CuSO^4 + 5 H^2O$; $K^2Cr^2O^7$; $CaS^2O^3 + 6 H^2O$; $MnSiO^5$,

Al_2SiO_5 (disthène); Axinite, Microcline, Albite et Anorthite; Acide racémique $C^*H^*O^* + 2 H^*O$.

32. Hémiédrie. Aucun élément de symétrie.

Exemple : Tartrate acide de strontium droit $Sr(HC^*H^*O^*)_2 + 2 H^*O$.

On peut encore arriver à ces 32 groupes sans l'hypothèse de la loi des indices rationnels, en partant de la notion d'homogénéité. Cette manière de voir est développée dans les *Théories de la structure cristalline* (1), qui reposent sur la conception moléculaire et par conséquent admettent une disposition des molécules d'un cristal (par rapport au centre de gravité de celui-ci) suivant un *système de points régulier*. Tous les systèmes de points réguliers peuvent être obtenus par la juxtaposition de *réseaux parallépipédiques* congruents, dont il existe 14 espèces, et se rangent d'après leur symétrie dans les 32 groupes connus. Cette théorie conduit aussi d'une manière évidente à la loi des indices rationnels si l'on considère les faces d'un cristal comme les plans réticulaires du système de points.

Macles et configuration des cristaux. — Nous avons maintenant à nous occuper de ces pénétrations régulières de deux ou plusieurs individus cristallins que l'on désigne sous les noms de *macles* ou de groupements (Zwillinge et Viellinge) et donnent souvent naissance à des formes qui paraissent d'une symétrie plus élevée que celle qui correspond à la structure cristalline. En général ces groupements se reconnaissent immédiatement par la présence d'angles rentrants, qui n'existent jamais dans les individus cristallins simples, ou encore par la constitution différente de diverses parties d'une même face.

On distingue des macles à systèmes d'axes parallèles et non parallèles. Les premières sont des assemblages de deux formes *hémédriques* (ou tétartoédriques) qui se trouvent l'une par rapport à l'autre dans la position qui résulte de leur dérivation d'une seule et même forme holoédrique (ou hémédrique); on les appelle pour cette raison *macles complémentaires* (Ergänzungszwillinge). (Comme exemples, nous avons les macles de pénétration de deux dodécaèdres pentagonaux dans la pyrite de fer, les réunions de cristaux de quartz droit et gauche). — Dans la seconde classe de macles, de beaucoup la plus nombreuse, la régularité

(1) FRANKENHEIM 1833, BRAVAIS 1850, CAMILLE JORDAN 1868, SOHNCKE 1876, FÉDOROF 1890 et d'une façon particulièrement détaillée SCHÖNFLIESS, *Krystalssysteme*, Leipzig 1891.

consiste en ce que les deux individus cristallins sont disposés symétriquement par rapport à une de leurs faces ou à une de leurs arêtes possibles. Chez les macles symétriques par rapport à un plan, ce plan est dit *plan de la macle*; chez les macles symétriques par rapport à une droite, le plan de la macle est le plan perpendiculaire à cette droite, et la normale au plan de la macle, qui dans les cristaux symétriques par rapport à un centre est un axe de symétrie de la macle, est l'*axe de la macle*. Les deux cristaux individuels peuvent se pénétrer mutuellement (macles de croisement) ou se toucher dans un plan (macles de contact), qui n'est pas nécessairement le plan de la macle, bien que ce soit le cas le plus fréquent.

Il n'est pas rare de rencontrer des formations de macles répétées suivant des plans parallèles, où les individus cristallins (en forme de tables souvent très minces) alternent en position parallèle; c'est ainsi, par exemple, qu'existent les macles lamellaires du spath d'Islande, de l'aragonite et en particulier les feldspaths tricliniques (macles polysynthétiques). Les macles et les groupements peuvent présenter des formes qui semblent appartenir à des systèmes cristallins d'une symétrie d'ordre plus élevé que celui des individus composants; nous en trouvons des exemples dans les prismes pseudo-hexagonaux et les pyramides de l'aragonite rhombique et de la withérite, dans les cristaux de chrysobéryl, d'harriotome, de phyllipsite. De telles formations sont dites pseudo-symétriques ou mimétiques.

Il est à remarquer que la formation des macles n'est pas seulement la conséquence de la position primitive des cristaux, mais qu'elle peut encore secondairement se produire par la pression extérieure, ce dont le spath calcaire nous fournit un exemple remarquable.

La configuration des cristaux, c'est-à-dire la grandeur relative du développement des faces, est très variable et souvent irrégulière (en ce sens que des faces équivalentes ont souvent des étendues très différentes : déformations), et les circonstances dont elle dépend sont encore peu connues. P. CURIE (1885) et d'autres en ont cherché la cause principale dans une certaine *énergie superficielle* (analogue à celle des liquides) qui serait différente pour les faces non équivalentes du même cristal; mais, en dehors de ce résultat que dans la même solution saturée les cristaux plus gros s'accroissent aux dépens des plus petits, cette théorie n'a guère fourni de conclusions qui soient d'accord avec l'expérience.

La solubilité d'un cristal n'est pas la même dans toutes les direc-

tions. Cela se manifeste lorsqu'on traite un instant une face d'un cristal par un dissolvant. Il se forme alors des impressions régulièrement limitées (*figures de corrosion*) dont l'arrangement montre la symétrie du cristal de configuration idéale et dont seule l'étude rend souvent possible la détermination du groupe cristallin (1). De deux faces non semblables d'un même cristal, la première peut être plus soluble dans un dissolvant et moins soluble dans un autre que la seconde face. Par là s'explique vraisemblablement la diversité d'*habitus* des cristaux d'une même substance, par exemple l'apparition des faces de l'octaèdre chez le sel marin, qui ordinairement cristallise en cubes, lorsqu'on le fait cristalliser dans une solution contenant de l'urée.

Propriétés physiques des cristaux. — Pour toutes les propriétés physiques qui sont des grandeurs dirigées, on observe chez les cristaux une dépendance de la direction qui s'exprime, dans les lois élémentaires des phénomènes considérés, par un certain nombre de constantes particulières à chaque cristal. La symétrie qui apparaît dans la façon de se comporter d'un cristal vis-à-vis d'une action physique est la même ou est plus élevée que celle de sa forme géométrique, et la division en groupes qu'on obtient par la considération d'une propriété physique quelconque est toujours d'accord avec la division d'après la forme géométrique que nous avons étudiée (en tenant compte des phénomènes de corrosion). Dans ce qui suit nous allons examiner les propriétés physiques principalement dans leurs relations avec la symétrie et nous ne nous occuperons des lois physiques qu'en tant qu'elles sont d'une importance spéciale pour la détermination de la symétrie cristallographique. Pour le reste, je renverrai aux traités de physique, et particulièrement à l'ouvrage de TH. LIEBISCH « Grundriss der physikalischen Kristallographie ».

On peut diviser les propriétés physiques des cristaux en deux classes, selon qu'elles possèdent une symétrie supérieure ou inférieure. Mais jamais, comme on l'a déjà remarqué, les propriétés physiques n'ont une symétrie inférieure à celle qui est causée par les phénomènes d'accroissement et de dissolution. Ce sont les phénomènes physiques dont les lois élémentaires peuvent se représenter dans tous les cristaux par un ellipsoïde (pour lesquelles, par conséquent, les cristaux du système régulier se comportent comme

(1) Comp. LIEBISCH, Grundriss der physikalischen Kristallographie, p. 43 ; Leipzig 1896.

des corps isotropes), qui présentent une *symétrie supérieure*; ceux où cela n'est pas possible n'ont qu'une *symétrie inférieure*.

A la première classe appartiennent la *dilatation thermique* (et la compression par une pression uniforme dans tous les sens), la *propagation de la chaleur et de l'électricité*, la *polarisation diélectrique et magnétique*, et enfin le pouvoir *thermo-électrique*.

La signification des ellipsoïdes dans ces cas est essentiellement la suivante.

Lors de la dilatation thermique, une surface sphérique quelconque imaginée à l'intérieur d'un cristal se transforme en un ellipsoïde dont les axes principaux sont proportionnels à $1 + \lambda_1 t$, $1 + \lambda_2 t$, $1 + \lambda_3 t$, où λ_1 , λ_2 , λ_3 sont les coefficients de dilatation principaux et t la variation de la température. Si cet « ellipsoïde de dilatation » est donné (pour un intervalle de température t), on peut calculer les variations des dimensions et des angles du cristal.

Dans les phénomènes de propagation, s'il y a en un point d'un cristal (supposé illimité) une source de chaleur ou d'électricité, les surfaces d'égale température ou de même potentiel sont des ellipsoïdes semblables et semblablement placés, dont les axes principaux sont proportionnels aux racines carrées des conductivités.

Enfin la relation entre l'intensité et la direction de la polarisation diélectrique ou magnétique d'un cristal placé dans un champ uniforme, d'une part, et la direction des lignes de force, d'autre part, se représente par un ellipsoïde dont les demi-axes principaux sont les racines carrées des coefficients principaux de magnétisation et des constantes diélectriques principales. — De même dans les phénomènes thermo-électriques, un ellipsoïde sert à représenter la relation entre la force thermo-électrique et la direction de la plus forte chute de température.

Comme, pour fixer les directions et les longueurs des axes principaux d'un ellipsoïde à axes inégaux, il faut connaître six éléments, les phénomènes de cette catégorie, dans le cas le plus général, dépendent de six constantes physiques, dont les valeurs peuvent varier toutefois avec la température (et la pression). En conséquence on peut, du point de vue de ces propriétés physiques, répartir les cristaux entre les cinq groupes suivants :

1. *Système régulier* : L'ellipsoïde est une sphère, et il n'y a aucune différence entre l'allure du cristal et celle des corps isomorphes. **1 constante.**

2. *Systèmes hexagonal et tétragonal* : L'ellipsoïde est un ellipsoïde de révolution dont l'axe de rotation est l'axe cristallographique principal. Les longueurs de ce dernier et du rayon équatorial

sont seules indéterminées, donc **2** constantes. Selon que l'ellipsoïde de révolution est aplati ou allongé, on peut par rapport à chaque propriété physique, établir dans cette classe deux subdivisions.

3. *Système rhombique* : L'ellipsoïde possède trois axes inégaux de directions déterminées (celles des axes cristallographiques) mais de longueurs variables. **3** constantes.

4. *Système monoclinique* : Un axe de l'ellipsoïde à axes inégaux se confond avec l'orthoaxe; les deux autres sont de directions variables. **4** constantes.

5. *Système triclinique* : Les axes de l'ellipsoïde ont des directions et des grandeurs variables. **6** constantes.

Sous le rapport des propriétés considérées, les cristaux du premier groupe sont isotropes; ceux du second ont un axe d'isotropie; ceux des groupes 3, 4, 5 n'ont pas d'axe d'isotropie.

Propriétés optiques des cristaux. — Dans les propriétés optiques des cristaux on rencontre déjà une plus grande diversité des relations de symétrie. A la vérité, l'allure optique du plus grand nombre des cristaux *transparents* s'explique encore à l'aide d'un ellipsoïde, comme nous allons le voir; mais il y a deux groupes de cristaux transparents (les cristaux optiquement actifs) où cela ne suffit plus, et chez les cristaux qui absorbent la lumière, les relations sont encore plus compliquées. Nous laisserons ces derniers de côté, et à leur sujet nous renverrons à l'exposé de DRUDE (1); remarquons seulement qu'un cristal absorbant possède toujours deux fois autant de constantes qu'un cristal transparent de même symétrie.

La classification des métaux d'après leurs propriétés optiques s'établira de la façon suivante :

A. Cristaux optiquement isotropes.

I. *Monoréfringents* : Système régulier. La surface d'onde est une sphère. **1** Constante.

(Très fréquemment les cristaux réguliers présentent cependant une double réfraction faible, non homogène, ce qu'on nomme des *anomalies optiques*, dont les causes secondaires ne sont pas encore suffisamment élucidées).

II. *Doués de pouvoir rotatoire*. Ici se placent une partie des cristaux du groupe 5 du système régulier. La surface d'onde est formée de deux sphères concentriques.

B. Cristaux optiquement anisotropes possédant un axe d'isotropie.

III. *Optiquement uniaxes sans pouvoir rotatoire* : Systèmes hexagonal et

(1) Wied. Ann. **40**, 665 (1890).

tétragonal. La surface d'onde (surface de HUYGHENS) est formée d'un ellipsoïde de révolution, dont l'axe de rotation coïncide avec l'axe cristallographique principal, et d'une sphère qui touche l'ellipsoïde aux pôles. Les cristaux optiquement uniaxes sont divisés en positifs et négatifs, selon que l'ellipsoïde de révolution est allongé ou aplati, 2 constantes.

IV. *Optiquement uniaxes avec pouvoir rotatoire* : Groupes 15, 17, 20. La surface d'onde est formée de deux surfaces de révolution séparées peu différentes d'un ellipsoïde et d'une sphère.

C. Cristaux optiquement anisotropes sans axe d'isotropie.

La surface d'onde de FRESNEL est chez tous une surface du 4^e degré, avec trois axes binaires de symétrie perpendiculaires entre eux ; elle est coupée par chacun de ses plans de symétrie suivant un cercle et une ellipse et elle a deux couples de plans tangents privilégiés qui la touchent suivant un cercle et dont les normales sont les *axes optiques*. Il n'y a de différences que dans l'orientation des axes optiques de symétrie, leur dépendance de la température et de la longueur d'onde de la lumière ; on obtient les trois classes suivantes :

V Cristaux à deux axes optiques du système *rhombique*, avec directions constantes (coïncidant avec celles des axes cristallographiques) des axes optiques de symétrie ; donc 3 constantes optiques.

VI. Cristaux à deux axes optiques du système *monoclinique*, chez lesquels un seul axe optique de symétrie a une direction invariable, parallèle à l'orthaxe ; 4 constantes.

VII. Cristaux à deux axes optiques du système *triclinique*, chez lesquels les trois axes optiques de symétrie ont une position variable ; 6 constantes.

Les lois de la double réfraction dans les cristaux anisotropes inactifs, c'est-à-dire dans les catégories III, V, VI, VII, peuvent être développées facilement de la façon suivante à l'aide de l'*ellipsoïde des indices*, dont les demi-axes ont les directions des axes optiques de symétrie et dont les grandeurs représentent les trois (ou deux) indices de réfraction principaux.

On trouve les vitesses de propagation et les directions de polarisation des ondes planes qui se propagent dans une direction donnée en menant par le centre de l'ellipsoïde des indices un plan perpendiculaire à cette direction et déterminant les axes principaux de la section elliptique ainsi obtenue ; ces axes principaux sont les directions de polarisation cherchées et leurs inverses sont les vitesses de propagation, rapportées à celles de l'air comme unité, où il faut toutefois remarquer que la vitesse de propagation de chaque onde est déterminée par celui des axes de l'ellipse qui est perpendiculaire au plan de polarisation. Les deux directions pour lesquelles l'ellipse d'intersection devient un cercle, et la direction de polarisation reste par suite indéterminée, en même temps que les deux vitesses de l'onde sont égales, s'appellent les *axes optiques*. Sur la construction indiquée repose la déduction des phénomènes variés de la double réfraction, sur lesquels nous ne pouvons nous étendre et qu'on trouvera exposés avec tous leurs détails dans la « *Physikalische Kristallographie* » de LIEBISCH.

Chez les cristaux de la catégorie IV, l'activité optique se superpose à la double réfraction ordinaire ; ceci a pour conséquence une polarisation *circulaire* dans la direction de l'axe d'isotropie et une polarisation *elliptique* dans les directions inclinées sur cet axe. Une superposition analogue de l'activité optique

et de la double réfraction ordinaire pourrait aussi se rencontrer dans les substances à deux axes optiques qui ont des formes cristallines « tournées dans elles-mêmes » mais elle n'a pas encore été mise en évidence, peut-être parce que le pouvoir rotatoire est masqué par la double réfraction dans toutes les directions qui ne font pas avec les axes optiques des angles très petits. Théoriquement, l'activité optique est possible dans tous les groupes qui ne possèdent ni un centre de symétrie, ni un plan de symétrie, donc, outre ceux déjà indiqués, dans les groupes 3, 8, 10, 22, 24, 27, 29, 32. L'expérience montre cependant que la forme cristalline « tournée dans elle-même » n'est pas nécessairement liée au pouvoir rotatoire, ce dont nous fournissons des exemples les nitrates de Pb, Ba, Sr, tétrartoédriques du système régulier. Il est à remarquer que les corps (organiques) qui sont actifs en solution cristallisent toujours en formes tournées vers elles-mêmes (PASTEUR, 1848), mais que la plupart des cristaux doués du pouvoir rotatoire (p. ex. NaClO_3 , NaBrO_3) donnent des solutions inactives. Quelques combinaisons du carbone seulement présentent une activité optique à l'état cristallisé et en solution, telles sont le sulfate de strychnine, le tartrate de rubidium, etc. ; voir pour cela H. TRAUBE, Jahrb. für Mineralogie, 1896, p. 788.

Nous allons maintenant nous occuper des *propriétés physiques de symétrie inférieure*. La plus importante de ces propriétés, par laquelle les cristaux du système régulier se distinguent des corps amorphes, est l'*élasticité*. D'après la théorie de l'élasticité, l'énergie potentielle de l'unité de volume d'un cristal déformé de façon homogène est une fonction quadratique de ce que KIRCHHOFF a appelé les grandeurs de déformation ; les coefficients qui entrent dans cette fonction sont ce qu'on nomme les *constantes d'élasticité* du cristal (en supposant qu'on ait choisi pour axes coordonnées les axes cristallographiques). D'après l'allure élastique des cristaux, on peut, comme l'a le premier montré MINNIGERODE (1), les ranger dans les 9 classes suivantes :

- a) Système régulier, groupes 1-5, avec 3 constantes d'élasticité.
- b) Système hexagonal, groupes 6-12 ; 5 constantes.
- c) Système hexagonal, groupes 13-15 ; 6 constantes.
- d) Système hexagonal, groupes 16 et 17 ; 7 constantes.
- e) Système tétragonal, groupes 18, 19, 20, 25 ; 6 constantes.
- f) Système tétragonal, groupes 23, 22, 24 ; 7 constantes.
- g) Système rhombique, groupes 25-27 ; 9 constantes.
- h) Système monoclinique, groupes 28-30 ; 13 constantes.
- i) Système triclinique, groupes 31-32 ; 21 constantes.

Qu'il n'y ait pas plus de groupes différents, cela provient de ce que les pressions élastiques, aussi bien que les grandeurs de déformation, sont des grandeurs symétriques par rapport à un centre. — La symétrie élastique se montre évidente surtout dans la dépen-

(1) MINNIGERODE. Gött. Nachr. 1884.

dance du *coefficient d'allongement* (c'est-à-dire la dilatation produite dans la direction de la traction par une force égale à 1) et de la direction ; la relation de ces deux grandeurs est donnée par une surface fermée, lorsqu'on porte sur chaque direction menée par un point fixe une longueur représentant le coefficient d'allongement correspondant. De même le *coefficient de torsion* d'un cylindre circulaire se présente comme une fonction de l'orientation cristallographique de l'axe du cylindre (Voir les nombreux travaux de W. VOIGT, dont LIEBSCH a donné un aperçu dans Phys. Krist., chap. IX, et tout spécialement l'exposé de VOIGT dans § 7 de « Krystallphysik », Leipzig, 1898). Remarquons spécialement que dans les groupes *b*) du système hexagonal toutes les directions également inclinées sur l'axe principal sont *équivalentes* au point de vue élastique, tandis qu'il n'en est pas de même pour les autres groupes du système hexagonal ni pour ceux du système tétragonal. Signalons aussi les très grandes différences des coefficients d'allongement et de torsion dans les diverses directions, qu'ont montrées de nombreuses observations sur le spath d'Islande, la dolomie, la tourmaline, la baryte, etc.

Les propriétés relatives à la *cohésion*, comme le *clivage*, la *dureté*, pour lesquelles les cristaux réguliers se montrent aussi anisotropes ne sont pas encore susceptibles d'une étude théorique.

Un phénomène physique qui n'a pas en lui-même de *symétrie centrale* et qui, par conséquent, conduirait à une tout autre classification des cristaux, c'est la *production d'électricité par déformation élastique ou thermique* (piezzo-électricité et pyro-électricité). Tant qu'on se borne à des déformations homogènes, ces phénomènes ne peuvent se produire que chez les cristaux dépourvus de centre de symétrie. En particulier la susceptibilité pyro-électrique par échauffement ou refroidissement uniforme (abstraction faite des groupes 30 et 32 non encore étudiés) est propre à ces groupes (7, 10, 14, 17, 19, 22, 27, 29) qui possèdent un axe de symétrie polaire distingué ; elle fournit en plus de la forme géométrique et des figures de corrosion un bon moyen de reconnaître ces groupes. Des exemples de ce cas nous sont fournis par KLiS^+ , la tourmaline, la calamine, la struvite, le sucre de canne, l'acide tartrique, tandis que, par exemple, le quartz dont les trois axes secondaires sont polaires, la boracite dont les quatre axes tertiaires le sont aussi, ne peuvent prendre des charges électriques (alternativement positives et négatives aux extrémités de l'axe polaire) que par un échauffement ou un refroidissement non uniforme.

Détermination de la symétrie cristallographique. — Si les cristaux à étudier sont transparents, on fera bien de commencer par l'examen optique. Au moyen d'un appareil de polarisation pour lumière parallèle ou d'un microscope muni d'un nicol polariseur et d'un nicol analyseur, on verra d'abord si le cristal est isotrope (uniréfringent ou doué de polarisation circulaire) ou anisotrope, et, dans ce dernier cas, comment les directions d'extinction (ce sont les directions qui doivent être parallèles aux plans de polarisation des nicols croisés pour que le cristal paraisse sombre, par conséquent les directions de polarisation des ondes qui traversent le cristal dans la direction de l'observation) sont orientées par rapport aux faces qui limitent le cristal. Ensuite on entreprendra la recherche en lumière polarisée convergente (avec l'appareil de NORREMBERG ou, pour les petits objets, avec un microscope disposé pour l'observation en lumière convergente) en faisant passer la lumière, ou bien à travers des faces parallèles du cristal convenablement choisies, ou bien à travers un couple de faces parallèles obtenues par la taille ou par le clivage ; souvent il sera avantageux, et l'on pourra ainsi éviter le polissage, d'entourer le cristal d'un liquide ayant à peu près le même indice de réfraction. Aux phénomènes caractéristiques d'interférence que nous allons mentionner, et qu'on observera d'abord en lumière homogène, on reconnaîtra si le cristal est à un axe ou à deux axes et comment dans ce dernier cas sont placés les axes optiques. Chez les cristaux uniaxes, avec les nicols croisés, on aperçoit dans les lames perpendiculaires à l'axe optique des cercles concentriques clairs et obscurs traversés par deux diamètres obscurs perpendiculaires entre eux ; dans les lames parallèles à l'axe, on voit des hyperboles équilatères ; les lames orientées autrement montrent suivant leur inclinaison sur l'axe des systèmes d'ellipses ou d'hyperboles disposées excentriquement. Dans les cristaux à deux axes optiques, on voit dans les plaques taillées perpendiculairement à la première ligne moyenne, c'est-à-dire à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques, pourvu que cet angle des axes ne soit pas trop grand, un système de *lemniscates*, qui sont traversées par deux droites obscures perpendiculaires entre elles ou par deux branches d'hyperbole, selon que le plan des axes coïncide avec la section principale du nicol (position normale) ou fait avec elle un angle de 45° (position diagonale). Dans les plaques perpendiculaires à la seconde ligne moyenne (bissectrice de l'angle obtus des axes) ou parallèles au plan des axes optiques on voit des systèmes d'hyperboles qui dans le second cas sont exactement équilatères, mais

non dans le premier. Enfin il faut encore remarquer que la figure d'interférence dans les lames d'un cristal biaxe perpendiculaires à un des axes optiques est formée de courbes presque circulaires traversées par une bande obscure. Dans la lumière blanche ces courbes d'interférence ne sont visibles que pour des lames suffisamment minces ou qui ne s'écartent que peu de la position normale à l'un des axes optiques ; la symétrie de la distribution des couleurs, que l'on observe dans la position normale et dans la position diagonale de la plaque et qui dépend de la position des lignes moyennes pour les diverses couleurs, permet de décider si le système cristallin est rhombique, monoclinique ou triclinique (On distingue chez les cristaux monocliniques trois espèces de « dispersion des axes optiques de symétrie » : 1° dispersion inclinée si les axes optiques sont dans le plan de symétrie, 2° dispersion horizontale et 3° dispersion croisée si le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie et la première ou la seconde ligne moyenne est parallèle à ce plan).

Après avoir obtenu de ces apparences optiques une certitude ou une certaine indication au sujet de la symétrie du cristal à déterminer, ce qui peut être d'une grande utilité surtout dans les combinaisons compliquées avec développement irrégulier des faces, on passera à la mesure des angles au moyen du goniomètre à réflexion, mais auparavant, pour s'orienter, on fera une esquisse représentant en perspective autant que possible le développement des diverses faces, que l'on désignera chacune par des lettres quelconques.

L'ensemble des mesures d'angles nous fournira de nouvelles indications sur la symétrie de la forme géométrique (en ce sens que des angles égaux sont formés par des faces équivalentes) et servira en outre à déterminer les éléments des axes (constants géométriques) du cristal. Le choix des faces fondamentales n'est plus arbitraire que dans les cristaux monocliniques et tricliniques (chez les premiers celui de 100 et 001, chez les seconds celui de 010 aussi) ; par contre on peut donner à une quatrième surface observée quelconque, qui n'est pas dans une même zone avec deux des premières, des indices arbitraires, par exemple 111, et d'après cela au moyen des angles (obtenus directement ou indirectement) de cette quatrième face avec les faces fondamentales calculer les axes unités $a : b : c$. (Les angles des axes entre eux sont déjà connus par l'établissement des faces fondamentales). Pour les autres faces du cristal on n'a besoin pour déterminer leurs indices que de deux mesures d'angles au plus (de zones différentes), mais d'habitude on en mesure plus, si possible, afin d'obtenir un moyen de vérifica-

tion des valeurs trouvées pour les éléments d'axes et les indices.

Si le développement des faces du cristal laisse subsister quelque doute sur le groupe du système cristallin, il faudra étudier les figures de corrosion, les phénomènes pyroélectriques, etc. Enfin après la détermination de la symétrie et des constantes géométriques, on essaiera encore d'autres propriétés physiques caractéristiques, avant tout le caractère (positif ou négatif) et la grandeur de la double réfraction ; on déterminera, chez les cristaux biaxes, *l'angle des axes optiques*, et chez les cristaux monocliniques et tricliniques *l'orientation des axes optiques de symétrie* pour les diverses couleurs. S'il est possible, on mesurera les indices principaux de réfraction par la méthode du prisme ou bien de la réflexion totale et éventuellement on examinera les phénomènes d'absorption (le *pléochroïsme*).

Polymorphisme. — Bien qu'en général toute substance ait une forme cristalline et une symétrie cristallographique caractéristiques pour elle-même, il y a des cas où une substance possède diverses formes cristallines. L'existence d'une seule et même substance (non pas seulement de même composition, mais encore de même constitution) sous deux ou sous plusieurs formes différentes, c'est-à-dire de symétrie différente ou tout au moins d'éléments d'axes différents, est ce qu'on nomme *dimorphisme* ou *polymorphisme*, suivant le cas. Ce phénomène a été observé pour la première fois par E. MITSCHERLICH sur le sel $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1821) et sur le soufre (1823). Les cristaux de diverses formes d'une substance polymorphe ont des modifications qu'il faut considérer comme analogues aux divers états d'agrégation ; c'est pourquoi on les désigne parfois sous le nom d'*isomères physiques*, par opposition aux isomères chimiques.

Voici quelques exemples importants de corps polymorphes (Pour les groupes auxquels appartiennent les modifications, voir l'énumération du tableau des 32 groupes).

C, S, Se, Sn ; Cu_2S , ZnS , HgS , FeS_2 ; As_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 (Quartz et Tridymite), TiO_2 ; AgI , HgI_2 ; CaCO_3 ; KNO_3 ; NaClO_3 , KClO_3 ; NH_4NO_3 ; K_2SO_4 ; $\text{NiSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Boracite, Al_2SiO_5 (Andalousite, Disthène et Sillimanite) groupe de l'Humite, Zoisite et Epidote, Leulite, Feldspath potassique ; en outre beaucoup de composés organiques, comme le Chloro-m-dinitrobenzène, le Chloro-o-dinitrobenzène, la Benzophénone, l'acide β -dibromopropionique, l'acide monochloracétique, le Mononitrotétra-bromobenzène, la Benzoïne, l'Ethane perchloré, l'Hydroquinone, la Malonamide, la m-Nitroparaacétoluide.

Le polymorphisme (au contraire de l'isomérisation chimique) est

limité à l'état solide, c'est-à-dire que dans la sublimation des modifications polymorphes il se forme des vapeurs identiques, dans la dissolution on obtient des solutions identiques, de même que la vapeur de la glace est la même que celle de l'eau et que la dissolution de l'eau ou de la glace dans l'alcool fournit le même alcool aqueux.

Mais la tension de vapeur de deux modifications, de même que leur solubilité, est en général différente ; deux formes polymorphes ne peuvent donc pas en général être en équilibre, car la vapeur de la forme qui a la plus grande tension de sublimation va distiller vers l'autre forme qui s'accroîtra aux dépens de la première. L'équilibre entre deux modifications ne peut évidemment exister qu'à la température où ces deux modifications ont la même tension de vapeur, c'est-à-dire au point d'intersection des deux courbes de tension de vapeur, exactement comme nous avons trouvé p. 83 que la coexistence de l'état liquide et de l'état solide est liée à l'égalité de la tension de vapeur.

Le point où les deux modifications coexistent s'appelle la *température de transformation* ; au-dessus de celle-ci c'est l'une des modifications, au-dessous c'est l'autre modification qui est stable, exactement comme au-dessous de 0° l'eau se solidifie et au-dessus la glace se liquéfie. Il y a une seule différence importante ; c'est que la glace ne peut être portée au-delà de son point de fusion sans se fondre et que la plupart des modifications peuvent se conserver assez longtemps au-delà de la température de transformation sans passer à la forme plus stable ; il en est même qui ne manifestent aucune tendance à le faire. Ainsi la calcite et l'aragonite peuvent subsister en présence l'une de l'autre entre de larges limites de température ; d'autres, comme le diamant et le graphite, n'ont jamais pu jusqu'ici se transformer l'un en l'autre, et inversement, par simple variation de la température. Souvent le passage à la modification stable est facilité par le contact avec la substance déjà modifiée, de même que la solidification d'un liquide en surfusion est provoquée par le contact avec la substance déjà solidifiée (1).

L'énergie que possèdent les deux modifications est en général assez différente, comme c'est le cas pour l'état solide et l'état liquide ; la chaleur dégagée par le passage d'une modification à l'autre s'appelle *chaleur de transformation*.

(1) Voir l'exposé de la littérature de la question et les expériences de W. SCHWARZ. Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift der phil. Fakultät. Göttingen 1892.

Les relations du phénomène se comprennent facilement par la fig. 8, qui, comme la fig. 4, p. 83, représente les courbes des tensions de vapeur des diverses modifications. L'intersection des deux courbes *a* et *b*, qui correspondent aux deux modifications A

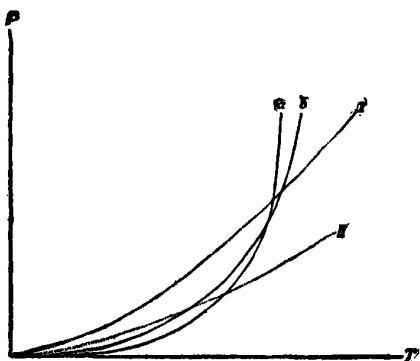


Fig. 8.

et B, est le point de transformation, car la tension de vapeur des deux modifications y est la même. Au-dessous de ce point, A possède la plus petite tension de vapeur et par suite est stable; inversement et pour la même raison, c'est B qui est stable au-dessus de ce point.

Le point de fusion de chaque modification est à l'intersection de la courbe de tension de vapeur correspon-

dante et de la courbe de tension de vapeur de la substance fondue. Deux cas peuvent se présenter (1). Ou bien cette courbe de tension de vapeur rencontre les courbes *a* et *b* au-dessus du point de transformation, c'est-à-dire qu'elle aurait la position I; ou bien, elle les rencontre au-dessous de ce point, position II. Dans le premier cas seulement le point de transformation peut être atteint effectivement; dans le second cas, cela est impossible puisque les modifications fondent auparavant. Le soufre nous présente un exemple du premier cas: chauffons du soufre rhombique à 93°6, il se transforme en la modification monoclinique; refroidissons le soufre monoclinique au-dessous de 93°6, il prend la forme rhombique. Un exemple du second cas est la benzophénone, qui existe sous deux modifications ayant des points de fusion différents; comme on le voit par la fig. 8, la modification stable doit avoir le point de fusion le plus élevé. On ne peut pas, par conséquent, dans ce dernier cas passer d'une modification à l'autre par simple variation de température; il faut plutôt chercher, par une surfusion convenable, à faire cristalliser la modification instable (2).

L'état amorphe. — Un liquide homogène qu'on refroidit suffi-

(1) OSTWALD, Allgem. Chem. 1. Aufl. I, 695 (1885); 2 Aufl. I, 948 (1891).

(2) Voir à ce sujet K. SCHAU, Arten der Isomerie. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

samment possède en général la propriété de cristalliser ; en certains points à l'intérieur du liquide se forment des noyaux qui s'accroissent plus ou moins rapidement et enfin, si la température est assez basse, amènent la cristallisation de la masse entière. Un corps liquide peut donc être d'autant plus facilement *sous-refroidi*, c'est-à-dire refroidi au-dessous de son point de fusion, qu'il s'y forme moins de noyaux et que ceux-ci s'accroissent avec une vitesse moindre.

Imaginons un liquide subitement refroidi jusqu'au zéro absolu ; évidemment la faculté de former des noyaux doit disparaître, puisque le mouvement moléculaire cesse, et par conséquent il ne peut se produire les rencontres des molécules favorables à la formation des cristaux (voir Livre II, chap. 2) ; de plus un noyau ne peut plus s'accroître puisque la vitesse de cristallisation doit devenir nulle au zéro absolu. Nous voyons donc qu'au zéro absolu l'état de surfusion d'un liquide serait pratiquement d'une stabilité parfaite, et il va de soi que, par suite de la suppression du mouvement moléculaire, la facilité du déplacement relatif des particules qui distingue l'état liquide cesse également d'exister, et, contrairement à ce qui a lieu pour l'état cristallisé, l'*isotropie parfaite* est maintenue.

De nombreuses expériences semblent indiquer qu'un tel état est possible chez beaucoup de substances aux températures ordinaires et même à des températures élevées, c'est-à-dire que l'état de forte surfusion peut devenir relativement stable ; c'est ce qu'on appelle depuis longtemps l'état *amorphe*, par opposition avec l'état cristallin (1). La caractéristique de l'état amorphe est donnée par ce qui précède ; extérieurement on y trouve tous les caractères de l'état solide, le frottement intérieur considérable et une grande élasticité de déplacement qu'on peut rapporter à une forte action réciproque des molécules ; mais les substances amorphes se distinguent des cristaux par une isotropie parfaite, d'une part, et par l'absence d'un point de fusion constant, d'autre part ; par la chaleur l'état amorphe passe d'une façon progressive et continue à l'état fluide, en même temps que toutes les propriétés varient avec la température sans le moindre saut brusque.

Comme les substances amorphes (p. ex. les verres) possèdent une élasticité de déplacement sensible, on devrait, d'après notre conception de leur nature,

(1) La conception que nous venons d'exposer de l'état amorphe se trouve développée dans l'ouvrage de G. TAMMANN, « Schmelzen und Kristallisieren », Leipzig 1903.

retrouver cette élasticité, bien qu'à un très faible degré, dans les liquides et même dans les gaz ; jusqu'ici, sans doute à cause de son extrême petitesse, cette propriété n'a pu être démontrée.

De bons exemples de l'état amorphe nous sont fournis par le quartz et les silicates (verres), et par de nombreux oxydes métalliques, etc. La formation de précipités amorphes, qu'il est difficile de laver et qui entraînent avec eux des substances étrangères dissoutes ou absorbées, est souvent une gêne ou un obstacle pour le traitement chimique.

Quelquefois on n'observe pas après des temps très longs la moindre apparence de cristallisation des substances amorphes ; d'autres fois la cristallisation se fait peu à peu, comme dans la « dévitrification » ; dans d'autres cas, elle est brusque à la façon d'une explosion. Dans la monographie précitée de TAMMANN, nous trouvons un exemple de ce dernier fait, celui de l'antimoine explosif découvert par GROVE (1885). Ce métal se sépare à l'état amorphe par l'électrolyse des solutions de chlorure d'antimoine (en retenant de ce chlorure) ; le passage à l'état cristallin est accompagné d'un dégagement de 21 cal. par gramme de matière ; si l'on chauffe de 400° à 460° un point de l'antimoine amorphe, il se produit une cristallisation brusque, qui, par suite de la chaleur dégagée, se propage avec la vitesse d'une explosion.

CHAPITRE IV

LES MÉLANGES PHYSIQUES

Généralités. — Après avoir étudié dans les chapitres précédents la façon de se comporter des substances chimiquement unitaires, nous allons nous occuper des propriétés les plus importantes des *mélanges physiques*. Sous ce nom nous comprenons *un complexe de diverses substances qui est en tous ses points physiquement et chimiquement homogène*. Suivant l'état d'agrégation nous aurons à distinguer les mélanges gazeux, liquides et solides ; dans les cas spéciaux nous les nommerons mélanges gazeux, solutions, mélanges isomorphes, alliages, etc.

Les mélanges physiques ne doivent pas être confondus avec les mélanges mécaniques grossiers des corps solides ou liquides (poudres, émulsions, etc.), dont les constituants particuliers peuvent être séparés sans intervention d'aucun travail dynamique (séparation sous le microscope, par la densité, la décantation, etc.) ; ils se produisent plutôt par la pénétration moléculaire réciproque des substances dont ils sont formés, et par suite la séparation de leurs composants est le plus souvent liée à une dépense de travail considérable, dont la connaissance est de la plus haute importance. Dans l'esprit de l'hypothèse moléculaire, les mélanges physiques se distinguent des substances chimiquement unitaires en ce qu'ils sont formés de molécules d'espèces différentes, tandis que celles-ci sont formées de molécules de même espèce.

Il n'y a que les gaz qui jouissent tous d'une miscibilité illimitée ; le pouvoir dissolvant réciproque de divers liquides ou d'un liquide pour un solide est le plus souvent limité, et plus rarement encore les substances cristallisées possèdent la propriété de former des cristaux mixtes en toutes proportions.

Mélanges gazeux. — Comme on pouvait le prévoir, c'est dans les mélanges gazeux formés par la pénétration réciproque (diffusion) de différents gaz que les relations sont le plus simples. Dans le cas où aucune réaction chimique n'intervient, les propriétés des

gaz particuliers ne sont pas altérées, c'est-à-dire que chaque gaz se comporte comme s'il était seul ; la pression exercée sur les parois du récipient, la réfraction et l'absorption de la lumière, la solubilité dans un dissolvant quelconque, la chaleur spécifique, etc., n'éprouvent aucun changement par le mélange. On peut donc, connaissant les propriétés des composants, prédire les propriétés d'un mélange gazeux de composition déterminée. Cette façon d'être peut de même être considérée comme une caractéristique des gaz parfaits ; il est d'ailleurs probable qu'à un examen plus attentif on découvrira de légers écarts à ces règles, puisque les lois des gaz ne sont qu'approximatives pour les gaz réels ; tout au moins est-il déjà démontré que la pression exercée par un mélange gazeux ne suit pas rigoureusement la loi additive.

Lorsqu'on mélange deux gaz en les laissant diffuser l'un dans l'autre à volume constant, il n'y a ni dégagement de chaleur ni production de travail extérieur ; dans ce phénomène l'énergie totale n'est donc pas changée. Cependant le phénomène convenablement conduit pourrait produire du travail extérieur, ce que l'on peut prévoir parce que le mélange de deux gaz se fait spontanément, et en effet, ici comme toujours, on obtient le maximum de travail lorsque l'opération a lieu par voie réversible.

On peut en réalité disposer un mécanisme très simple, fonctionnant de la façon désirée, et reposant sur la propriété de certaines parois de pouvoir être traversées par certaines substances et non par d'autres ; ces parois, qui dans ces derniers temps sont devenues un puissant auxiliaire des recherches théoriques et expérimentales, sont dites « *semi-perméables* ». Soient (fig. 9) dans la portion I, de volume v_1 , d'un cylindre, n_1 moléc. gr. d'un gaz, et dans la portion II, de volume v_2 , n_2 moléc. gr. d'un second gaz ; le système est maintenu à une température constante T. Dans le cylindre sont deux pistons a et b , mobiles et fermant bien, a étant perméable pour le premier gaz et non pour le second, tandis qu'inversement b laisse passer le second gaz et non le premier ; les deux tiges des pistons α et β qui traversent les deux bases du cylindre sans donner issue aux gaz servent à transmettre le mouvement des pistons à l'extérieur. Supposons qu'au commencement les deux pistons soient amenés au contact l'un de l'autre ; alors le premier gaz va exercer une pression sur le piston b , mais non sur le piston a qu'il traverse librement, et inversement : le second gaz par sa force expansive ne tendra pour la même raison qu'à mouvoir le piston a . Si aucun obstacle n'empêche le mouvement, les pistons se déplaceront jusqu'aux extré-

mités du cylindre, comme le montre la fig. 10, et en même temps aura lieu le mélange des deux gaz.

Si, au contraire, nous pressons sur les deux tiges des pistons, le premier gaz n'opposera une résistance qu'au mouvement du piston *b*, et le second gaz qu'au mouvement du piston *a*; ramenons donc les pistons à leur position primitive, nous réaliserons la séparation des deux gaz, qui reviendront à leurs volumes primitifs. Le phénomène est donc complètement réversible.

Le travail qu'on peut obtenir dans l'opération du mélange est facile à calculer. Pendant l'expansion chaque gaz pousse avec sa

Fig. 9.

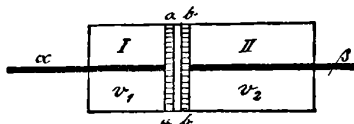
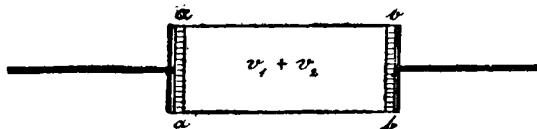


Fig. 10.



pression partielle le piston qui lui est imperméable et produit donc exactement le même travail que si le second gaz n'existait pas. Comme les n_1 molécules du premier gaz se dilatent de v_1 à $v_1 + v_2$, le travail produit est (p. 61)

$$A_1 = n_1 RT \operatorname{Lg} \frac{v_1 + v_2}{v_1},$$

et on trouve de même pour le travail du second gaz

$$A_2 = n_2 RT \operatorname{Lg} \frac{v_1 + v_2}{v_2};$$

la somme est

$$(I) \quad A = A_1 + A_2 = RT \left(n_1 \operatorname{Lg} \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \operatorname{Lg} \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right),$$

formule trouvée d'abord par LORD RAYLEIGH (1), et qui plus tard fut développée d'une façon indépendante et plus explicite par BOLTZMANN (2). Pendant la production de travail, puisque la diffusion mutuelle ne dégage pas de chaleur, le système devrait naturellement se refroidir, si nous ne le maintenions à température constante; dans ces conditions la chaleur équivalente au travail pro-

(1) Phil. Mag. 49, 344 (1875).

(2) Wiener Sitzungsber 1878, II, p. 733.

duit est empruntée au milieu ambiant, exactement comme dans l'expansion et la compression d'un gaz unique.

De l'équation (p. 28)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

résulte dans le cas actuel, puisque U est nul,

$$A = T \frac{dA}{dT},$$

ou, par intégration,

$$\text{Lg } A = \text{Lg } T + C,$$

C désignant une constante ; de là

$$A = cT,$$

c étant une nouvelle constante.

La thermodynamique confirme ainsi notre résultat précédent, en ce sens qu'elle exige la proportionnalité de A et de la température absolue, ce qui en réalité concorde avec la formule obtenue par la méthode qui vient d'être décrite.

Si certaine et évidente que soit la déduction précédente, elle ne devient probante que si l'on montre que les parois semi-perméables employées dans cette transformation sont effectivement réalisables ; les considérations thermodynamiques ne doivent être appliquées qu'à des cycles possibles dans la nature et non à des cycles fictifs ; autrement elles cesseraient d'être des preuves scientifiques pour devenir de pures spéculations arbitraires. Je dois d'autant plus insister sur ce point qu'on a trop souvent laissé de côté la question de la possibilité de la réalisation du processus. Comme les « parois semi-perméables » jouent maintenant dans beaucoup de considérations un rôle d'une importance peu commune et que leur introduction procure souvent une grande simplification de calcul et une démonstration plus frappante, il convient d'ajouter quelques mots pour justifier leur emploi dans les raisonnements thermodynamiques.

Dans certains cas on peut réaliser des parois possédant sans aucun doute les qualités désirées ; ainsi le palladium en lame a la propriété, surtout aux hautes températures, de se laisser traverser par l'hydrogène, tandis qu'il arrête les autres gaz. Une membrane mouillée laisse passer facilement les gaz très solubles dans l'eau et non les gaz peu solubles. Si l'on tend sur l'ouverture d'un entonnoir tournée vers le haut et dont le tube communique avec un manomètre à mercure une peau de vessie légèrement humide, et que sous un verre retourné au-dessus de l'entonnoir on fasse arriver du gaz ammoniac, on observe aussitôt une augmentation de pression de quelques dixièmes d'atmosphère due à la pression partielle de l'ammoniaque qui a diffusé à travers la membrane humide (1). Ainsi le dispositif expérimental représenté dans les figures 9 et 10 peut être réalisé pour l'ammoniaque et l'hydrogène. Par là est rendue très vraisemblable la généralité de la formule (1) p. 113, car cette formule est rigoureuse-

(1) Se recommande comme expérience de cours.

ment démontrée pour un cas déterminé, et il n'est guère possible d'admettre que la validité d'une loi naturelle dépende de cette question fortuite de savoir si nous sommes ou non en possession des parois désirées.

Un autre argument plus frappant encore, c'est qu'on a imaginé d'autres cycles qui permettent d'effectuer le mélange d'une façon isotherme et réversible et qui conduisent au même résultat, ainsi que BOLTZMANN l'avait explicitement démontré dès 1878. Nous allons présenter un tel cycle sous une forme très simplifiée. Supposons un dissolvant qui dissolve très facilement l'un des deux gaz à mélanger, et très difficilement l'autre gaz. L'eau est pour le couple de gaz azote et hydrogène sulfuré, et plus encore pour le couple azote et acide chlorhydrique, un dissolvant réalisant la condition voulue. S'il s'agit de séparer l'acide chlorhydrique de l'azote, amenons d'abord le mélange à un très grand volume V , mettons-le ensuite en contact avec un très grand volume d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, dont la concentration est prise telle que la pression partielle de l'acide gazeux qui est au-dessus soit égale à la pression de ce gaz dans le mélange gazeux de volume V . Si donc nous mettons le mélange gazeux et l'acide chlorhydrique en contact, ce dernier gaz ne va ni se dissoudre ni se dégager de la solution. Comprimons maintenant le mélange en contact avec la solution jusqu'à un volume très petit en comparaison de V , l'acide chlorhydrique va passer à peu près complètement en dissolution. Séparons alors de la dissolution l'azote qui est resté à peu près pur, et mettons en liberté la quantité d'acide chlorhydrique qui s'était dissoute ; la séparation est donc réalisée ; négligeons la tension de vapeur de l'eau, ce qui ne peut soulever aucune objection si nous opérons à une température assez basse, parce que la vapeur d'eau mélangée est presque totalement éliminée par la compression du mélange ; négligeons également la solubilité de l'azote dans la solution, il sera facile de démontrer que le travail dépensé pour la séparation est donné par la formule (I). Si nous prenons un liquide dans lequel la solubilité de l'azote ne soit pas négligeable, mais dans lequel les deux gaz soient inégalement solubles, nous pouvons par la répétition d'un cycle analogue à celui qui vient d'être décrit, par « dissolution fractionnée », effectuer la séparation des deux gaz par un processus isotherme et réversible, et, sans qu'il soit nécessaire de faire le calcul, nous pouvons conclure du second principe que le travail à dépenser est toujours indiqué par la formule (I), parce que la validité de cette formule a déjà été démontrée pour le mélange azote-acide chlorhydrique. Prenons maintenant un couple de gaz quelconques, nous pourrions toujours trouver un liquide qui les dissolve inégalement (autrement ils seraient chimiquement identiques) et, par conséquent, réaliser un cycle d'où la formule (I) se déduit ; *cette formule est donc générale, et il est en même temps démontré qu'il est permis d'opérer avec des parois semi-perméables s'il s'agit du mélange ou de la séparation de gaz chimiquement différents.*

Propriétés physiques des mélanges liquides. — Les relations sont beaucoup plus compliquées dans les mélanges liquides ou solides que dans les mélanges gazeux ; les propriétés de ces mélanges sont, en général, différentes de celles de leurs composants. Le volume d'un mélange est ordinairement différent de la somme des volumes des composants, car l'opération du mélange est accompagnée d'une contraction ou d'une dilatation souvent

peu considérable, il est vrai, mais très appréciable; de même la couleur, l'indice de réfraction, la chaleur spécifique, etc. ne peuvent plus se déduire des propriétés correspondantes des composants. Cependant on obtient souvent des résultats suffisamment approchés en calculant certaines propriétés des mélanges physiques d'après celles des constituants supposées inaltérées par le fait du mélange; avec OSTWALD nous dirons que ces propriétés sont *additives*; nous étudierons sur des exemples ce qu'elles ont de plus important.

Beaucoup de liquides, ainsi que de solides et de liquides, peuvent s'unir en un agrégat liquide homogène dont le volume est très voisin de la somme des volumes composants; désignons le volume du mélange par V et ceux des composants par V_1, V_2 , etc, nous aurons approximativement,

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

Les poids des divers composants étant m_1, m_2 , etc, désignons par v le volume de l'unité de masse du mélange, autrement dit le « volume spécifique » et par v_1, v_2 , — les volumes spécifiques des composants, l'équation précédente devient

$$v(m_1 + m_2 + \dots) = v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots$$

ou bien

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots} + v_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2 + \dots} + \dots$$

Le volume spécifique du mélange se calcule donc des volumes spécifiques des composants d'après la règle des mélanges, c'est-à-dire comme si chaque composant se trouvait dans le composé avec le volume spécifique qu'il possède à l'état libre. Dans ces conditions le volume spécifique est donc une propriété additive. Naturellement, et pour des raisons de nature algébrique, le poids spécifique, l'inverse de la grandeur précédente, ne peut être une propriété additive, et cet exemple nous montre qu'il suffit souvent d'une simple transformation algébrique des grandeurs déterminées par l'expérience, pour arriver à des relations plus simples.

La *capacité calorifique* d'un mélange liquide est de même souvent égale à la somme des capacités calorifiques de ses constituants. Désignons par c la chaleur spécifique d'un mélange qui contient m_1 gr. d'un composant de chaleur spécifique c_1 et m_2 gr. d'un autre composant de chaleur spécifique c_2 ; on doit avoir

$$c(m_1 + m_2) = c_1 m_1 + c_2 m_2;$$

comme le poids 0/0 du premier composant est $p = \frac{100 m_1}{m_1 + m_2}$, la chaleur spécifique c sera donnée par la formule

$$c = c_1 \frac{p}{100} + c_2 \frac{100 - p}{100}.$$

En fait ce calcul donne des résultats assez exacts pour certains mélanges tels que celui de chloroforme et de sulfure de carbone, où les différences entre le calcul et l'expérience restent inférieures à 1 0/0 ; pour d'autres, comme l'eau et l'acide acétique, les résultats du calcul sont encore passables ; mais pour les mélanges d'alcool et d'eau la chaleur spécifique vraie est notablement supérieure à celle que donne le calcul ; un mélange en parties égales n'a pas la chaleur spécifique moyenne $\frac{1,000 + 0,612}{2} = 0,806$, mais bien 0,910.

Les mélanges d'eau et de sels ont, en règle générale, une capacité calorifique beaucoup plus petite que celle de la somme des composants, parfois même plus petite que celle de l'eau contenue dans le mélange (THOMSEN, 1871 ; MARIIGNAC, 1873). Pour les solutions qui ne sont pas trop concentrées, on peut considérer la capacité calorifique comme sensiblement égale à celle de l'eau qu'elles contiennent ; c'est une règle importante pour la pratique de la thermochimie.

Ce sont principalement les propriétés optiques des mélanges qu'on a étudiées avec le plus de soin ; nous nous en occuperons dans le paragraphe suivant ; mais faisons remarquer d'une façon générale que jusqu'ici, aussitôt que l'on opère avec une exactitude suffisante, on a toujours trouvé, excepté dans un seul cas, des différences entre les valeurs données par l'expérience et les valeurs calculées en supposant la propriété additive, différences qui dépassent les erreurs d'observation ; d'après ce que nous savons, il n'y a dans les mélanges liquides (et solides) qu'une seule propriété qui soit rigoureusement additive, la masse, qui, d'après la loi de l'indestructibilité de la matière, doit demeurer constante dans le simple mélange comme dans la combinaison chimique.

Il n'y a aucun doute que les écarts de la loi additive que présentent les mélanges liquides ne puissent être un jour d'une grande importance pour connaître les forces qui agissent lors du mélange de deux liquides et savoir de quelle nature est l'action réciproque qui intervient. Qu'il y ait fréquemment, surtout lorsque l'eau est l'un des liquides, une action chimique, c'est-à-dire formation de nouvelles molécules ou décomposition de molécules existantes, c'est ce qui est maintenant hors de question, et on sait aussi que ces réactions sont le plus souvent incomplètes ; mais en

dehors de cela nous ne savons encore rien de certain. Peut-être pourrait-on soutenir que lorsque les propriétés du mélange s'écartent de la moyenne de celles des composants, une action chimique est vraisemblable, et que dans de tels mélanges on peut constater un certain parallélisme entre les écarts des diverses propriétés ; il semble au moins que la chaleur spécifique des mélanges s'écarte relativement plus de la valeur moyenne dans les cas où l'on observe une grande contraction, où, par conséquent, l'additivité des volumes spécifiques n'est plus exacte. Il est vrai que, d'autre part, l'expérience nous montre que certaines propriétés conservent un caractère additif même dans des combinaisons chimiques (voir Livre II, chap. 5) ; c'est pourquoi il ne faut user de ces conclusions qu'avec la plus grande circonspection.

Propriétés optiques des mélanges. — Le *pouvoir réfringent spécifique* d'un mélange (quotient de l'indice de réfraction diminué de 1 par la densité) peut se calculer au moyen des valeurs correspondantes des composants de la même façon que le volume spécifique, et, ainsi que LANDOLT l'a montré (1), les valeurs calculées du pouvoir réfringent spécifique d'un mélange concordent tellement bien avec celles que fournit l'expérience que des propriétés optiques on peut souvent déterminer avec certitude la composition du mélange. Ce résultat montre comment, par une habile combinaison de deux propriétés physiques, l'indice de réfraction et le poids spécifique dans le cas actuel, on peut arriver à des relations simples et utilisables.

Désignons par n l'indice de réfraction relatif à une raie quelconque du spectre mesuré pour un mélange de densité d , formé de p 0/0 d'un composant et de $(100 - p)$ 0/0 de l'autre composant ; soient n_1, d_1 et n_2, d_2 les grandeurs correspondantes pour chacun des deux liquides à l'état pur ; l'indice de réfraction du mélange se calculera par l'équation

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{n_1 - 1}{d_1} \frac{p}{100} + \frac{n_2 - 1}{d_2} \frac{100 - p}{100}.$$

Comme exemple de l'exactitude avec laquelle cette formule concorde avec les observations, citons une série de mesures effectuées sur des mélanges de bromure d'éthylène et d'alcool propylique, relatives à la raie du sodium et à la température de 18°07 (2).

(1) Lieb. Ann. Suppl. 4, 1 (1865) ; voir aussi GLADSTONE et DALE, Phil. Trans. 1838, p. 887.

(2) SCHÜTT, Ztschr. phys. Chemie 9, 349-377 (1892) Comp. PULFRICH, ib. 4, 161 (1889). BUCHKREMER, ib. 6, 161, 1890.

Dans la quatrième colonne sont inscrites les différences « calcul — observation » auxquelles on se heurte lorsque par la formule précédente on calcule n d'après les valeurs n_1, n_2, d_1, d_2, p et a trouvées expérimentalement. Les différences sont toutes de même sens et atteignent presque deux unités de la troisième décimale ; elles dépassent par conséquent plus de 100 fois les erreurs d'observation qu'on peut estimer à $\pm 0,00002$. Nous devons conclure de cet exemple que la règle des mélanges ainsi appliquée ne répond pas à une loi naturelle rigoureuse, mais que néanmoins, comme règle approchée, elle est susceptible d'application utile.

Indices de réfraction de mélanges de bromure d'éthylène et d'alcool propylique.

Bromure d'éthylène p. o/o	Densité	Indices de réfraction	Calcul — Observation	
			Diff. I	Diff. II
0	0,80659	1,386161	0,00000	0,00000
10,0084	0,86081	1,391892	+ 32	— 1
20,9516	0,92908	1,399136	+ 66	— 3
29,8351	0,99300	1,405958	+ 95	— 5
40,7320	1,08453	1,415815	+ 128	— 12
49,9484	1,17623	1,425748	+ 155	— 18
60,0940	1,29695	1,439013	+ 171	— 34
70,0123	1,44175	1,455063	+ 180	— 46
80,0893	1,62640	1,475796	+ 169	— 57
90,1912	1,86652	1,503227	+ 116	— 59
100	2,18300	1,540390	0,00000	0,00000

On a cherché s'il n'y aurait pas une autre fonction de l'indice de réfraction capable de mieux représenter le phénomène, et, en effet, guidé par certaines considérations théoriques, on a trouvé (Livre II, chap. 5) que l'expression $\frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, moins simple que $\frac{n - 1}{d}$, est bien supérieure comme exactitude. Dans la cinquième colonne du tableau précédent sont les différences « calcul — observation » auxquelles on arrive en calculant n d'après n_1, n_2, d_1, d_2, p et d , au moyen de la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{p}{400d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{100 - p}{400d_2}$$

l'accord entre le calcul et l'expérience est, en effet, beaucoup meilleur.

Ces résultats ont un intérêt en ce sens que par la règle des mélanges

$$R = R_1 \frac{p}{100} + R_2 \frac{100 - p}{100},$$

où la *réfraction spécifique* R représente une des expressions $\frac{n-1}{d}$ ou $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, on est à même de calculer au moyen de la *réfraction spécifique d'un mélange* celle de l'un des composants, si l'on connaît la composition du mélange et la *réfraction de l'autre composant*. Bien que ce mode de calcul ne donne que des résultats approximatifs, il n'en est pas moins important, pour la question de la relation de la *réfraction spécifique* et de la composition chimique (voir Livre II, chap 5), de pouvoir déterminer cette grandeur pour les substances qu'on ne peut étudier à l'état de liquide pur, mais seulement en présence d'un dissolvant.

Enfin on a encore essayé d'obtenir un accord plus parfait entre l'observation et l'expérience par l'introduction dans la formule simple des mélanges de constantes convenablement choisies dans chaque cas, par exemple, en faisant $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + C} \frac{1}{d}$, au lieu de $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$. Si utile que puisse être cette équation dans un cas particulier comme formule d'interpolation exacte, elle ne pourrait devenir d'un intérêt général que si l'on parvenait, par les écarts de la loi additive fournis par les valeurs numériques de telles constantes, à acquérir de nouveaux points de vue sur la nature des mélanges étudiés.

Propriétés unilatérales. — Pour la recherche de l'allure des mélanges, certaines propriétés physiques sont d'une importance particulière ; ce sont celles qui n'affectent que l'un des composants du mélange ; par exemple, si l'on mélange une substance colorée à une autre qui est incolore, une substance optiquement active à une autre qui est inactive, il est manifeste qu'on peut répondre avec certitude à la question de savoir si cette propriété a été modifiée ou non par le mélange ; c'est donc dans ces cas qu'on a le plus de chances d'atteindre des points de vue plus généraux. Si, par exemple, nous trouvons que le pouvoir réfringent d'un mélange est tel que le veut la loi additive, il est probable, mais il n'est pas démontré, que chaque composant conserve inaltéré dans le mélange le pouvoir réfringent spécifique qu'il avait à l'état libre, car il est possible que ce pouvoir ait augmenté pour l'un des constituants de la même quantité dont il aurait diminué pour l'autre. Mais si le pouvoir rotatoire spécifique d'une

substance est le même en solution qu'à l'état libre, la conclusion irréfutable c'est que dans le mélange la molécule produit la même rotation qu'à l'état libre. En fait, ces « *propriétés unilatérales* », comme on pourrait les appeler, sont devenues d'une importance capitale ; outre le pouvoir rotatoire et l'absorption de la lumière, il faut citer avant tout la conductivité électrique et la pression osmotique des substances en solution.

Pour ce qui concerne les deux propriétés optiques mentionnées, le pouvoir absorbant pour la lumière est fréquemment modifié à un haut degré par le mélange avec des liquides incolores ; en général, mais pas toujours, les bandes d'absorption d'une substance dissoute reculent vers le rouge d'autant plus que le dissolvant est plus réfringent (règle de KUNDT (1)). De même le pouvoir optique des molécules actives est, en règle générale, fortement influencé par la présence de molécules inactives, et cette influence, qui peut consister en une augmentation ou en une diminution de la rotation, augmente avec la quantité de la substance inactive ajoutée (2) ; mais on n'a pas encore trouvé de règles générales. On peut présumer que ces actions remarquables proviennent de la formation de nouvelles espèces de molécules dans le mélange, par une sorte de réaction incomplète.

Vaporisation des mélanges. — Une propriété des mélanges liquides qui varie avec la proportion des composants d'une façon beaucoup plus compliquée que celles que nous avons vues jusqu'ici, c'est la *tension de vapeur*. La vapeur émise par un mélange contiendra en général les mêmes composants que le liquide restant ; on a donc à considérer les *tensions partielles* des constituants, dont la somme est égale à la tension de vapeur du mélange. Quelquefois, il est vrai, la volatilité d'un composant est tellement faible qu'on peut négliger sa tension ; ainsi la tension des solutions salines dans l'eau est simplement égale à la pression de la vapeur d'eau qui se trouve en équilibre avec la solution.

La proposition suivante est générale et d'importance fondamentale : *la tension partielle de chaque composant d'un mélange est toujours plus petite que sa tension de vapeur à l'état libre (liquide ou solide) à la même température*. S'il n'en était pas ainsi, la vapeur du composant en question, dont la tension partielle est

(1) Voir à ce sujet P. STENGER, Wied. Ann. **33**, 577 (1888).

(2) On trouvera des détails dans LANDOLT, *Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen*, Braunschweig, 1898, p. 146 et suiv.

plus grande que la tension à l'état libre, serait sursaturée et devrait se séparer du mélange gazeux, ce qui reviendrait à une séparation spontanée du mélange en ses composants. Ainsi un phénomène qui produit spontanément, la formation d'un mélange, serait inversé sans aucune compensation, ce qui est impossible (Voir plus loin l'étude thermodynamique des mélanges liquides). Dans le chapitre suivant nous verrons que les tensions de vapeur des solutions étendues sont soumises à des lois très simples.

Pour les tensions de vapeur des mélanges de *deux liquides qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions*, nous pouvons, d'après la proposition que nous venons d'exprimer, prévoir ce qui suit. Si à un liquide A nous en ajoutons un second B en petite quantité, d'une part la tension de A est diminuée, et d'autre part la tension totale de la solution résultante est augmentée en raison de ce fait que la quantité de B dissoute émet aussi des vapeurs, et en réalité la tension de B dans la vapeur en contact avec la solution est d'autant plus grande que le coefficient de solubilité de la vapeur de B vis-à-vis du liquide A est plus faible. Selon que c'est la première ou la seconde action produite par l'addition de B qui est prédominante, la tension de vapeur de la solution sera plus petite ou plus grande que celle de A. Ceci est naturellement vrai pour la solution résultant de l'addition d'une petite quantité de A à B ; cette solution aura, suivant les circonstances, une tension plus faible ou plus forte que celle du liquide B pur. Comme les propriétés des mélanges doivent varier d'une façon continue avec la composition, il y aura, en ce qui concerne la relation de la tension de vapeur et des proportions des deux liquides, trois cas caractéristiques à distinguer :

I. La vapeur de A est facilement soluble dans B, et celle de B est facilement soluble dans A. Alors l'addition d'un peu de A à B comme celle d'un peu de B à A *diminue* la tension de vapeur de la solution formée. Partons du solvant A pur, dont la tension est p_1 à la température de l'opération, et ajoutons peu à peu des quantités croissantes de B ; la tension de vapeur va d'abord diminuer, passer par un minimum, augmenter ensuite et finalement, par addition d'une très grande quantité de B, se rapprocher de la tension p_2 du dissolvant pur B.

II. La vapeur de A est peu soluble dans B et celle de B peu soluble dans A. Alors la tension de vapeur de la solution formée va *s'élever* par addition d'un peu de B à A ou de A à B. Ajoutons successivement de nouvelles quantités de B à A, la tension de vapeur de la solution devient immédiatement supérieure à p_1 ,

augmente, passe par un maximum, diminue et enfin se rapproche de p_2 pour un grand excès de B.

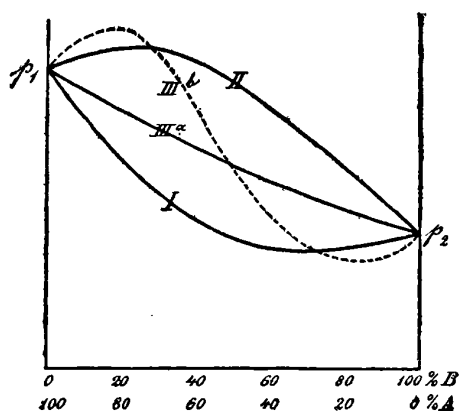
III. La vapeur de l'un des liquides est facilement soluble dans l'autre, mais celle de ce dernier n'est que difficilement soluble dans le premier. Pour un peu de B ajouté à A, la tension de vapeur de la solution formée diminue; elle augmente, au contraire, si l'on ajoute A à B.

Si la tension de vapeur p_1 de A est plus grande que la tension p_2 de B, par addition successive de B à A la tension va baisser d'une façon continue de p_1 à p_2 , sans passer par des maxima ni des minima (III a). Mais on pourrait encore concevoir le cas inverse, où l'addition de B à A augmenterait d'abord la tension et l'addition de A à B la diminuerait;

alors si l'on ajoute B à A par portions successives, la tension de vapeur du mélange commence par s'élever, atteint un maximum, s'abaisse ensuite jusqu'à devenir inférieure à p_2 , passe par un minimum et enfin, pour un grand excès de B, s'approche de p_2 (III b).

Ces relations ont été élucidées par un remarquable travail théorique et expérimental de KONOVALOF (1); les courbes de la figure 11 en donnent une vue d'ensemble. Ces proportions des composants sont portées en abscisses et les tensions de vapeur, en ordonnées. D'après les mesures de KONOVALOF, les mélanges d'acide formique et d'eau fournissent un exemple du cas I; les mélanges d'eau et d'alcool propylique sont un exemple de II, et pour III a nous avons les mélanges d'eau et d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique; par contre le cas III b, dont la courbe est tracée en ponctué, n'a pas, à ma connaissance, encore été réalisé (2).

Fig. 11.



(1) Wied. Ann. **14**, 34, 219 (1881); voir aussi DUHEM. Ztschr phys. Chem. **8** 337 (1881).

(2) OSTWALD a montré, (Lehrb. d. allg. Chem. 2 Aufl. II, 2 p. 642 (1899), que ce cas n'est possible que pour des vapeurs en état de dissociation: signalons ici la très lumineuse théorie de la vaporisation des mélanges, avec extension sur divers points, qui est dans cet ouvrage (p. 617 et suiv.).

Théorie de la distillation fractionnée. — Nous sommes maintenant à même de voir comment ces relations vont se présenter dans la vaporisation isotherme d'une solution, que nous pouvons, par exemple, supposer placée dans un cylindre dans lequel peut se mouvoir un piston fermant exactement. La vapeur de la solution a, en général, une composition différente de celle de la solution elle-même ; celle-ci va donc, par suite de la vaporisation, modifier sa composition et, par suite, sa tension de vapeur. *La variation de la composition du mélange doit se faire de telle façon que sa tension de vapeur diminue par suite de la vaporisation* ; s'il en était autrement, la pression augmenterait quand on soulève le piston et diminuerait quand on l'abaisse, et il serait impossible d'obtenir un équilibre stable entre la pression exercée par la vapeur et la pression extérieure. Dans la vaporisation, ce sont donc les portions les plus volatiles qui se vaporisent en premier lieu. Ainsi, après une vaporisation suffisamment prolongée, il doit rester : dans le cas I, le mélange à tension de vapeur minimum ; dans le cas II, l'un des deux dissolvants pur (suivant les proportions dans la solution primitive) ; dans le cas III_a, faisant abstraction du cas III_b (irréalisable ?) non encore réalisé, celui des dissolvants qui a la plus faible tension de vapeur.

Dans la pratique du laboratoire, on ne vaporise pas les mélanges à température constante, mais presque toujours on fait bouillir et on distille sous pression constante, par exemple, sous la pression atmosphérique. Comme presque toujours la vapeur a une composition différente de celle du mélange restant, on a là une des méthodes de séparation les plus importantes et les plus commodes. La séparation n'est naturellement jamais complète après une seule distillation, mais en reprenant les distillats qui ont passé à des températures différentes (*distillation fractionnée*) et répétant l'opération plusieurs fois, la séparation peut souvent être poussée très loin. La proposition énoncée, que la variation de la composition est de sens tel que la tension de vapeur diminue, équivaut à dire que *pendant la distillation le point d'ébullition s'élève*. Maintenant on voit facilement que dans le cas I on obtient finalement, comme résidu le moins volatil, le mélange qui a la plus faible tension de vapeur et, comme produit de la distillation fractionnée suffisamment répétée, l'un des deux liquides pur, celui qui était en excès par rapport au mélange à tension de vapeur minimum. Dans le cas II, au contraire, on obtient comme distillat définitif le mélange dont la composition correspond à la tension de vapeur maximum, et comme résidu le moins volatil

l'un des deux liquides, celui qui était en excès par rapport au distillat définitif. Ce n'est que dans le cas III_a que l'on peut, en répétant l'opération un assez grand nombre de fois, arriver à la séparation complète des deux constituants du mélange.

On peut donc, dans les conditions qui viennent d'être expliquées, réaliser des *mélanges à point d'ébullition constant* ; de tels mélanges (par exemple, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui distille à température constante) ont souvent été considérés à tort comme des combinaisons chimiques (hydrates), dont le caractère extérieur principal est d'avoir un point d'ébullition fixe. Abstraction faite de ce que cette propriété du mélange relève d'une circonstance en quelque sorte fortuite, que les tensions partielles des deux constituants sont dans un rapport tel que la vapeur ait la même composition que le mélange liquide, la proportion des composants varie encore avec la pression sous laquelle on effectue la distillation, ce qui n'est évidemment pas le cas pour les combinaisons chimiques.

Une théorie quantitative de la distillation fractionnée, qui n'est d'ailleurs applicable qu'au cas III_a, a été donnée par BARREL, THOMAS et YOUNG. Phil. Mag. (5), 37, 8 (1894) ; elle repose sur cette hypothèse, souvent vérifiée d'après les expériences de F. D. BROWN (Trans. Chem. Soc. 1879, p. 550, 1880, p. 49 et 304, 1884, p. 517), que les quantités des deux composants qui passent à chaque instant dans le distillat sont proportionnelles aux rapports de ces composants dans le liquide en ébullition. Si donc à une phase donnée de la distillation les deux constituants sont en quantités x et y dans le liquide, les quantités dx et dy qui passent à la distillation sont reliées par l'équation

$$\frac{dx}{dy} = c \frac{x}{y},$$

où c est un facteur de proportionnalité dépendant de la nature des deux liquides. Voir dans le même travail les essais de séparation des mélanges ternaires par distillation.

Etude thermodynamique des mélanges liquides. — Dans la formation d'un mélange il y a en général une certaine quantité de chaleur Q qui est dégagée ou absorbée ; le travail extérieur exercé, mesuré par le produit de la pression extérieure et de la variation de volume est extrêmement faible, de sorte que nous pouvons dire que la diminution U de l'énergie totale par le fait du mélange est égale à la chaleur de mixtion Q , dont la détermination expérimentale se fait par une simple mesure calorimétrique ; donc

$$U = Q$$

Lorsque pour une molécule de l'un des composants il y a x molécules de l'autre, Q est une fonction de x ,

$$U = Q(x),$$

qu'on a réussi quelquefois à exprimer par une formule simple ; ainsi J. THOMSEN (1) a représenté avec exactitude la chaleur dégagée dans le mélange d'une molécule d'acide sulfurique avec x molécules d'eau par la formule

$$Q(x) = \frac{17860 x}{x + 4,8}$$

La variation de la chaleur de mixtion avec la température est donnée par la différence de la capacité calorifique des composants et du mélange ; K_0 désignant la capacité calorifique des composants avant le mélange et K la capacité du liquide résultant, on a

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} = K_0 - K.$$

Cette équation nous montre qu'on ne peut avoir $\frac{dQ}{dT} = 0$, que si $K = K_0$, c'est-à-dire que la condition nécessaire et suffisante pour que Q ne varie pas avec la température, c'est que la chaleur spécifique du mélange puisse se déduire de celle des composants d'après la loi additive (p. 116).

Il est plus difficile, mais il est aussi plus important de déterminer la diminution de l'énergie libre résultant du mélange des deux liquides ; pour cette détermination il faudrait connaître un moyen d'effectuer l'opération d'une façon isotherme et réversible ; si l'on réussit à trouver plusieurs de ces voies et moyens, tous doivent donner la même valeur, et cette proposition nous fournira des résultats précieux lorsque nous étudierons les solutions étendues. En fait on peut par diverses voies, *distillation isotherme* (KIRCHHOFF), *transport électrique* (HELMHOLTZ), *osmose* (VAN'T HOFF), *solubilité élective*, etc., effectuer le mélange de deux liquides d'une façon isotherme et réversible, mélange qui se fait spontanément lorsqu'on met les deux liquides en présence, pourvu que ceux-ci soient doués de solubilité réciproque. Mais comme ces méthodes ont tiré leur principale utilisation pratique de leur application aux solutions étendues, ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant, nous ne considérons ici que la méthode la plus générale et la plus importante, celle de la séparation d'un mélange en ses composants par distillation isotherme.

Prenons un mélange formé par l'union de 1 mol du premier composant avec x mols du second, et supposons que la loi des gaz soit applicable à la valeur émise par le mélange, aussi bien qu'à celle des composants purs. Au besoin on peut d'ailleurs facile-

ment généraliser les formules pour le cas où la vapeur obéirait à une autre équation d'état (p. ex. à une équation de dissociation, à l'équation de VAN DER WAALS, etc.). Imaginons maintenant au-dessus du liquide deux membranes semi-perméables, l'une étant perméable pour la vapeur du premier constituant et l'autre pour celle du second. La vapeur émise par le mélange contient les deux composants, et soient à l'état de saturation, c'est-à-dire à l'état d'équilibre avec le mélange liquide, et à la température absolue T , p la tension de la première et P celle de la seconde des deux vapeurs; d'après la loi de Dalton, $p + P$ est la tension maximum du mélange; appelons p_0 et P_0 les tensions de vapeur à la même température des deux composants (solides ou liquides).

Nous pouvons concevoir le processus suivant : enlevons, en le faisant passer à l'état de vapeur saturée, un mol du premier composant (liquide pur), ce qui fournit le travail

$$p_0 v_0 = RT;$$

dilatons la vapeur jusqu'à ce que la tension soit passée de p_0 à p ; le travail produit est (p. 61).

$$RT \operatorname{Lg} \frac{p_0}{p};$$

mettons ensuite cette vapeur en contact avec la paroi qui lui est perméable et comprimons pour la faire traverser et se condenser dans le mélange, cette condensation se faisant sous la pression constante p , le travail qu'il faut dépenser pour cela est

$$pv = RT.$$

Pour faire en sorte que la composition du mélange et par suite la valeur de p ne change pas, vaporisons en même temps x mols du second composant, ce qui nous donne le travail

$$x P_0 V_0 = x RT$$

puis laissons par expansion la pression tomber de P_0 à P ; nous obtenons encore le travail

$$x RT \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P};$$

condensons-les ensuite, en même temps que le mol de la première vapeur, en faisant traverser la seconde membrane semi-perméable. Dans l'espace limité par les deux parois semi-perméables, les deux vapeurs se rencontrent avec les tensions respectives P et p ; nous avons à faire passer à travers ces parois des quantités telles qu'il se condense un mélange de composition $1 : x$, et alors il se condense un mol du premier composant sous la pression constante p et x mols

du second sous la pression constante P . Pour ces deux condensations il faut dépenser les travaux RT et $x RT$. Donc lorsqu'on fait passer 1 mol du premier composant à l'état de mélange on obtient le travail extérieur.

$$RT + RT \operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} - RT = RT \operatorname{Lg} \frac{p_0}{p}.$$

De même pour les x mols du second composant, on obtient le travail

$$x RT + x RT \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} - x RT = x RT \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P};$$

la somme de travail produit est donc

$$RT \left(\operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} + x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} \right).$$

Puisque ces diverses transformations ont été effectuées par voie isotherme et réversible, la grandeur précédente est le travail extérieur maximum ou la diminution de l'énergie libre A . Ainsi, cette dernière que nous désignons par $A(x)$, est

$$A(x) = RT \left(\operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} + x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} \right), \quad (1)$$

et

$$\frac{dA(x)}{dT} = R \left(\operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} + x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} \right) + RT \frac{d}{dT} \left(\operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} + x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} \right),$$

Portant ces expressions dans la formule (p.),

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

on trouve, en observant que $U = Q(x)$ (p.),

$$Q(x) = - RT^2 \frac{d}{dT} \left(\operatorname{Lg} \frac{p_0}{p} + x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} \right). \quad (2)$$

Cette formule permet de calculer la chaleur de mixtion des deux liquides d'après le coefficient de température de leurs tensions de vapeur et celui de la composition et de la tension de la vapeur émise par le mélange.

Du reste on peut encore trouver $A(x)$ en faisant distiller vers 1 mol du premier liquide x mols du second; alors la tension de vapeur de ce dernier dans le mélange passe de 0 à P et le travail obtenu est donné par l'intégrale

$$A(x) = RT \int_0^x \operatorname{Lg} \frac{P_0}{P} dx; \quad (3)$$

pour le calculer il faudrait connaître P en fonction de x . On peut

de même trouver $A(x)$ en faisant distiller 1 mol du premier composant vers x mols du second, d'où

$$A(x) = RT \int_0^1 \text{Lg} \frac{p_0}{\pi} dv;$$

pour le calcul il faut naturellement connaître la pression partielle π du premier composant en fonction du nombre v de mols qui sont en présence de x mols du second.

De (1) et (3) nous obtenons

$$\text{Lg} \frac{p_0}{p} + x \text{Lg} \frac{P_0}{P} = \int_0^x \text{Lg} \frac{P_0}{P} dx$$

Portons cette expression dans (2), il vient

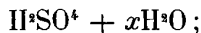
$$\dot{Q}(x) = -RT^2 \frac{d}{dT} \int_0^x \text{Lg} \frac{P_0}{P} dx,$$

ou, en différentiant par rapport à x .

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial \text{Lg} \frac{P_0}{P}}{\partial T}$$

Cette dernière équation, qu'on peut d'ailleurs déduire facilement par la considération de la distillation isotherme de l'un des composants vers une grande quantité du mélange, a été obtenue pour la première fois par KIRCHHOFF (1), et est un cas particulier de la précédente plus générale; elle a été appliquée par lui au calcul de la courbe de la tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acide sulfurique mesurée par REGNAULT, la chaleur de mixtion de ces mélanges étant connue (p. 126), le calcul a fourni un résultat satisfaisant.

La signification physique de $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ est donnée par le dégagement de chaleur qu'on observe lorsqu'on ajoute, par exemple, 1 mol de H^2O à une très grande quantité d'un mélange de composition



si d'ailleurs on essaye de calculer cette quantité de chaleur d'après la tension de vapeur d'un tel mélange mesurée par REGNAULT et celle de l'eau pure, on obtient des nombres assez éloignés de la vérité (2); cela provient de ce que de petites incertitudes sur les valeurs de P , dont la mesure est en outre très diffi-

(1) Pogg. Ann. **104** (1856); Ges. Abh. p. 492.

(2) Voir R. v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. **27**, 542 (1886).

cile, influencent fortement le résultat du calcul, et c'est pour ce motif que jusqu'ici l'application quantitative de la formule de KIRCHHOFF au calcul de la chaleur de dilution a toujours échoué devant la difficulté de mesurer les tensions de vapeur des mélanges avec une exactitude suffisante. Mais on peut au moins emprunter aux mesures de TAMMANN (1) ce résultat qualitatif, que, comme l'indique la formule de KIRCHHOFF, pour les solutions où l'addition d'eau dégage de la chaleur (H_2SO_4 , CaCl_2 , etc.), c'est-à-dire où $\frac{\partial Q}{\partial x} > 0$, le rapport $\frac{P_0}{P}$ diminue quand la température s'élève, et de même l'abaissement relatif de la tension $\frac{P_0 - P}{P}$, tandis que ces grandeurs augmentent avec la température pour les solutions où l'addition d'eau entraîne une absorption de chaleur.

Les formules précédentes nous montrent, ce qui a été indiqué pour la première fois dans la seconde édition de cet ouvrage, que l'on peut calculer la composition de la vapeur émise par un mélange si l'on connaît les courbes de tension de vapeur des deux composants à l'état pur (liquide ou solide) et la tension partielle de l'un des composants du mélange en fonction des proportions de ce mélange. On trouvera une série plus complète de déductions sur ce sujet chez DUHEM, Solutions et mélanges, Trav. et Mém. des Facultés de Lille, nos 12 et 13, et chez M. MARGULES, Wiener Sitzungsber. **104**, 1243 (1895), qui a entre autres calculé une série d'exemples. Voir aussi LEHFELDT, Phil. Mag. (3) **40**, 397 (1895) et DOLEZALEK, Ztschr. phys. Chem. **26**, 321 (1898).

Si l'on différentie les équations (1) et (3) on obtient :

$$\text{de (1),} \quad \frac{dA}{dx} = RT \left(-\frac{dLgP}{dx} + LgP_0 - x \frac{dLgP}{dx} - LgP \right),$$

$$\text{de (3),} \quad \frac{dA}{dx} = RT LgP_0 - RT LgP,$$

d'où résulte immédiatement l'équation différentielle donnée par DUHEM (l. c.)

$$\frac{dLgP}{dx} + x \frac{dLgP}{dx} = 0.$$

Pour les applications de cette équation, comp. GAHL, Ztschr. phys. Chem. **33**, 178 (1900) et ZAWIDZKI, *ibid.* **35**, 129 (1900).

Point critique des mélanges. — Lorsqu'on chauffe les mélanges, on observe aussi les phénomènes caractéristiques que nous avons appelés les phénomènes critiques (p. 75). Des grandeurs critiques des mélanges, on n'a guère jusqu'ici mesuré dans une certaine étendue que la température, ce qui a fourni cette loi (2), que la température critique d'un mélange contenant pour 100 parties

(1) Mém. de l'Ac. de Saint-Petersbourg **35**, N° 9 (1887).

(2) PAWLEWSKI Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2633 (1883).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en poids n et 100 — n parties de deux liquides dont les températures critiques sont respectivement t_1 et t_2 , est donné par la formule

$$t = \frac{nt_1 + (100 - n)t_2}{100}.$$

Inversement on peut utiliser cette formule pour déduire de la température critique d'un mélange celle de l'un des composants, celle de l'autre étant connue.

G.-C. SCHMIDT (1) a trouvé que la règle précédente, *qui fait du point critique une propriété additive*, est très bien vérifiée; les différences entre le calcul et l'expérience ne dépassaient jamais 4 degrés et étaient irrégulièrement dans un sens ou dans l'autre, de sorte qu'elles peuvent s'expliquer, au moins en partie, par l'incertitude des observations.

Plus tard J.-C. KUENEN (2) a trouvé cependant que les températures critiques de certains mélanges, comme ceux de l'éthane et de l'oxyde azoteux, sont parfois notablement inférieures à celles des composants.

Mélanges isomorphes. — La faculté de deux corps cristallisés de pouvoir s'unir pour former un cristal mixte homogène est assez rare, bien qu'elle ne soit pas, comme on l'avait cru autrefois, limitée aux substances semblables aux points de vue chimique et cristallographique (substances ayant la même symétrie et presque les mêmes constantes géométriques); après qu'on a reconnu que des substances comme l'albite et l'anorthite, le chlorure ferrique et le sel ammoniac, l'iodure de tétraméthylammonium et le chlorhydrate de chrysoïdine, des substances chez lesquelles on chercherait vainement une analogie de composition et de constitution, sont capables de former des cristaux mixtes (3), il ne peut plus y avoir de doute que par des recherches plus étendues le nombre de ces exemples ne doive s'accroître (voir le paragr. *Isomorphisme*, Livre II, chap. 1).

On ne peut méconnaître que de tels mélanges solides ne soient à divers points de vue analogues aux mélanges liquides; de même qu'on trouve des liquides qui sont miscibles en toutes proportions (p. ex. l'eau et l'alcool) et d'autres, de miscibilité limitée, qui ne peuvent se dissoudre l'un l'autre que partiellement, on trouve

(1) Lieb. Ann. **266**, 266 (1894).

(2) Phil. Mag. **40**, 173 (1895).

(3) Voir particulièrement les recherches de O. LEHMANN, *Molekularphysik*. T. I et II; Leipzig, 1888.

des corps qui peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions (p. ex. les aluns) et d'autres où la série des mélanges présente une lacune, comme, par exemple, le sulfate et le séléniate de glucinium.

Souvent deux sels peuvent cristalliser ensemble en proportion moléculaire, tandis qu'autrement ils ne présentent qu'une miscibilité partielle, quelquefois à peine sensible ; ce *sel double* forme un point singulier dans la lacune que renferme la série des mélanges. Pour ce cas aussi on trouve une analogie à certain point de vue dans certains couples de liquides qui ne possèdent qu'une solubilité réciproque limitée, mais sont capables de former un mélange moléculaire homogène en forme de combinaison chimique. Ainsi, par exemple, l'amylène (C^5H^{10}) et l'eau (H^2O) ne se mélangent presque pas, et cependant ils peuvent s'unir en proportion moléculaire pour former l'alcool amylique ($C^5H^{10} + H^2O = C^5H^{12}O$) ; cette substance apparaît ainsi comme un point singulier dans la lacune que présente la miscibilité de l'amylène et de l'eau. Naturellement cette analogie ne présume rien de la question de savoir si la nature de la liaison chimique n'est pas ici entièrement différente de celle d'un sel double.

La propriété que possède l'eau de s'unir à beaucoup de substances en qualité d'*eau de cristallisation*, propriété qui, d'ailleurs, n'appartient pas qu'à elle seule (alcool, benzène de cristallisation, etc.), pourrait aussi se ranger à côté de la formation des sels doubles.

Naturellement les relations sont plus variées dans les mélanges cristallisés que dans les mélanges liquides, car la forme cristalline intervient comme un nouveau facteur d'importance décisive. Nous allons résumer ici, d'après l'exposé donné par RETGERS (1), les différents cas à considérer dans la miscibilité des cristaux.

1. Les deux substances forment une série complète de mélanges ; on peut préparer des cristaux mixtes où les deux substances entrent dans toutes les proportions ; c'est l'isomorphie vraie. Exemples : $ZnSO^4 + 7H^2O$ et $MgSO^4 + 7H^2O$.

2. Les deux substances, en raison de *faibles* différences dans les angles des cristaux ou dans le volume moléculaire, ne peuvent s'unir que suivant des proportions limitées ; dans ce cas on dit encore qu'il y a isomorphie vraie. Exemples : $KClO^3$ et $TlClO^3$, $BaCl^2 + 2H^2O$ et $SrCl^2 + 2H^2O$.

3. Les deux substances ont une forme plus ou moins *différente*

et se mélangent en quantités considérables ; la lacune dans la série des mélanges est relativement étroite. Exemple : NaClO^3 (régulier) et AgClO^3 (quadratique).

4. Le mélange ne se fait qu'en petites quantités ; il n'est démontré que par des réactions microchimiques sur des fragments exempts d'inclusions ; la lacune de la série des mélanges est très grande. Exemple : KNO^3 et NaNO^3 .

Les cas 3 et 4 sont des cas d'« isodimorphie » ; on entend sous ce nom le phénomène présenté par deux substances différentes cristallisant chacune sous deux formes isomorphes deux à deux. Mais très souvent les deux modifications ne sont pas connues à l'état libre, il y en a une qu'on ne connaît qu'à l'état de mélange isomorphe. Dans les mélanges cités 3 et 4, l'une des deux substances, celle qui est en excès, impose en quelque sorte sa forme à l'autre.

5. Au milieu de la série se trouve un sel double isolé, qui cristallise autrement que les termes extrêmes de la série et ne se mélange à aucun des sels simples. La lacune entre les deux parties de la série est ordinairement très grande. La connaissance de ce cas est d'importance, parce qu'à un examen superficiel il est facile de prendre le sel double pour un mélange isomorphe et le phénomène pour une isomorphie vraie, surtout si le sel double ressemble à l'un des termes extrêmes. Exemple : le spath calcaire est la magnésite qui, cristallisant en proportions moléculaires, forment la dolomie.

6. Les deux substances ne se mélangent pas sensiblement.

Pour résoudre dans la pratique la question du degré de miscibilité, on fera, d'après RETGERS, une série de dissolutions contenant les deux corps dans les proportions les plus diverses ; par évaporation du dissolvant on produit les cristaux dont on a à étudier la constitution. Pour obtenir des produits aussi homogènes que possible, il convient d'opérer sur de grandes quantités de solution et on n'étudie que les cristaux déposés les premiers ; car, plus la composition de la solution varie avec la quantité de ces cristaux, plus grand est le danger d'obtenir des produits non homogènes.

Dans ce qui suit, nous entendrons sous le nom de *mélange isomorphe* tout cristal mixte dont la composition est susceptible de variation continue entre des limites plus ou moins étendues ; chaque terme d'une série de mélanges complète ou incomplète est un mélange isomorphe, mais non le sel double isolé.

Propriétés physiques des cristaux mixtes. — L'analogie des mélanges liquides et des mélanges solides s'étend encore, en ce sens que là comme ici beaucoup de propriétés du mélange sont

additives, c'est-à-dire peuvent se calculer d'après les propriétés des composants libres, par l'emploi de la règle de société.

Ceci est vrai en particulier pour le volume des cristaux mixtes, qui est très souvent égal à la somme des volumes des composants à l'état libre ; en d'autres termes, on n'observe dans le mélange de deux cristaux ni contraction ni dilatation.

Comme exemple nous donnons une table de RETGERS (1), auquel nous devons des mesures très précises sur les volumes spécifiques des cristaux mixtes de sulfate de potassium et de sulfate d'ammonium :

Composition en poids o/o		Volumes spécifiques		Différ.
(NH ⁴) ² SO ⁴	K ² SO ⁴	observés	calculés	
0	100	0,3751	(0,3751)	—
5,45	94,55	0,3885	0,3855	+ 0,0030
8,33	91,67	0,3879	0,3906	— 0,0027
15,03	84,97	0,4042	0,4037	+ 0,0005
18,45	81,55	0,4080	0,4098	— 0,0018
20,55	79,45	0,4112	0,4138	— 0,0026
26,47	73,53	0,4270	0,4250	+ 0,0020
29,30	70,70	0,4365	0,4307	— 0,0002
42,67	57,33	0,4572	0,4556	+ 0,0016
65,35	34,65	0,4990	0,4988	+ 0,0002
83,37	16,63	0,5311	0,4324	— 0,0013
100	0	0,5637	(0,5637)	—

Tandis que chez les mélanges isomorphes, autant que nous savons, la loi précédente s'applique avec une grande exactitude, elle a besoin d'une modification pour les *mélanges isodimorphes*. Le sulfate de magnésium et le sulfate de fer, dont le premier cristallise dans le système rhombique et le second dans le système monoclinique, peuvent former des cristaux mixtes rhombiques et monocliniques, et ils ne possèdent en même temps qu'une miscibilité limitée, car ils ne font pas de cristaux mixtes contenant plus de 54 0/0 et moins de 81,22 0/0 de sulfate de magnésium (au moins à la température ordinaire) : les cristaux qui renferment le sel de Mg en excès sont rhombiques, et ceux qui ont un excès du sel de Fe sont monocliniques. Si l'on cherche à déterminer le volume spécifique des cristaux mixtes d'après ceux des sels purs (Fe 0,5269 ; Mg. 0,5963), on arrive à des divergences unilatérales ; mais si l'on

(1) Ztschr. physik. Chem. **3**, 497 (1889) ; voir aussi **3**, 289 ; **4**, (1889) ; **5**, 436 ; **6**, 193 (1890) ; **8**, 6 (1892).

le volume spécifique du sel de fer égal à 0,5333 dans les cristaux rhombiques et à 0,5269 dans les cristaux monocliniques, celui du sel de magnésium égal à 0,5914 dans les cristaux monocliniques et égal à 0,5963 dans les cristaux rhombiques, les divergences disparaissent presque complètement ; il est donc vraisemblable que les deux nombres précédents représentent le volume spécifique du sel de fer rhombique (qui n'existe pas libre) et du sel de magnésium monoclinique. *Il est probable que dans les mélanges isodimorphes chaque sel possède en général un volume spécifique plus ou moins différent de celui qu'ils ont à l'état libre*, ce qui est d'accord avec ce fait que les modifications dimorphes ont à l'état libre des densités différentes.

Les propriétés optiques des cristaux mixtes sont aussi additives, comme il résulte des observations de SCHUSTER (1878), DUFET (1878), FØEK (1880), BODLAENDER (1882), etc. ; naturellement la structure cristalline apporte certaines complications (1).

Fusion et solidification des mélanges. — L'étude des lois qui régissent la solidification des mélanges liquides est d'une importance très grande pour la pratique, car une méthode de séparation très employée, celle de la *cristallisation fractionnée*, repose sur la solidification partielle des mélanges. La théorie de ce phénomène n'est pas aussi complètement développée que celle de la distillation fractionnée et elle exige encore des recherches expérimentales ; cependant, comme nous allons le voir, les principes fondamentaux en sont sûrement établis.

Lors de la solidification d'un mélange, le constituant qui se sépare à l'état solide peut être ou *homogène*, c'est-à-dire formé d'un seul composant du mélange, ou bien un mélange isomorphe de plusieurs composants, ou bien encore il y a formation simultanée de plusieurs corps solides ; ainsi, par exemple, une solution aqueuse peut en cristallisant séparer de la glace, du sel ou un hydrate, etc. ; elle peut même aussi déposer plusieurs de ces corps à la fois. Il y a donc une certaine complication plus grande que dans la vaporisation, où le gaz séparé est toujours homogène.

Considérons en premier lieu le cas simple où *un des composants du mélange se solidifie à l'état pur* ; nous en déduisons cette proposition simple, que *le point de solidification d'un tel mélange est toujours inférieur à celui de la substance séparée prise à l'état libre*.

La preuve de cette proposition fondamentale résulte de cette

(1) Voir à ce sujet F. POCKELS, Jahrb. f. Miner, **8**, 117 (1892).

considération (p. 121) que la tension de vapeur d'une substance dans un mélange est toujours plus faible qu'à l'état libre ; le point de fusion, qui est à l'intersection des courbes de tension de la substance à l'état solide et à l'état liquide (voir p. 83 et 108), se trouve donc abaissé.

On peut citer de nombreux exemples à l'appui de cette règle. Les solutions salines se congèlent (c'est-à-dire séparent de la glace) toujours à une température plus basse que l'eau pure ; d'autre part, elles séparent aussi du sel solide à une température inférieure au point de fusion du sel ; on peut donc considérer la cristallisation d'un sel dissous comme la solidification ordinaire de ce sel, dont le point de fusion a été fortement abaissé par la présence de l'eau. Le phénol, comme on sait, se liquéfie en présence de l'eau à une température bien inférieure à son point de fusion (42°), et ce phénomène doit être interprété comme un abaissement du point de fusion par le mélange avec l'eau. De plus la grande fusibilité relative des alliages métalliques, bien connue et souvent utilisée dans l'industrie, est un phénomène du même genre ; le fer riche en carbone fond à une température moins élevée que le fer pur ; ce sont surtout les alliages de Rose, de Wood, de Lipowitz, etc. qui sont des exemples éclatants de la façon dont les composants abaissent mutuellement leurs points de fusion. De même les mélanges de sels, d'acides gras, etc. sont remarquables par leur point de fusion peu élevé. Ce dernier cas a été amplement étudié par HEINTZ (1).

Dans le chapitre suivant nous verrons que l'abaissement du point de fusion des solutions étendues est régi par des lois très simples.

Les choses sont essentiellement différentes lorsque dans un mélange liquide se solidifie un mélange isomorphe ou une combinaison chimique (hydrate, sel double, substance contenant de l'alcool, du benzène, etc. de cristallisation, etc.) ; alors, suivant les conditions, le point de fusion peut être supérieur ou inférieur à ceux des composants du mélange. Ainsi, par exemple, l'addition de β -naphтол à la naphталine élève le point de fusion de cette dernière, et par conséquent ce n'est plus de la naphталine pure qui se solidifie, puisqu'alors il y aurait nécessairement abaissement du point de fusion, mais bien un mélange isomorphe des deux composants (2). Il est remarquable que dans les conditions indiquées le point de solidification d'un liquide, tout comme le point d'ébullition, puisse par l'addition d'une substance étrangère être élevé ou abaissé

(1) HEINTZ, Pogg. Ann. 92, 588 (1854).

(2) VAN'T HOFF, Ztschr. physik. Chem. 5, 388 (1890) ; VAN BIJLERT, *ibid.* 8, 343 (1894).

suivant les circonstances. Si, par des additions successives de l'un des composants, le mélange solide séparé change de composition d'une façon continue, on pourra représenter la relation entre le point de fusion et la composition du mélange par une courbe continue allant du point de fusion de l'une des substances pure au point de fusion de l'autre; mais ce cas semble être une rareté, parce que, par suite de changements brusques dans la nature de la substance déposée, l'un des composants solide étant remplacé par l'autre ou par une combinaison moléculaire des deux composants, telle qu'un hydrate, la courbe en question présente des changements brusques de direction; on trouve de ces exemples dans les observations de VIGNON (1) et de MIOLATI (2).

On a rencontré un cas où la composition de la substance solidifiée *varie d'une manière continue avec celle du mélange*, où par conséquent le point de solidification de ce dernier se déplace par la variation de la composition sur une courbe continue, c'est-à-dire ne présentant pas de changements brusques de direction; c'est dans les *mélanges isomorphes de substances chimiquement analogues*. KÜSTER (3), qui le premier a observé ce fait, a trouvé des relations très simples: le *point de fusion se détermine d'après la composition par l'emploi de la simple règle des mélanges*. La concordance entre les points de fusion observé et calculé est meilleure si l'on exprime la composition du mélange en molécules (nombre de molécules d'un composant pour 100 molécules du mélange) que si on l'exprime en poids. Une condition nécessaire pour l'application de cette règle, c'est que le liquide et le cristal formé aient la même composition; le moyen le plus simple de voir si cette condition est réalisée, c'est d'observer si le point de solidification du mélange liquide est indépendant ou non de la quantité de matière solidifiée, par conséquent si la température est constante ou non pendant la solidification; ce n'est que dans le premier cas que le mélange ne change pas de composition pendant la solidification. Dans tous les cas où le mélange liquide et le mélange solidifié ont une composition sensiblement différente, on trouve des différences notables entre les valeurs observées du point de fusion et celles qu'on calcule par la règle des mélanges. Les mélanges d'hexachloro- α -cétol- γ -R-pentène ($C^5 Cl^6 O$) et de pentachloromonobromo- α -cétol- γ -R-pentène ($C^5 Cl^5 BrO$) obéissent d'une façon remarquable

(1) L. VIGNON, Bull. soc. chim. [3], 7, 387, 656 (1892).

(2) MIOLATI, Ztschr. physik. Chem. 9, 649 (1892).

(3) F. W. KÜSTER, Ztschr. physik. Chem. 5, 701 (1890); 8, 677 (1891).

à la règle simple indiquée, comme le montrent les nombres suivants de KÜSTER.

Mol. C ^s Cl ^s BrO sur 100 mol. de mélange	Point de solidification	
	observé	calculé
0,00	87,50	—
5,29	87,99	88,04
8,65	88,30	88,38
25,32	89,85	90,09
42,26	91,61	91,81
71,33	94,59	94,78
90,45	96,67	96,74
98,00	97,49	97,50
100	97,71	—

Souvent, comme nous l'avons déjà vu, plusieurs substances se séparent en même temps du mélange ; quant à la position du point de solidification dans les cas de cette espèce, on ne peut rien dire de certain, car il peut être au-dessous ou au-dessus de ceux des composants. En général, par suite de la solidification, la composition du liquide restant va se modifier, et cette modification, quelle que soit la constitution des portions solidifiées, sera toujours de sens tel que *le point de solidification du liquide restant s'abaisse*. Cette proposition évidente est l'analogue de celle qui exprime que le point d'ébullition d'un mélange s'élève pendant la distillation (p. 124). Si maintenant, par congélation répétée on fractionne un mélange de deux substances, on arrive finalement à un liquide dont le point de solidification est le plus bas ; si on le fait se congeler, la matière solidifiée doit avoir la même composition que le liquide restant, sans quoi on arriverait à un liquide à point de solidification encore plus bas ; *le liquide ainsi obtenu se solidifie donc à température constante*. Inversement la substance solide possède aussi un point de fusion constant, indépendant de la masse du liquide. GUTHRIE (1), qui a apporté la lumière dans ces questions, a appelé une telle substance *mélange eutectique* ou, suivant le cas, *alliage eutectique* ; un tel mélange se liquéfie ou se solidifie comme un corps chimique unitaire et est en tout comparable aux mélanges à point d'ébullition constant que nous avons étudiés (p. 125). Nous n'avons aucune raison de considérer ces mélanges comme des combinaisons chimiques et l'expérience est d'accord avec notre théorie.

(1) GUTHRIE, Phil. Mag. [5], 17, 462 (1884).

Ainsi GUTHRIE a trouvé qu'un mélange de 46,86 0/0 de nitrate de plomb et de 53,14 0/0 de nitrate de potassium se solidifie à 207°, et que par variation des proportions on arrive toujours à des mélanges à points de solidification plus élevés. Le tableau suivant donne les points de fusion t de quelques alliages eutectiques du bismuth contenant p 0/0 du métal allié au bismuth :

	p	t
Plomb	44,42	122°7
Etain.	53,30	133°
Cadmium	40,81	144°
Zinc	7,15	248°

On peut de même, par des solidifications répétées du mélange liquide, arriver à des mélanges eutectiques de plus de deux composants ; ainsi le mélange

Bi 47,75 ; Pb 18,39 ; Cd 13,31 et Sn 20 0/0

fond à 71° et constitue, abstraction faite des alliages et amalgames des métaux alcalins, l'alliage qui fond à la température la plus basse.

Un autre exemple de mélanges eutectiques est fourni par ce qu'on nomme les *cryohydrates* ; si l'on refroidit une solution saline, elle va d'abord séparer de la glace et par suite se concentrer ; puis, par refroidissement plus intense, on arrive à un point où la solution saline est concentrée jusqu'à saturation ; alors il va se déposer un mélange de sel et de glace dans les proportions où ces deux corps existent dans la solution. Ce point de température est donc le point de rencontre de la courbe de solubilité et de la courbe d'abaissement du point de congélation, et en ce point la solution se solidifie tout entière à température constante ; elle possède un point de solidification fixe comme si elle était un corps unitaire. C'est donc à tort qu'on l'appelait autrefois un *cryohydrate*.

La température à laquelle la solution se solidifie tout entière en un mélange mécanique de glace et de sel est aussi la température la plus basse qu'on puisse obtenir en mélangeant la glace et le sel en question ; ainsi, d'après GUTHRIE (1) la glace avec NaCl donne — 22°, la glace avec NaI donne — 30°. La température de formation du cryohydrate sera évidemment d'autant plus basse que le sel abaisse davantage le point de congélation et qu'il est plus soluble dans l'eau. Si l'on emploie plusieurs sels à la fois, le point cryohydratique est encore plus bas ; ainsi la température d'un

(1) GUTHRIE, Phil. Mag. [4] 16, 446 ; [5] 2, 214 ; [6] 35, 405.

mélange de glace, de sel ammoniac et de nitrate de soude s'abaisse, suivant MAZOTTO (1), jusqu'à $-31^{\circ}5$.

Le constituant solidifié par le procédé qui vient d'être indiqué pour l'obtention des mélanges eutectiques consiste toujours en un mélange mécanique de deux ou plusieurs substances solides ; mais il y a aussi, comme nous l'avons déjà mentionné, des mélanges liquides qui se solidifient à une température constante en *une substance homogène unique* (cristaux mixtes, hydrates, etc.). Si l'on change la composition de tels mélanges, leur point de congélation, au contraire des mélanges eutectiques (= facilement fusible), s'abaisse, c'est-à-dire que ces mélanges ont une *température de congélation maximum*, de sorte, que par opposition aux autres, on pourrait les appeler *mélanges dystectiques* (= difficilement fusible). Ainsi, d'après ROOZEBOOM (2), un mélange de composition $\text{FeCl}^3 + 12 \text{H}^2\text{O}$ se convertit à température constante (37°) en un hydrate solide. Si l'on fait varier les proportions entre certaines limites, en ajoutant FeCl^3 ou bien H^2O , il en résulte dans tous les cas des mélanges à point de solidification *plus bas*.

D'après les considérations précédentes, il est facile de prévoir que les diverses espèces de mélanges que nous venons de voir doivent aussi présenter des différences caractéristiques dans leur solidification progressive. Un eutectique, de même qu'un dystectique, se solidifie comme un corps unique à une température constante déterminée. Dans le cas où la composition de la substance qui se solidifie *change d'une façon continue* avec celle du liquide restant, la température, par refroidissement du liquide, va baisser plus lentement aussitôt que la solidification commence et que la chaleur latente de fusion entre en jeu ; ce ralentissement cesse lorsque le tout s'est solidifié dans un intervalle de température continu plus ou moins long. Dans le cas où cette condition ne peut être remplie, c'est-à-dire lorsque par le refroidissement il se sépare tout à coup une nouvelle substance et cela deux ou plusieurs fois de suite, l'abaissement de la température éprouve autant de ralentissements, phénomène qui avait déjà été observé en 1830 par RUDBERG (« point de fusion multiple »). D'ailleurs la marche du refroidissement peut être notablement influencée par les phénomènes de surfusion et aussi par les transformations allotropiques que pourraient éprouver les substances solidifiées (3) (Voir Livre IV, chap. 2).

(1) MAZOTTO, Beibl. **15**, 323 (1894).

(2) ROOZEBOOM, Ztschr. physik. Chem. **10**, 477 (1892).

(3) Comp. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem. 2 Aufl. **1**, 1023 (1891).

Enfin signalons encore une différence entre la façon de se comporter d'un mélange mécanique de corps solides et d'un corps unitaire lors de la fusion. Une substance unitaire fond presque toujours à son point de fusion et, en règle générale, il est impossible de la conserver à l'état solide au-dessus de ce point. Il en est autrement pour les mélanges, et souvent l'on peut conserver très longtemps des mélanges de deux métaux finement pulvérisés au-dessus du point de fusion qu'aurait l'alliage fait dans les mêmes proportions. Au contraire de ce qui a lieu pour les corps solides homogènes, le point de fusion des mélanges solides ne coïncide pas nécessairement avec le point de solidification.

Il est vrai que l'on peut parfois, même avec des mélanges mécaniques grossiers, obtenir la fusion à des températures inférieures au point de fusion du plus fusible des composants. Si l'on chauffe vers 200° un mélange d'étain et de plomb pulvérisés, la liquéfaction se produit au bout de quelques heures, bien que ces métaux ne fondent le premier qu'à 230° et le second qu'à 325°; si l'on mélange 1 p. de cadmium, 1 p. d'étain, 2 p. de plomb et 4 p. de bismuth (alliage de Wood), et qu'on chauffe dans un bain-marie soumis à une faible pression, on obtient la fusion au bout de quelques heures ou de quelques jours, malgré que ces composants fondent tous au dessus de 200° (HALLOCK) (1). Un mélange d'acétates de sodium et de potassium chauffé à 100° fond au bout de quelques heures, et cependant les composants libres ne fondent qu'au delà de 300° (SPRING) (2).

Thermodynamique des mélanges isomorphes. — Les considérations thermodynamiques que nous avons développées (p. 125) au sujet des mélanges liquides peuvent, dans ce qu'elles ont d'essentiel, être étendues aux mélanges solides. Par l'union de deux cristaux en un nouveau cristal mixte homogène, il y a en général une certaine *diminution U de l'énergie totale*, que nous pouvons encore désigner sous le nom de chaleur de mixtion. Quant à la diminution de l'énergie libre due au mélange, il faut pour la déterminer trouver un moyen de rendre la formation d'un cristal mixte isotherme et réversible. En toute rigueur nous pourrions ici nous servir de la même méthode qui nous a conduit au but pour les mélanges liquides, la distillation ou plutôt la sublimation isotherme, et nous obtiendrions les mêmes formules que dans le cas précédent. Mais

(1) HALLOCK, Ztschr. physik. Chem. 2, 378 (1888).

(2) SPRING, *Ibid.*, p. 356.

comme la tension de vapeur des cristaux est presque toujours trop faible pour que nous ayons espoir de la mesurer, il nous faut chercher une autre voie, que nous trouverons dans *la dissolution et la cristallisation isothermes*. En amenant par distillation isotherme et réversible un peu d'eau dans le mélange, nous opérons en même temps la dissolution isotherme et réversible des cristaux. Après cela, mélangeons les deux solutions, ce que nous pouvons faire aussi d'une façon isotherme et réversible, ainsi que nous le verrons dans l'étude des solutions diluées (voir le chap. suivant). Maintenant enlevons par distillation isotherme l'eau de la solution ainsi formée, nous pouvons ainsi obtenir le cristal mixte. Si nous connaissons les conditions de la solubilité du cristal mixte et de ses composants, ainsi que la tension de vapeur des solutions qu'ils forment, le calcul du travail maximum qu'on peut obtenir par le mélange et l'application du second principe ne présentent plus de difficulté. Au lieu de l'eau nous pouvons naturellement choisir à volonté un autre dissolvant, à l'aide duquel nous aurons le même travail maximum. La condition de l'identité de ces travaux implique pour les divers dissolvants certaines conditions de solubilité qui ont été étudiées et vérifiées récemment par E. SOMMERFELDT (1). En même temps ce travail maximum s'est trouvé être du même ordre de grandeur que dans les mélanges liquides, ce qui fait qu'il ne peut plus subsister aucun doute sur ce fait que les mélanges isomorphes sont formés par la pénétration moléculaire réciproque et non par la juxtaposition alternante de très minces lamelles des deux composants, comme on l'a parfois admis.

L'analogie entre les mélanges liquides et les mélanges isomorphes se poursuit encore en ce que, de même que la tension maximum et la composition de la vapeur émise par le mélange liquide varient d'une façon continue avec la proportion des composants, la concentration et la composition de la solution saturée des cristaux mixtes varient aussi d'une façon continue avec la proportion des composants. Nous reviendrons sur ce sujet plus amplement dans le troisième et le quatrième livre.

Phénomènes d'adsorption. — Si on agite de la poudre de charbon de bois avec une solution d'iode, ou bien si on l'introduit dans une atmosphère de vapeur d'iode, cette poudre est capable de condenser à la surface de ses grains de notables quantités d'iode ; la quantité prise ainsi par « adsorption », comme on appelle

(1) Neues Jahrb. f. Mineral ; 1900, t. II.

ce phénomène, ou « adsorbée », croît avec la pression partielle de l'iode (pression osmotique ou pression gazeuse). Qu'il s'agisse ici d'un phénomène d'équilibre, c'est ce que démontrent entre autres les expériences de CHAPPUIS (1), selon lesquelles une quantité déterminée de charbon de bois adsorbe à température constante une quantité d'acide carbonique qui ne dépend que de la pression de ce gaz. VAN BEMMELEN (2) a étudié d'une façon approfondie l'adsorption par les corps solides des substances en dissolution.

Nous n'entrerons pas ici dans l'étude thermodynamique de l'adsorption : remarquons seulement que de l'influence de la température sur l'équilibre on peut facilement calculer la chaleur d'adsorption.

Au sujet des phénomènes d'adsorption dans les solutions aqueuses, LAGERGREN (3) a publié il y a quelque temps des expériences et des idées remarquables. Il est extrêmement probable que ce qui est ici d'une influence décisive, c'est la faculté de la poudre adsorbante de condenser à sa surface une mince couche d'eau, qui par l'effet des forces de cohésion se trouve dans un état de forte compression. Le développement de chaleur que l'on observe en mouillant d'eau des substances insolubles finement divisées serait, d'après cela, la conséquence de la compression de l'eau. Si des substances étrangères sont dissoutes dans l'eau, leur solubilité dans l'eau adsorbée peut être plus grande ou plus petite que dans l'eau ordinaire ; elle sera plus grande si la solubilité augmente par la pression et plus petite dans le cas opposé. Alors la matière dissoute va se concentrer ou se diluer dans la mince couche d'eau qui mouille la poudre, c'est-à-dire qu'il va se produire une adsorption positive ou négative. LAGERGREN put, en effet, démontrer aussi avec certitude l'adsorption négative ; si, par exemple, l'on agite une solution de sel marin avec du charbon animal, sa concentration augmente. Les données d'observation acquises jusqu'ici paraissent soutenir cette manière de voir.

(1) Wied. Ann. **12**, 161 (1881).

(2) Ztschr. physik. Chem. **18**, 331 (1895) ; Ztschr. anorg. Chem. **13**, 233 (1896) ; voir aussi G.-C. SCHMIDT, Ztschr. physik. Chem. **15**, 56 (1894) ; GEORGEWICS et LEWY, Wiener Akad. **104** (1895) ; WALKER et APPELYARD, J. Chem. Soc. **69**, 1834 (1896).

(3) Bihang till. K. Sv. Vet. Akad. Handl., t. **24**, Afd. II. n^{os} 4 et 5 (1898).

CHAPITRE V

LES SOLUTIONS ÉTENDUES

Généralités. — Une classe de mélanges liquides ou solides qui, en raison de la façon très simple dont ils se comportent dans bien des cas, a spécialement attiré l'attention des chercheurs dans ces derniers temps, est celle des *solutions étendues*, c'est-à-dire de ces mélanges qui contiennent l'un des composants en grand excès par rapport à l'autre ; le premier de ces composants est appelé le *dissolvant* et le second, le *corps dissous*.

Nous étudierons les solutions étendues avec quelques détails pour plusieurs raisons ; d'abord on peut avec le plus grand succès leur appliquer les principes de la Thermodynamique, ce qui conduit à des résultats remarquables de simplicité et de clarté, et inversement ces résultats jettent une vive lumière sur les principes d'où on les a déduits ; la voie inaugurée par VAN'T HOFF pour l'étude des solutions peut être considérée comme typique en cette matière. Cette étude est en outre d'un très grand intérêt pratique, car la plupart des phénomènes dont s'occupent le chimiste analyste, le physiologiste du règne animal ou du règne végétal, se passent au sein de solutions aqueuses étendues ; enfin la considération des propriétés des solutions, bien que beaucoup des résultats soient indépendants de l'hypothèse moléculaire, a contribué considérablement au développement de nos conceptions moléculaires et nous a ouvert une nouvelle région de ce domaine (voir livre II, chap. 7).

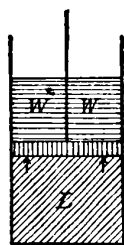
Les recherches sur ce sujet ont pour point de départ la réponse à la question *du travail maximum qu'on peut obtenir par addition du dissolvant pur à une solution* ; après qu'on eut trouvé la voie pour la solution du problème, l'étude expérimentale a conduit à des résultats d'une clarté inespérée et dont la simplicité demandait une interprétation théorique, et cette interprétation consista, comme nous le verrons, en une extension qu'on ne pouvait guère présumer de la loi d'Avogadro.

Pression osmotique. — Pour répondre à la question posée du travail maximum que l'on peut produire par le mélange d'une

solution étendue avec le dissolvant pur, nous pourrions employer la méthode qui nous a déjà servi (p. 125) pour résoudre le problème analogue concernant le mélange de deux liquides ; les formules que nous avons développées peuvent, sans plus, s'appliquer au cas que nous considérons, du moment que nous supposons une distillation isotherme du dissolvant vers la solution. Nous reviendrons plus loin sur cette méthode, mais, pour le moment, nous allons examiner un dispositif plus simple et plus clair qui permet d'effectuer le mélange ou la séparation par voie isotherme et réversible. L'emploi heureux de ce dispositif fut l'artifice par lequel VAN'T HOFF (1885) découvrit presque d'un seul coup les lois des solutions ; c'est de ce même artifice que nous nous sommes servi dans une question analogue (p. 112).

Imaginons, par exemple, une couche d'eau pure au-dessus d'une solution sucrée ; on sait que ce système éprouve aussitôt une variation : le sucre commence à aller de bas en haut, des endroits où la concentration est plus forte vers ceux où elle est plus faible, et ce phénomène de diffusion, comme on l'appelle, ne prend fin que lorsque la concentration est devenue la même en tous les points de la solution. Supposons maintenant la solution séparée de la couche aqueuse superposée par une paroi *semi-perméable*, c'est-à-dire une paroi qui permette le passage de l'eau, mais non du sucre qui y est dissous ; il en résulte que le sucre va exercer une *pression* sur la paroi qui s'oppose à sa tendance à se répandre dans toute la solution. Si la paroi peut se déplacer dans le cylindre, comme le montre la fig. 12, où L indique la solution et W la couche d'eau qui est au-dessus, les deux liquides étant séparés par la paroi en question, nous aurons le dispositif souhaité pour effectuer le mélange d'une façon isotherme et réversible. Si l'on pousse le piston de haut en bas, le sucre qui est en L se trouve comprimé et de l'eau passe de L en W ; si, au contraire, on soulève le piston, de l'eau passe de W en L et la solution sucrée devient plus diluée. De ce fait seul que sans le piston le sucre se dirigerait vers l'eau pure par diffusion, il résulte nécessairement qu'une pression dans la direction de la flèche est exercée sur le piston, et plus grande est cette pression, plus considérable est le travail que le sucre dissous peut produire pendant sa dilatation, c'est-à-dire pendant qu'à travers la paroi semi-perméable il reçoit du dissolvant ; le montant de ce travail est égal au pro-

Fig. 12.



duit de la pression par le volume correspondant au déplacement du piston.

La pression mesurée avec ce dispositif est ce qu'on nomme *la pression osmotique de la solution*. Son analogie avec celle qu'un gaz exerce sur les parois du vase qui le contient est frappante. Supposons enlevés la solution et le dissolvant, l'espace L rempli d'un gaz et l'espace W vide, nous aurons évidemment un appareil d'expérience tout à fait analogue au précédent, puisque c'est la pression gazeuse ordinaire qui agit au lieu de la pression osmotique. Les molécules d'un gaz, tout comme celles d'une substance dissoute, ont une tendance à occuper le volume le plus grand possible, et de même que nous pouvons par dilatation écarter les unes des autres les molécules gazeuses autant que nous le voulons, nous pouvons faire la même chose pour les molécules d'une substance dissoute, en ajoutant des quantités de plus en plus grandes de dissolvant.

Mesure directe de la pression osmotique. — On peut maintenant se demander si nous sommes à même de réaliser le dispositif expérimental précédent, si nous pouvons trouver des parois possédant les propriétés désirées. La réponse est affirmative : la nature nous fournit toutes prêtes des parois semi-perméables, et, au moins dans certains cas, nous savons en préparer artificiellement. La membrane de précipité qui se forme à la surface de contact d'une solution de sulfate de cuivre et d'une solution de ferrocyanure de potassium et qui est composée de ferrocyanure de cuivre, possède, d'après les expériences de M. TRAUBE (1), la propriété de se laisser traverser par l'eau, mais non par certaines substances dissoutes, par exemple, le sucre de canne. Donc, si, comme le faisait PFEFFER (2), on plonge dans une solution étendue de ferrocyanure de potassium une cellule de terre poreuse prolongée par un tube ascendant et remplie d'une solution sucrée additionnée d'un peu de sulfate de cuivre, il se forme aussitôt une membrane de précipité à l'intérieur de la cellule. Cette membrane empêche la sortie des molécules de sucre, mais non le passage des molécules d'eau : la conséquence c'est l'action sur la membrane semi-perméable de la pression que nous avons décrite ; comme la membrane ne cède pas, puisqu'elle est protégée par la paroi résistante de la cellule, il y a, en vertu du principe de l'égalité de l'action et de la réaction, une sorte de traction qui agit sur

(1) Arch. f. Anatomie und Physiologie, 1867, p. 87.

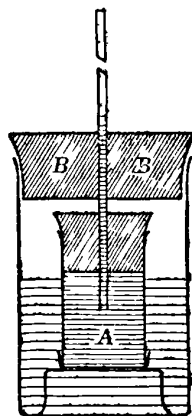
(2) Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.

le liquide et tend à l'éloigner de la paroi ; la solution obéissant à cette traction, monte dans le tube ascendant, en même temps que l'eau pénètre dans la cellule ; la solution monte dans le tube jusqu'à ce que la pression hydrostatique résultante soit assez forte pour arrêter la pénétration de l'eau. Quand l'équilibre est établi, cette contre-pression hydrostatique est évidemment égale à la pression osmotique. Comme il s'agit le plus souvent, ainsi que nous le verrons plus loin, de pressions de plusieurs atmosphères, PFEFFER préférait employer un manomètre à air comprimé ; outre l'avantage d'un équilibre plus rapidement atteint, il empêchait la pénétration d'une grande quantité d'eau et par suite une variation considérable et difficile à évaluer de la concentration.

Si l'on opère avec la membrane de ferrocyanure de cuivre, il faut faire attention qu'elle est aussi perméable pour certaines substances dissoutes (p. ex. le nitrate de potassium, l'acide chlorhydrique, beaucoup de matières colorantes) et que pour ces substances elle ne remplit pas les conditions voulues ; comme on peut s'y attendre, les actions osmotiques observées dans ce cas sont trop faibles. Ce fait, dont on n'a pas toujours tenu suffisamment compte quand on a répété les expériences de PFEFFER, qui cependant avait reconnu et signalé l'importance de ce point, est cause que beaucoup des mesures qu'on a effectuées sont inutilisables pour la théorie de la pression osmotique. — On a encore employé d'autres membranes formées par précipitation, comme le ferrocyanure de zinc, la gélatine avec le tannin, etc.

C'est sur la *solubilité élective* que repose l'efficacité d'une membrane semi-perméable que j'ai utilisée (1). L'éther, qui est un peu soluble dans l'eau, peut se diffuser à travers ce liquide, ce que ne fait pas un liquide dissous dans l'éther mais insoluble dans l'eau. Pour donner de la solidité à la membrane aqueuse séparant deux liquides, j'ai fait absorber l'eau par une membrane animale ou végétale, de même que PFEFFER avait formé la membrane de ferrocyanure de cuivre dans les parois du vase de terre poreuse. Au moyen de l'appareil représenté

Fig. 13.



(1) Ztschr. physik. Chem. 6, 37 (1890).

ici (fig. 13), il est facile de montrer, même dans un cours, l'activité d'une cellule osmotique. Un tube de verre A, par exemple une éprouvette dont on a enlevé le fond, est fermé à sa partie inférieure par une vessie de porc qu'on a trempée dans l'eau tiède et solidement ligaturée ; il est fermé à sa partie supérieure par un bon bouchon portant un long tube étroit ; on emplit le tube A d'éther mélangé d'une assez grande quantité de benzène et on le plonge dans un vase plus large contenant de l'éther. Le bouchon B, qui ne ferme pas hermétiquement, sert à maintenir A et à empêcher l'évaporation de l'éther. Pour que la couche aqueuse qui imprègne la membrane ne soit pas détruite par l'action dissolvante de l'éther, la dissolution et le dissolvant doivent avoir été saturés d'eau auparavant. On rend le phénomène plus visible ajoutant à l'éther contenu dans la cellule une matière colorante insoluble dans l'eau, et on s'assure en même temps si la membrane ferme bien ; pour empêcher celle-ci de se tendre et de devenir convexe par la pression, on la fait reposer sur une toile métallique portée par un trépied, comme l'indique la figure. Lorsque l'appareil a été abandonné à lui-même pendant quelque temps, on observe une ascension de la colonne d'éther produite par la pression osmotique du benzène, ascension qui peut atteindre plus de 10 centimètres en une heure.

Une méthode très élégante d'étudier par voie optique les solutions de même pression osmotique, ou, comme on dit, les *solutions isoosmotiques* a été décrite par TAMMANN (1), qui à une solution de sulfate de cuivre ajoutait une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium. La goutte s'entoure aussitôt d'une membrane formée par précipitation ; selon que la pression osmotique est plus forte dans la solution intérieure ou extérieure, la cellule va se distendre ou se contracter par suite de l'entrée ou de la sortie de l'eau. TAMMANN observait les variations de concentration au moyen de l'*appareil à stries*, et lorsque les stries disparaissent la concentration est la même à l'intérieur et à l'extérieur. Si l'on ajoute aux solutions des deux membranogènes des substances étrangères incapables de traverser la membrane, on peut encore comparer l'action osmotique de ces substances. On peut parfaitement utiliser ces phénomènes dans une démonstration : au moyen d'une pipette capillaire, on introduit une goutte d'une solution concentrée de ferrocyanure de potassium dans une solution de sulfate de cuivre de concentration moyenne, et l'on

(1) Wied. Ann. 34, 299 (1888). [Ce mémoire a été analysé dans le J. de Phys. (2) t. 8, p. 428].

voit à l'œil nu une strie de la solution concentrée de sulfate de cuivre partant de la cellule et se dirigeant vers le bas, preuve que la solution intérieure enlève constamment de l'eau à la solution extérieure. On peut, au moyen d'un appareil de projection, rendre cet intéressant phénomène visible à tout un auditoire.

Les parois semi-perméables et les actions osmotiques jouent un rôle très important dans l'économie de la nature vivante, et il est juste de faire remarquer que ce sont précisément les recherches de physiologie végétales, entre autres celles de TRAUBE, de VRIES et surtout PFEFFER, qui ont donné l'impulsion à l'étude approfondie de la pression osmotique, dont les lois forment la base de la théorie moderne des solutions. Ainsi la membrane protoplasmique vivante qui contient le suc cellulaire des plantes, est assez perméable au dissolvant (eau) et imperméable à beaucoup de substances dissoutes (glucose, malates de calcium et de potassium, quelques sels minéraux) (1). Si donc une cellule végétale (empruntée, par exemple, à la feuille de *Tradescantia discolor*) est entourée d'une solution aqueuse où la pression osmotique est plus grande que celle qui est exercée par les substances dissoutes dans le suc cellulaire sur l'enveloppe protoplasmique, celle-ci va se contracter ; il se produit ce qu'on nomme la *plasmolyse* ; si, au contraire, la pression osmotique est plus faible dans la solution extérieure, la membrane protoplasmique se distend autant que le permet la paroi rigide de la cellule. On voit ainsi comment il est possible, par l'observation microscopique, de préparer des solutions aqueuses de diverses substances de concentrations telles qu'elles soient *isoosmotiques* (*isotoniques*) avec le suc cellulaire. Les globules rouges du sang (2), les cellules de bactéries (3), les cellules nerveuses (4), ont pu de même, non seulement servir les actions osmotiques, mais encore être utilisées pour rechercher les solutions isoosmotiques. Naturellement ces méthodes ne peuvent servir lorsque les substances dissoutes exercent une action toxique spécifique ou qu'elles peuvent traverser la membrane des cellules employées. Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que chez les cellules animales ou végétales, la pression, dans les circonstances les plus diverses, atteint 4 à 5 atmosphères, et qu'elle est peut-être quatre fois plus

(1) Voir en particulier le mémoire écrit par de Vries pour ceux qui ne sont pas botanistes, Ztschr. physik. Chem. **2**, 413 (1888).

(2) HAMBURGER, Ztschr. physik. Chem. **6**, 319 (1890) ; voir en outre W. LOEB, *ibid.* **14**, 424 (1894) ; KÖPPE, *ibid.* **16**, 261 ; **17**, 552 (1895) ; HEDIN **17**, 164 ; **21**, 272 (1896).

(3) WLADIMIROF, *ibid.* **7**, 529 (1891).

(4) TAMMANN, *ibid.* **8**, 685 (1891).

forte dans certains protoplastes qui servent de magasins pour les matières de réserve (p. ex. dans le contenu cellulaire de la betterave), ainsi que dans les cellules des bactéries.

Nous donnons ici les résultats que PFEFFER a obtenus dans la mesure des pressions osmotiques du sucre de canne en solution dans l'eau, substance qu'il a étudiée le plus complètement. La membrane de ferrocyanure de cuivre remplit parfaitement vis-à-vis du sucre de canne la condition d'imperméabilité.

Pression osmotique d'une solution de sucre à 10/0 à diverses températures.

<i>t</i>	Pression		Différences
	observée	calculée	
6,8	0,664 Atm.	0,665 Atm.	+ 0,001
13,7	0,691 »	0,681 »	- 0,010
14,2	0,671 »	0,682 »	+ 0,011
15,5	0,684 »	0,686 »	+ 0,002
22,0	0,721 »	0,701 »	- 0,020
32,0	0,716 »	0,725 »	+ 0,009
36,0	0,746 »	0,735 »	- 0,011

Les nombres de la troisième colonne sont calculés par la formule

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ atm.}$$

qui représente bien les résultats des expériences, comme le montrent la petitesse et l'irrégularité des différences inscrites dans la cinquième colonne.

Les mesures relatives à des *concentrations variables* sont également bien concordantes avec la formule

$$P = n. 0,649 (1 + 0,00367 t)$$

où *n* est le nombre de grammes de sucre dans 100 gr. de la solution ; ainsi à 13°7, la pression d'une solution à 40/0 a été trouvée égale à 2,74 atm., alors que la formule précédente donne 2,73 atm.

Comme on voit, il s'agit de pressions assez considérables.

Récemment H. N. MORSE et J. C. W. FRAZER (Amer. Chem. Journal, 36, 1, 37, 324, 1907) ont réussi à faire des déterminations sur le sucre de canne jusqu'à de très hautes pressions. Le tableau suivant contient les pressions trouvées et celles qu'on calcule par la théorie de VAN'T HOFF, qui sont concordantes, en appelant solution normale celle qui contient 1 mol de sucre pour 1.000 gr. d'eau, pour 1 litre à 4°, et non une solution qui contient 1 mol de sucre par litre.

Concentration de la solution	Température	Pression observée en atm.	Pression gazeuse théorique	Différences
0,05	20,5	1,25	1,21	+ 0,04
0,1	18,5	2,44	2,40	+ 0,04
0,2	21,5	4,80	4,85	- 0,05
0,3	19,4	7,23	7,22	+ 0,01
0,5	20	12,08	12,07	+ 0,01
0,8	17,5	19,07	19,14	- 0,07
0,9	20,2	21,80	21,74	+ 0,06
1,0	22,5	24,34	24,34	0,00

La grandeur de la pression osmotique est naturellement indépendante de la nature de la paroi semi-perméable ; si celle-ci est plus ou moins perméable à la substance dissoute, on obtient des valeurs trop faibles pour la pression. — Quant au mécanisme de l'osmose, la solubilité élective devrait, comme il a été expliqué ci-dessus (p. 147), jouer un rôle important ; mais il peut y avoir d'autres complications (voir à ce sujet l'étude approfondie « Rôle chimique de la membrane » de G. FLURIN, Grenoble, 1907). Dans le cas où la membrane représente simplement un second dissolvant peu miscible au premier, l'osmose se ramène complètement aux phénomènes de diffusion, en invoquant la loi de l'abaissement de solubilité (voir plus loin) ; comp. NEANST, Ztschr. physik. Chem. **6**, 37 (1890).

Méthodes indirectes pour la mesure de la pression osmotique. —

Si l'on essaye de mesurer directement la pression osmotique, on se heurte dans la plupart des cas à des difficultés expérimentales exceptionnelles, qui tiennent principalement à la préparation d'une membrane semi-perméable à la fois assez résistante et assez osmotique. Heureusement la mesure peut presque toujours s'effectuer facilement et sûrement par l'une des *méthodes indirectes*.

Les méthodes indirectes reposent toutes sur le travail qu'il faut dépenser pour séparer le corps dissous du dissolvant ; comme on l'a vu par ce qui précède, la pression osmotique est la mesure directe de cette dépense de travail ; on voit donc que si l'une de ces grandeurs est connue, l'autre l'est également.

Des méthodes variées que l'on peut employer pour la séparation réversible du corps dissous et du dissolvant, nous considérerons les suivantes :

1. Séparation par vaporisation.
2. Séparation par solubilité élective.
3. Séparation par cristallisation.

Mais comme dans chacune de ces trois méthodes la séparation peut se faire par deux voies, en enlevant à la solution, soit le dis-

solvant, soit le corps dissous, nous arrivons à six méthodes indirectes pour la mesure de la pression osmotique.

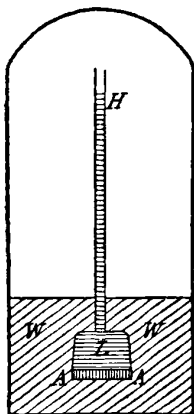
A. — Eloignement du dissolvant.

1. **Par vaporisation.** — On reconnaît de prime abord que la tension de vapeur partielle d'un dissolvant au-dessus d'une solution est toujours moindre que celle du dissolvant pur à la même température. Car si nous imaginons la dissolution et le dissolvant pur séparés seulement par une paroi semi-perméable et à la même température, la solution va s'enrichir en dissolvant ; si la tension partielle de la vapeur saturée du dissolvant était plus grande au-dessus de la solution, il se produirait une distillation isotherme qui amènerait le dissolvant de la dissolution au dissolvant pur. On aurait ainsi un cycle isotherme qui serait parcouru continuellement, c'est-à-dire une machine qui travaillerait d'une façon continue aux dépens de la chaleur du milieu environnant, ce qui est contraire au second principe (p. 19).

Dans ce qui va suivre, nous nous bornerons aux solutions de substances non volatiles, c'est-à-dire aux solutions dont la tension de vapeur est égale à la tension partielle du dissolvant. La diminution de tension de vapeur qu'éprouve le dissolvant par la dissolution d'une petite quantité d'une matière étrangère se calcule comme suit (1) :

Un appareil à osmose, qui contient la solution L (fig. 14) est

Fig. 14.



plongé dans le dissolvant W, l'eau, par exemple ; à travers la paroi semi-perméable AA l'eau va pénétrer dans la solution, et celle-ci va s'élever dans le tube jusqu'à une hauteur H au-dessus du niveau extérieur. Tout le système étant dans un espace vide hermétiquement clos et ayant partout la même température absolue T, il doit exister entre la tension de vapeur p de l'eau pure et la tension p' de la solution cette relation, que p' , augmenté de la pression correspondant à la colonne de vapeur de hauteur H, est égal à p ; cette relation n'exprime rien de plus que l'équilibre du système ; si p' était plus grand que cette relation ne l'indique, l'eau distillerait continuellement du tube d'ascension

vers W pour être de là transportée vers L par les forces osmoti-

(1) Voir GOUY et CHAPERON, Ann. chim. phys. [6], **13** 124 (1888) ; ARRHENIUS, Ztschr. phys. Chem. **3**, 115 (1889)

ques ; bref, l'eau parcourerait continuellement un cycle fermé, c'est-à-dire que le système constituerait une machine capable de fournir autant de travail qu'on voudrait aux dépens de la chaleur du milieu extérieur ; l'existence de cette machine est en contradiction avec le second principe.

Il en serait de même en sens inverse si p' était plus petit que ne le veut la relation précédente : de l'eau distillerait de W vers la solution pour en ressortir par osmose ; on aurait le même cycle parcouru dans le sens opposé. L'équilibre ne peut donc avoir lieu que si la différence de pression $p-p'$ est exactement égale à la pression hydrostatique de la colonne de vapeur comprise entre les niveaux des surfaces libres de la dissolution et du dissolvant.

La pression de cette colonne de vapeur est facile à calculer. Soit M_0 le poids moléculaire du dissolvant ; de la formule des gaz

$$pv = 0,0821 T$$

on peut déduire le poids spécifique de la vapeur rapporté à celui de l'eau pris comme unité ; le poids d'un cmc. de vapeur est en grammes

$$\frac{M_0}{4000 v} = \frac{M_0 p}{0,0821 T \cdot 1000},$$

parce que dans v litres il y a M_0 gr. de vapeur. Au lieu de p , nous pouvons aussi bien mettre p' puisque ces deux grandeurs sont très peu différentes l'une de l'autre, vu que nous ne nous occupons que des solutions diluées ; pour la même raison nous pouvons encore négliger la variation de la densité de la vapeur le long du tube d'ascension de la solution, et écrire que la pression hydrostatique de cette vapeur est

$$\frac{H M_0 p'}{0,0821 T \cdot 1000 \cdot 76 \sigma} \text{ atm.},$$

en mesurant H en centimètres et désignant par σ le poids spécifique du mercure. La pression osmotique de la solution correspond à la pression de la colonne de liquide H ; il y a donc entre cette hauteur H et la pression osmotique P exprimée en atmosphères la relation

$$P = \frac{H S}{76 \sigma},$$

où S est le poids spécifique de la solution, ou bien celui du dissolvant, qui en diffère très peu.

Éliminons H dans l'expression de la pression hydrostatique de la colonne de vapeur, en remplaçant H par

$$\frac{P 76 \sigma}{S},$$

la relation, déduite de la condition de l'équilibre, entre les pressions p et p' devient

$$p = p' + \frac{P M_0 p'}{1000. S. 0,0821 T},$$

et ainsi nous avons pour l'expression de la pression osmotique

$$P = \frac{p - p'}{p'} \frac{0,0821 T 1000 S}{M_s} \text{ atm.}, \quad (1)$$

formule qui a été trouvée par VAN'T HOFF (1886) par une méthode qui ne diffère pas en principe de la précédente (1).

La tension de vapeur d'une solution qui contient 2,47 gr. de benzoate d'éthyle pour 100 gr. de benzène a été trouvée égale à 742,60 mm., à la température de 80°, tandis que celle du benzène pur à la même température est 751.86 mm. (2) ; le poids moléculaire M du benzène est 78, son poids spécifique à la température de 80° est 0,8149 ; on calculera par conséquent pour la pression osmotique :

$$P = \frac{9,26}{742,6} \frac{0,0821 (273 + 80) \cdot 814,9}{78} = 3,78 \text{ atm.}$$

La déduction élémentaire et très intelligible que nous venons de faire de la relation fondamentale entre la pression osmotique et la tension de vapeur n'est pas tout à fait rigoureuse, car elle suppose que $p - p'$ n'est qu'une faible fraction de p (par exemple 1/100 seulement), condition qui n'est remplie que pour des solutions très étendues. Nous arrivons à une formule plus exacte de la façon suivante.

Au moyen de l'appareil à osmose décrit p. 147, enlevons à la solution une petite quantité du dissolvant ; la dépense de travail pour cela sera

$$P dv,$$

dv étant le volume dont on enfonce le piston. La quantité de dissolvant ainsi enlevée à la dissolution est dx mols. Nous pouvons enlever la même quantité par distillation isotherme, ce pourquoi, d'après les développements donnés p. 127, il faut dépenser un travail

$$dx RT Lg \frac{p}{p'},$$

en désignant toujours par p et p' les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la solution à la même température T . Comme les

(1) VAN'T HOFF, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous. Stockholm 1886, En extrait dans Ztschr. physik. Chem. 1, 481 (1887).

(2) BECKMANN, Ztschr. physik. Chem. 6, 439 (1890).

travaux doivent être les mêmes par ces deux voies isothermes et réversibles, on a

$$P = \frac{dx}{dv} RT \operatorname{Lg} \frac{p}{p'}, \quad (2)$$

Comme par l'addition de dx mols de dissolvant pur à une solution assez étendue il n'y a ni contraction ni dilatation, dv est évidemment égal au volume de dx mols, c'est-à-dire que l'on a

$$dv = \frac{M_0}{S} dx. \quad (3)$$

De (2) et (3) il résulte

$$P = \frac{S}{M_0} RT \operatorname{Lg} \frac{p}{p'}. \quad (4)$$

Pour obtenir P en atmosphères, nous avons à exprimer le volume d'un mol du dissolvant en litres et à faire R égal à 0,0821 :

$$P = \frac{0.0821 T. 1000. S}{M_0} \operatorname{Lg} \frac{p}{p'} \text{ atm.} \quad (5)$$

Pour $\operatorname{Lg} \frac{p}{p'}$ nous pouvons mettre dans l'éq. (5)

$$\operatorname{Lg} \left(1 + \frac{p-p'}{p'} \right) = \frac{p-p'}{p},$$

si $\frac{p-p'}{p'}$ est très petit vis-à-vis de 1. Calculons par la formule (5) et au moyen des données précédentes la pression de la solution de benzoate d'éthyle dans le benzène, nous trouvons

$$P = 3,76 \text{ atm.},$$

tandis que la formule approchée donnait 3,78.

En pratique il convient de déterminer le point d'ébullition au lieu de la pression de la vapeur ; au lieu de l'abaissement de la tension de vapeur $p - p'$, on mesure plus exactement et plus simplement l'élevation du point d'ébullition produite par l'addition de la substance dissoute. Si l'on fait la détermination sous la pression atmosphérique B , la tension de la solution à son point d'ébullition est $p' = B$; la tension du dissolvant pur à la même température est B , augmenté de la quantité dont elle varie lorsque l'on élève la température du point d'ébullition de la solution à celui du dissolvant pur ; ce dernier est indiqué dans les tables des tensions de vapeur qui ont été dressées avec une exactitude suffisante pour les dissolvants les plus importants par REGNAULT et autres.

Pour de faibles élévations du point d'ébullition t , on peut calculer p au moyen de la formule de CLAUSIUS (p. 69)

$$\frac{d \operatorname{Lg} p}{d T} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

qui, pour un faible intervalle de température, où l'on peut supposer λ constant, peut être intégrée et donne

$$\text{Lg } p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const.};$$

au point d'ébullition T_0 du dissolvant pur, on a de même

$$\text{Lg } B = -\frac{\lambda}{RT_0} + \text{const.},$$

par conséquent

$$\text{Lg } \frac{p}{p'} = \text{Lg } \frac{p}{B} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Cette valeur portée dans l'équation (4), on a

$$P = \frac{\lambda}{M_0} ST \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Cette expression donne

$$P = \frac{Slt}{T_0} \text{ ou } P = \frac{1000 S l}{24,19} \frac{1}{T_0} \text{ atm.} \quad (6)$$

en faisant

$$l = \frac{\lambda}{M_0},$$

la chaleur de vaporisation de 1 gr. du dissolvant ; 24,19 est le facteur de réduction de la cal. en litres-atmosphère (p. 15), et

$$t = T - T_0$$

est l'élévation du point d'ébullition de la solution ; S est comme précédemment le poids spécifique de la solution. Le facteur 1000 provient, comme ci-dessus, de ce que nous devons exprimer le volume d'un mol du dissolvant en litres pour obtenir P en atmosphères. — La formule (6) est d'ailleurs indépendante de ce que la vapeur du dissolvant suive ou non la loi des gaz ; elle néglige seulement la variation toujours très faible de la chaleur de vaporisation avec la température, et peut, par conséquent, même pour des variations de température de 5 à 10°, fournir des valeurs utilisables, c'est-à-dire exactes à au moins 1 0/0, de la pression osmotique à la température $T + t$.

Ainsi l'élévation qu'éprouve le point d'ébullition du benzène par addition de 2,47 gr. de benzoate d'éthyle à 100 gr. du dissolvant est 0,403 ; prenons la chaleur de vaporisation du benzène égale à 94,4 cal. à 80° (p. 68), nous trouvons

$$P = \frac{844,9 \times 94,4}{24,19} \cdot \frac{0,403}{(273 + 80)} = 2,63 \text{ atm.}$$

La différence avec la valeur trouvée p. 155 (3,76) peut s'expliquer par ce que dans le premier calcul on a admis l'exactitude de la loi des gaz pour la vapeur de benzène, ce qui est cause d'une légère erreur (voir p. 70).

La pression osmotique d'une solution aqueuse dont le point d'ébullition est $100 + t$ se calcule ainsi :

$$P = \frac{0,939 \times 536,4}{24,19} \frac{t}{273 + 100},$$

ou

$$P = 57,0 t \text{ atm.}$$

2. Par solubilité élective. — L'analogie très grande qui existe entre le phénomène de la dissolution et celui de la vaporisation, et sur laquelle nous aurons souvent à revenir, s'étend aussi à ce fait que, de même que la tension de vapeur d'un dissolvant est diminuée par l'addition d'une substance étrangère, la solubilité de ce dissolvant dans un second est diminuée si l'on ajoute au premier une substance étrangère, et cela suivant les mêmes lois. Agitons ensemble deux liquides qui ne se dissolvent mutuellement que très peu, par exemple l'eau et l'éther ; désignons par L la solubilité de l'éther pur dans l'eau à la température absolue T et par L' la solubilité à la même température de l'éther additionné d'une substance étrangère ; L' doit toujours être plus petit que L , et pour la pression osmotique P sous laquelle se trouve la substance dissoute dans l'éther, on obtient l'équation

$$P = \frac{L - L'}{L'} \cdot \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot S}{M_0} \text{ atm.}, \quad (7)$$

où S et M_0 sont, comme ci-dessus, le poids spécifique et le poids moléculaire de l'éther, et qui est tout à fait analogue à l'équation (5) exprimant la relation entre la pression osmotique et la diminution de la tension de vapeur (1).

La démonstration de la formule (7) résulte très simplement de la remarque, que la solubilité de l'éther dans l'eau doit être égale à celle de la vapeur d'éther dans l'eau. Comme cette vapeur, de même que tous les gaz et vapeurs, doit, d'après la loi de HENRY (voir plus loin), se dissoudre en quantité proportionnelle à sa pression partielle, on aura

$$L : L' = p : p',$$

et, par suite, l'équation (7) est la conséquence immédiate de l'équation (4).

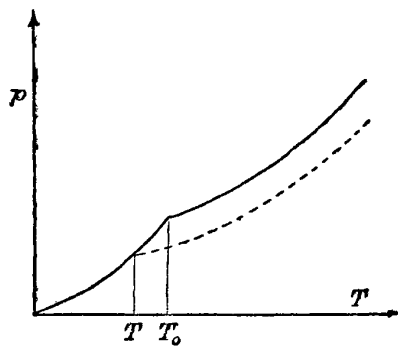
3. Par cristallisation. — De ce que des solutions de substances quelconques dans un même dissolvant sont isoosmotiques lorsqu'elles ont même tension de vapeur, il résulte immédiatement que dans les solutions du même dissolvant possédant le même point de congélation règne la même pression osmotique. Car le point de congélation, qui est la température à laquelle le dissol-

(1) NERNST, Ztschr. physik. Chem. **6**, 46 (1890).

vant solide (glace) (1) et la dissolution peuvent exister en présence l'un de l'autre, doit être en même temps le point où se rencontrent les courbes des tensions de vapeurs de la dissolution et du dissolvant solide, où les deux substances possèdent par conséquent la même tension de vapeur. Admettons, en effet, que la tension de vapeur de la glace, par exemple, et celle d'une solution aqueuse soient différentes au point de congélation, alors une distillation isotherme viendrait aussitôt détruire l'équilibre; celui-ci ne peut donc subsister que si la vapeur du dissolvant a la même densité sur la glace et sur la solution. Les solutions qui ont le même point de congélation ont aussi la même tension de vapeur, celle de la glace formée, et sont par conséquent isosmotiques.

Ces relations sont représentées d'une façon très intelligible

Fig. 15.



dans le diagramme de la fig. 15, qui, comme la fig. 4, p. 83, contient les courbes des tensions de vapeur du dissolvant à l'état solide et à l'état liquide, et en plus la courbe des tensions de vapeur, tracée en pointillé, de la solution. D'après les considérations précédentes, cette dernière doit être au-dessous de celle du dissolvant pur, et son point d'in-

tersection T avec la courbe de tension de vapeur du dissolvant solide doit, par conséquent, être inférieur à T₀, point de congélation du dissolvant pur; T est le point de congélation de la solution; T₀ - T = t est donc l'abaissement du point de congélation.

La relation qui existe entre l'abaissement du point de congélation et la pression osmotique est donnée par la combinaison des équations qui donnent la chaleur moléculaire de vaporisation λ (p. 69) et la chaleur moléculaire de sublimation σ (p. 83) :

$$\lambda = RT^2 \frac{d \text{Lg } p}{dT} \text{ et } \sigma = RT^2 \frac{d \text{Lg } p'}{dT}; \quad (8)$$

p' représente la tension de vapeur du dissolvant à l'état solide, laquelle, d'après ce qui précède, est identique à celle de la solution, et p' représente la tension de vapeur du dissolvant liquide (en

(4) On suppose dans ces considérations que, ainsi que c'est presque toujours le cas, dans la dissolution c'est le dissolvant pur qui se sépare à l'état solide. Voir le dernier paragraphe de ce chapitre « solutions solides ».

surfusion) pur, ces deux grandeurs étant relatives à la température de congélation de la solution ; par intégration nous trouvons :

$$\text{Lg } p = -\frac{\lambda}{RT} + \mathfrak{C}_1 ; \text{Lg } p' = -\frac{\sigma}{RT} + \mathfrak{C}_2.$$

Maintenant au point de congélation T_0 du dissolvant pur les tensions de vapeur du dissolvant à l'état solide et à l'état liquide sont égales (p. 81), c'est-à-dire que l'on a

$$p' = p = p_0$$

et par suite

$$\text{Lg } p_0 = -\frac{\lambda}{RT_0} + \mathfrak{C}_1 ; \text{Lg } p_0 = -\frac{\sigma}{RT_0} + \mathfrak{C}_2.$$

Éliminons les constantes d'intégration par soustraction de ces équations des précédentes :

$$\text{Lg } \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) ; \text{Lg } \frac{p'}{p_0} = -\frac{\sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

et retranchons ces deux dernières équations l'une de l'autre,

$$\text{Lg } \frac{p}{p'} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) ; \tag{9}$$

nous obtenons ainsi une formule qui nous donne une relation entre les abaissements de la tension de vapeur et les abaissements du point de congélation d'une solution et aussi la différence des chaleurs moléculaires de sublimation et de vaporisation, c'est-à-dire la chaleur moléculaire de fusion du dissolvant ; cette formule a été trouvée en 1870 par GULDBERG (1) ; R y a la valeur 1,985, en exprimant la chaleur de fusion en cal.

Cette expression portée dans la formule (4), p. 155, donne :

$$P = \frac{\rho}{M_0} ST \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

en [posant $\rho = \sigma - \lambda$, ou bien plus simplement, comme dans l'équation (6), p. 156,

$$P = \frac{S w t}{T_0} \text{ ou } P = \frac{1000 S w}{24,49} \frac{t}{T_0} \text{ atm.} \tag{10}$$

Ici $w = \frac{\rho}{M}$, la chaleur de fusion, exprimée en cal., de 1 gr. du dissolvant, T_0 sa température de fusion, S son poids spécifique et $t = T_0 - T$ l'abaissement du point de congélation.

(1) C. R. 70, 1349 (1870).

Par exemple, le point de congélation du benzène (5°5) est abaissé de 0°840 par addition de 2,47 gr. de benzoate d'éthyle à 100 gr. de dissolvant ; sa chaleur de fusion est 30,08 cal., son poids spécifique au point de fusion est 0,8875. La pression osmotique de la solution est donnée par l'équation

$$P = \frac{887,5 \times 30,08}{24,19} \cdot \frac{0,840}{273 + 5,5} = 3,329.$$

Pour l'eau P a la valeur

$$\frac{1000 S w}{24,19 T_0} = \frac{1000 \times 79,6}{24,19 \times 273} = 12,05;$$

ainsi la pression d'une solution aqueuse au point de congélation $T_0 - t$ est

$$P = 12,05 t \text{ atm.}$$

D'après les mesures très concordantes d'ABEGG (Ztschr. physik. Chem., 20, 221, 1896), de PONSOT (Bull. soc. chim. [3] 17, 395, 1897), de RAOULT (Ztschr. physik. Chem. 27, 617, 1898), le point de congélation d'une solution de sucre à 10/0 est — 0°0546 ; sa pression osmotique est, par suite, 0,657 atm., ce qui concorde très bien avec la mesure directe de PFEFFER (0,649). — D'ailleurs on voit par la formule précédente qu'à un millième de degré, grandeur difficilement mesurable, correspond une pression de 0,012 atm., c'est-à-dire environ 9,1 mm. de Hg, quantité qui peut se déterminer facilement à 10/0 près si l'on possède une membrane semi-perméable fonctionnant assez vite et bien.

En raison de la détermination simple et facile de l'abaissement du point de congélation, la méthode que nous venons de décrire est, de toutes celles qui servent à la mesure de la pression osmotique, de beaucoup la plus employée dans la pratique ; nous verrons son exécution expérimentale dans le chapitre de la détermination des poids moléculaires.

B. — Eloignement de la substance dissoute.

1. **Par vaporisation.** — Considérons deux solutions de la même substance dans le même dissolvant et de concentration à peu près égale ; la pression osmotique de la substance dissoute dans la solution I étant P et sa tension de vapeur sur la solution étant p , nous désignons par V le volume de la solution qui contient une moléc. gr. du corps dissous, et par v le volume de cette moléc. gr. à l'état gazeux sous la pression p . Pour la solution II, les grandeurs correspondantes sont $P + dP$, $p + dp$, $V - dV$, $v - dv$. Nous allons effectuer le cycle suivant à température constante T. De la solution I mettons en liberté une moléc. gr. de la substance dissoute ; il faut dépenser contre la pression osmotique le travail PV et la tension de vapeur fournit le travail pv ; maintenant comprimons de v à $v - dv$ cette mol. gr. qui est maintenant à l'état gazeux, le travail correspondant est $p dv$; en troisième lieu mettons cette mol. gr. dans la solution II, le travail à l'encontre de la pression gazeuse est $(p + dp)(v - dv)$ et la pression osmotique fournit

$(P + dp)(V - dV)$; enfin ramenons la mol. gr. de la solution II à la solution I ; la pression osmotique effectue le travail PdV , et tout est ramené à l'état primitif. Comme la somme des travaux dépensés diminuée de la somme des travaux fournis par le système est nulle pour un cycle isotherme et réversible, on a

$PV - pv + pdv + (p + dp)(v - dv) - (P + dP)(V - dV) - PdV = 0$; en simplifiant et négligeant les infiniment petits de second ordre, il reste

$$vdp = VdP \quad (11)$$

2. Par solubilité élective. — Mettons en présence deux liquides qui ne se dissolvent mutuellement que très peu, tels que l'eau et le sulfure de carbone, et dissolvons un troisième corps, l'iode, par exemple, qui va se partager entre les deux dissolvants. Désignons par P_1 et V_1 la pression osmotique et le volume occupé par une molécule-gramme de la substance dissoute dans le premier dissolvant, par P_2 et V_2 les grandeurs correspondantes pour le second dissolvant ; nous pouvons, au moyen d'un cycle tout à fait analogue à celui que nous venons de considérer, déduire facilement la relation

$$V_1 dP_1 = V_2 dP_2 \quad (12)$$

3. Par cristallisation. — Le moyen de beaucoup le plus employé dans la pratique pour séparer un corps dissous de sa solution consiste à le faire cristalliser au moyen d'une variation convenable de la température de sa solution saturée.

Ce phénomène rappelle celui de la condensation d'une substance de sa vapeur saturée, et nous reconnaissons facilement que l'analogie entre les phénomènes de dissolution et de vaporisation n'est pas simplement extérieure, mais qu'elle est basée solidement sur l'essence même de la chose. Car, lorsqu'un corps solide ou liquide se vaporise, une force expansive que nous nommons la « tension de vapeur » pousse les molécules dans l'espace qui leur est offert et où elles atteignent une certaine pression, précisément la tension de la vapeur saturée à la température de l'opération. Il en est tout à fait de même quand un corps solide entre en dissolution ; dans ce cas encore ses molécules sont poussées par une certaine force, que nous appelons la *tension de dissolution*, dans un espace où elles acquièrent une pression déterminée, la *pression osmotique* de la solution saturée. Nous avons, p. 69, par l'étude thermodynamique de la vaporisation, déduit la formule de CLAUSIUS, qui exprime une relation simple entre la variation de la tension de vapeur avec la température, l'accroissement de volume par la vaporisation et la chaleur

de vaporisation ; par une voie absolument semblable, en volatilisant la substance, non pas dans le vide, mais dans une solution, et en rendant le processus réversible par l'emploi d'une cloison semi-perméable, nous pouvons déduire une relation entre la variation de la tension de dissolution avec la température, l'augmentation de volume par la dissolution et la chaleur de vaporisation d'un corps solide, et l'on obtient ainsi

$$Q = T \frac{dP}{dT} (V - v').$$

Ici Q représente la quantité de chaleur qui est *absorbée* lorsqu'une mol. gr. d'un corps solide passe en dissolution sous la pression osmotique P , maintenue constante, de la solution saturée à la température T ; V est le volume occupé par une moléc. gr. du corps qui se trouve dans la solution saturée et v' est le volume de cette moléc. gr. avant la dissolution (VAN'T HOFF) (1).

Si le corps qui passe en dissolution est un liquide, il surgit une complication provenant de ce que le dissolvant se dissout lui-même dans le liquide ajouté ; il est d'ailleurs facile d'en tenir compte dans le calcul.

Les lois de la pression osmotique. — Les lois de la pression osmotique doivent évidemment exprimer la relation de la pression osmotique 1° avec le volume de la solution (concentration) ; 2° avec la température ; 3° avec la nature du corps dissous ; 4° avec la nature du dissolvant. Ce n'est que l'expérience, c'est-à-dire la mesure directe ou indirecte de la pression osmotique dans le plus grand nombre de cas possibles, qui est capable de nous donner la relation cherchée ; les résultats fournis par l'expérience sont d'une simplicité remarquable : la pression osmotique est indépendante de la nature du dissolvant et elle obéit pour le reste aux lois des gaz (VAN'T HOFF). Nous nous occuperons dans les paragraphes suivants des données expérimentales très nombreuses qui ont servi de base à cette loi.

Pression osmotique et concentration. — PFEFFER a trouvé la pression des solutions de sucre de canne proportionnelles à la concentration (p. 150) ; les lois, depuis longtemps connues, suivant lesquelles l'abaissement de la tension de vapeur (loi de WÜLLNER) et l'abaissement du point de congélation (loi de BLADGEN) des solutions sont proportionnels aux concentrations doivent être interprétés à

(1) Voir aussi VAN DEVENTER et VAN DER STADT, Ztschr. physik. Chem. 9, 43 (1891).

la lumière des formules développées p. 133 et 139, ce qui montre que la proportionnalité s'étend aussi à la pression osmotique. En désignant par c le nombre de moléc. gr. dissoutes dans un litre, nous avons

$$P = c \times \text{const.},$$

et en observant que $c = \frac{1}{V}$, V représentant le volume de solution qui contient une mol. gr. de substance dissoute, il vient

$$PV = \text{const.},$$

c'est-à-dire que *la loi de MARIOTTE s'applique à la pression osmotique.*

Pression osmotique et température. — Les mesures de PFEFFER sur la pression osmotique des solutions de sucre de canne ont fourni des résultats très bien représentés par la formule

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t);$$

le coefficient de température 0,00367 se trouve être le même que pour la tension des gaz, c'est-à-dire que *la pression osmotique est proportionnelle à la température absolue.*

Ce résultat est confirmé par une loi simple découverte par BABO en 1848 et depuis vérifiée expérimentalement à diverses reprises ;

selon cette loi, *l'abaissement relatif de la tension de vapeur* $\frac{p - p'}{p'}$

d'une solution étendue et par suite aussi le quotient $\frac{p}{p'}$, *est indépendant de la température.*

Remarquons, en effet, que dans l'équation (5), p. 155,

$$P = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot S}{M_0} \text{Lg} \frac{p}{p'},$$

S est inversement proportionnel au volume V de la quantité du dissolvant qui contient une quantité déterminée de la substance dissoute (p. ex une mol. gr.), et que selon la loi de BABO l'expression

$$\frac{0,0821}{M_0} \text{Lg} \frac{p}{p'}$$

est indépendante de la température ; alors on en a encore

$$PV = T \times \text{const.},$$

c'est-à-dire que *la loi de GAY-LUSSAC s'applique à la pression osmotique.* Par la suite nous établirons cette loi avec certitude par le moyen de la thermodynamique ; pour l'instant, bornons-nous à faire remarquer que de nombreuses déterminations de l'élévation du point d'ébullition et de l'abaissement du point de congélation

des solutions étendues nous conduisent d'une façon très concordante à cette proposition, que pour ces deux températures les pressions osmotiques de la même solution diluée, ramenées à des concentrations *en volume* (1) égales, sont entre elles comme les températures absolues d'ébullition et de congélation.

Pression osmotique et chaleur de dilution. — Si à une solution étendue on ajoute une nouvelle quantité du dissolvant, *il n'y a ni dégagement de chaleur ni production de travail extérieur* (dans le cas où aucun phénomène de dissociation ne se produit) ; l'énergie totale reste invariable. Si donc on conduit l'opération de façon à obtenir du travail extérieur, la solution devra se refroidir d'une quantité correspondante à ce travail, exactement comme le ferait un gaz (p. 55). Inversement, que l'on comprime la solution à l'aide du dispositif décrit, p. 143, d'après la loi de la conservation de l'énergie, le travail dépensé doit réapparaître sous forme de chaleur dans la solution. Cela revient à exprimer cette proposition, que l'énergie d'une substance dissoute ne dépend pas du volume de la solution.

Déplaçons du volume v un piston osmotique, et appliquons à ce processus l'équation (e), p. 28,

$$A - U = T \frac{dA}{dT};$$

ici

$$U = 0,$$

et par conséquent le travail maximum

$$A = T \frac{dA}{dT};$$

en intégrant, nous obtenons

$$A = T \times \text{const.},$$

c'est-à-dire que A est proportionnel à la température absolue. Comme

$$A = P v,$$

la pression osmotique doit être aussi proportionnelle à la température absolue. Nous avons vu précédemment que cette dernière loi est vérifiée par l'expérience ; nous voyons maintenant que pour qu'elle soit valable il faut et il suffit que la *chaleur de dilution* soit nulle (VAN'T HOFF, 1885).

(1) Il faut effectuer cette réduction, car la dilatation de la dissolution par la chaleur augmente le volume de la substance dissoute.

Assez généralement pour les solutions concentrées, mais quelquefois aussi pour les solutions diluées (surtout si par la dilution il se forme de nouveaux complexes moléculaires ou si des complexes existants se décomposent), la chaleur de dilution a une valeur positive ou négative ; alors l'observation ne montre plus aucune proportionnalité entre la température absolue et la pression osmotique (voir plus loin le paragraphe « Solutions concentrées idéales »).

Pression osmotique et nature de la substance dissoute. — En 1883, sur la base de ses nombreuses observations, **RAOULT** a établi que si dans le même dissolvant on dissout des quantités équimoléculaires des substances les plus diverses, le point de congélation est abaissé de la même quantité ; peu après (1887), ce même savant reconnut la même égalité pour la diminution de la tension de vapeur, et, naturellement, pour l'élévation du point d'ébullition. Alors les solutions qui ont même point de congélation et même tension de vapeur possèdent la même pression osmotique ; les lois de **RAOULT** peuvent par conséquent se résumer ainsi : *On obtient des solutions de même pression osmotique en dissolvant dans un même liquide des quantités équimoléculaires des substances les plus diverses.*

Pression osmotique et pression gazeuse. — Dans les paragraphes précédents nous avons montré, d'après de nombreuses données expérimentales, que la pression osmotique des substances dissoutes dépend de la température et de la pression, exactement comme le fait la pression des gaz, que dans les deux cas c'est le nombre de molécules existantes dans l'unité de volume (en dissolution ou à l'état gazeux) qui détermine la grandeur de la pression, et que finalement l'analogie dans la façon de se comporter des substances dissoutes ou gazéifiées s'exprime par cette proposition, que dans les deux cas l'énergie, à température constante, est indépendante du volume occupé. Nous sommes ainsi amenés à comparer sous le rapport de leur valeur absolue la pression osmotique des substances en dissolution avec la pression gazeuse qu'on observerait dans des conditions correspondantes.

Des observations effectuées par **PFEFFER** sur les solutions de sucre de canne et qui répondent, comme nous l'avons vu (p. 150) à la formule

$$P = n \times 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ atm.},$$

on calcule que la pression osmotique d'une solution à 1 0/0 à 0°

est 0,649 atm. ; le volume de 100 gr. de solution est 99,7 cmc. à 0°, et celui qui contient un mol de sucre de canne ($C^{12}H^{20}O^{11} = 342$) est par conséquent $342 \times 99,7$ cmc. ou 34,1 litres. Des lois des gaz (p. 48) on calcule la pression dans un espace v contenant un mol de gaz ; pour $T = 273$ et $v = 34,1$ litres on a

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{0,0821 \times 273}{34,1} = 0,657 \text{ atm.}$$

Ce nombre concorde d'une façon frappante avec celui qui a été trouvé directement (0,649), et la concordance est parfaite avec la valeur 0,657 obtenue p. 160, d'après le point de congélation ; c'est-à-dire que *la pression osmotique du sucre de canne en dissolution est précisément égale à la pression gazeuse qu'on observerait si l'on éloignait le dissolvant, en laissant la matière dissoute remplir à l'état gazeux le même espace à la même température.*

Pour le sucre de canne en dissolution nous avons donc la même équation d'état que pour un gaz,

$$PV = RT = 0,0821 T \text{ litres-atmosph.},$$

en désignant par P la pression osmotique, évaluée en atmosphères, d'une solution qui à la température absolue T contient dans V litres un mol de la substance dissoute.

Ce résultat est tout à fait général, et c'est ce que vérifient de très nombreuses mesures indirectes de la pression osmotique. Nous allons d'abord discuter la loi suivante trouvée empiriquement par RAOULT : *L'abaissement relatif de la tension de vapeur qu'éprouve un dissolvant par la dissolution dans ce liquide d'une substance étrangère est égal au quotient du nombre n des molécules du corps dissous par le nombre N des molécules du dissolvant.* Cette loi, qui se vérifie particulièrement bien pour les solutions éthérées étendues, s'exprime par l'équation

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad (14)$$

. Portons cette valeur de la diminution relative de la tension de vapeur dans l'équation (1) p. 160, il vient

$$P = \frac{n}{N} \frac{0,0821 T \cdot 1000 S}{M_0}.$$

Maintenant NM_0 est la quantité q du dissolvant qui contient n molécules du corps dissous ; $\frac{NM_0}{1000 S}$ est le volume en litres de cette quantité, puisque S est le poids spécifique du dissolvant, et par conséquent

$$\frac{NM_0}{1000 S} = V$$

est le volume en litres de la solution contenant une moléc. gr. Ainsi on obtient de nouveau l'équation d'état

$$P = \frac{0,0821 T}{V} \text{ ou } PV = 0,0821 T \text{ litres-atm.}$$

Pour l'*abaissement relatif de la solubilité*, les expériences avec divers dissolvants ont permis d'établir une loi analogue (1) : *L'abaissement relatif de la solubilité est égal au quotient du nombre de molécules de la substance dissoute par le nombre de molécules du dissolvant* ; on a donc

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{n}{N}.$$

Introduisons cette valeur dans la relation (7), p. 157, qui relie l'abaissement de la solubilité à la pression osmotique, nous avons encore comme précédemment

$$PV = RT = 0,0821 T.$$

C'est ce que prouvent encore les mesures indirectes de la pression osmotique par la méthode de congélation. C'est principalement **BLAGDEN** (1788), **RÜDORFF** (1861) et de **COPPET** (1871) qui se sont occupés de l'abaissement du point de congélation que l'eau éprouve lorsqu'on y dissout des sels, sans toutefois parvenir à des règles simples et générales. Cela provient de ce que, ainsi que nous le verrons plus loin, la dissociation électrolytique des sels en solution aqueuse vient compliquer les relations, et les règles générales sont beaucoup moins apparentes que lorsqu'on emploie d'autres substances dissoutes ou dissolvantes. Mais lorsque **RAOULT** pour ses recherches s'est adressé de préférence aux corps de la chimie organique, il a pu, appuyé sur un nombre immense d'observations, démontrer la validité de la remarquable loi suivante :

Si dans un dissolvant quelconque on dissout des quantités équimoléculaires de diverses substances, le point de congélation est abaissé de la même quantité.

Désignons par t l'abaissement du point de congélation produit par l'addition de m gr. d'une substance étrangère à 100 gr. du dissolvant, nous aurons, d'après la loi de **RAOULT** et celle de **BLAGDEN** (p. 162),

$$t = E \frac{m}{M}, \quad (15)$$

en représentant par M le poids moléculaire de la substance dissoute ; *l'abaissement du point de congélation est donc proportionnel*

(1) **NERNST**, Ztschr. physik. Chem. **6**, 49 (1890).

au nombre de molécules de la substance dissoute. Le coefficient de proportionnalité E est indépendant de la nature de la substance ajoutée, mais il change avec le dissolvant. **RAOULT** désigne cette grandeur sous le nom d'*abaissement moléculaire du point de congélation* du dissolvant considéré ; sa signification physique est simplement l'abaissement du point de congélation qu'on observerait si dans 100 gr. du liquide on dissolvait une moléc. gr. d'une substance quelconque, en supposant que la proportionnalité entre l'abaissement du point de congélation et la quantité en molécules du corps dissous, qui n'est rigoureuse que pour des solutions diluées, se conserve pour de fortes concentrations.

Comparons la règle de **RAOULT** avec l'équation (10), p. 159,

$$P = \frac{Swt}{T_0},$$

qui donne la relation entre la pression osmotique et l'abaissement du point de congélation ; multiplions les deux membres de cette équation par V , c'est-à-dire par le volume du dissolvant qui renferme un mol de la substance dissoute, nous avons par application de l'équation des gaz (13) à la température de congélation T_0 ,

$$PV = RT_0 = \frac{SV wt}{T_0}.$$

Maintenant SV est le poids du dissolvant qui contient un mol du corps dissous ; mais comme il y a m gr. de ce corps, c'est-à-dire $\frac{m}{M}$ mols dans 100 gr. de dissolvant, on doit avoir

$$SV = \frac{100 M}{m},$$

Cette valeur étant portée dans l'équation précédente, il vient

$$R T_0 = \frac{100 M w t}{m T_0},$$

ou bien

$$t = \frac{R T_0^2}{100 w} \cdot \frac{m}{M}. \quad (16)$$

Les équations (15) et (16) deviennent identiques si l'on fait

$$E = \frac{R T_0^2}{100 w}; \quad (17)$$

d'après l'équation (17) on peut donc calculer, au moyen de la constante des gaz R , de la température absolue de congélation T_0 , et de la chaleur de fusion w du dissolvant, l'abaissement moléculaire du point de congélation trouvé empiriquement par **RAOULT** (**VAN'T HOFF**, 1885).

Si nous exprimons w en cal., nous devons compter R avec la même unité, c'est-à-dire faire $R = 1,985$. Pour l'eau

$$T_0 = 273, w = 79,3 \text{ cal.},$$

d'où

$$E = \frac{1,985 \times 273^2}{7930} = 18,6,$$

tandis que d'après les déterminations les plus récentes sur des solutions très diluées, la valeur la plus probable serait

$$E = 18,4.$$

Le tableau suivant contient pour une série de dissolvants les abaissements moléculaires du point de congélation donnés par l'observation et ceux que l'on a calculés par la formule de VAN'T HOFF.

Dissolvant	E observé (1)	E calculé	$T_0 - 273$	w (2)
Eau	18,4	18,6	0°	79,3
Peroxyde d'azote	41	43-47	-10	32-37
Acide formique	27,7	28,4	8,5	55,6
Acide acétique	30	38,8	16,7	43,2
Acide stéarique	44	48	64	47,6
Acide laurique	44	45,2	43,4	43,7
Acide palmitique.	44	55	55	39,2
Acide caprique	47	—	27	—
Acide phénylpropionique	88	—	48,5	—
Stéarine	51	—	55,6	—
Dibromure d'éthylène	118	119	7,9	13
Alcoolate de chloral	78	—	46,2	—
Benzène	49	51	5,5	30
Diphényle	82	84	70,2	28,5
Diphénylméthane	67	—	26	—
Naphtaline	71	69,4	80	35,5
Phénol	74	76	39	25
p-Monobromophénol	107	—	63	—
p Crésol	74	73	34	26
Thymol	83	85	48,2	27,5
Anéthol	62	—	20,1	—
Benzophénone	95	96	48	21,5
Uréthane	50	50	48,7	41
Uréthylane	44	—	50	—
Acétoxime	55	—	59,4	—
Azobenzène	82	82	66	27,9
Nitrobenzène	70,7	69,5	5,3	22,3
p-Toluidine	52	49	42,5	39
Diphénylamine	88	88,8	54	24
Naphtylamine	78	81,2	50,1	25,6

(1) D'après les mesures de RAOULT, Ann. Chim. Phys. [5], 28, [6], 11; BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. 2, 715; EYKMAN, ibid. 3, 112 et 203; 4, 497; RAMSAY, ibid. 5, 222.

(2) D'après les mesures de BERTHELOT, PETERSSON, EYKMAN, BATELLI, BRUNER, etc.; voir aussi particulièrement STILLMANN et SWAIN, Ztschr. physik. Chem. 29, 705 (1899).

RAOULT avait d'abord présumé qu'entre les abaisséments moléculaires des points de congélation des divers dissolvants et leurs poids moléculaires M_0 devait subsister une relation simple, $E = 0,62 M_0$; l'accumulation des données d'observation n'a pas confirmé cette supposition; c'est seulement la théorie de VAN'T HOFF qui a appris à calculer E d'après la température et la chaleur de fusion du dissolvant.

Lois d'absorption de DALTON et de HENRY. — On a depuis longtemps trouvé pour la tension de vapeur d'une substance en solution une loi simple, selon laquelle cette tension est proportionnelle à la concentration. On l'exprime ordinairement ainsi : *Les gaz se dissolvent dans un liquide proportionnellement à leur pression* (loi d'absorption de HENRY, 1803). Dans toutes les vérifications qu'on en a faites, principalement au sujet de la solubilité des gaz permanents, cette règle s'est montrée comme une loi physique parfaitement exacte; elle s'applique naturellement aussi aux liquides dissous, et la tension partielle de la vapeur de l'alcool, par exemple, au-dessus de sa solution aqueuse diluée est proportionnelle à sa concentration dans l'eau.

Dans l'esprit de la loi de HENRY, il doit donc y avoir proportionnalité entre la tension de vapeur p et la concentration, et par conséquent aussi la pression osmotique, ce que nous pouvons exprimer par l'équation

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P};$$

comparons avec la relation obtenue p. 161,

$$vdp = VdP,$$

nous obtenons par division $pv = PV$, c'est-à-dire encore

$$PV = RT.$$

Pour tous les gaz ou vapeurs qui dans un liquide quelconque se dissolvent proportionnellement à leur pression, c'est-à-dire qui obéissent à la loi d'absorption de HENRY, la pression osmotique est donc égale à la pression gazeuse (VAN'T HOFF, 1885). De la loi d'absorption qui, d'après tout ce que nous savons, est très exacte, on peut conclure que la pression osmotique obéit aussi aux lois des gaz; la validité de la loi d'absorption est la confirmation la plus simple et la plus rigoureuse expérimentalement de ce fait, qu'une substance en solution exerce sur une paroi semi-perméable la même pression qu'elle exercerait sur une paroi ordinaire si elle était à l'état gazeux avec la même concentration et à la même température.

Comme DALTON l'a trouvé en 1807, dans un mélange gazeux, cha-

que gaz se dissout suivant sa pression partielle ; il est évident que cela signifie que parmi tous les gaz en dissolution chacun exerce la même pression osmotique que s'il était seul, c'est-à-dire que pour la pression osmotique d'une solution de plusieurs substances la même loi simple de sommation (trouvée aussi par Dalton) existe que pour les gaz ; par conséquent, l'abaissement du point de congélation produit par deux substances en solution commune est égal à la somme des abaissements que chacune produirait si elle était seule ; et ceci est également vrai pour la diminution de la solubilité et de la tension de vapeur, en supposant, comme de raison, qu'il n'y a aucune action chimique pouvant changer le nombre des molécules.

Nature du dissolvant. — La question de la relation de la pression osmotique d'une substance en dissolution et de la nature du dissolvant est résolue immédiatement en observant que cette pression est la même que la pression gazeuse correspondante ; elle est donc indépendante du dissolvant. Une preuve directe en est fournie par l'étude de *la répartition d'une substance entre deux dissolvants* ; en analogie avec la loi de HENRY, on trouve encore ici que, comme dans la répartition d'une substance entre l'espace gazeux et le dissolvant (voir le paragr. précédent), il y a proportionnalité entre les concentrations de la substance dans les deux liquides. Ainsi, par exemple, si l'on agite ensemble du sulfure de carbone, de l'eau et de l'iode, le rapport des concentrations de l'iode dans le sulfure de carbone et dans l'eau est 410, à la température de 15°, indépendant de la quantité d'iode employée.

Portons cette relation dans l'équation établie p. 161

$$V_1 dP_1 = V_2 dP_2,$$

nous arrivons par une voie analogue à celle que nous avons suivie dans le paragraphe précédent à la relation

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

c'est-à-dire que pour une même concentration en volume, la pression osmotique est la même dans les deux solutions. Nous en concluons que si, par exemple, nous mettons la même quantité d'iode dans un litre d'eau et dans un litre de sulfure de carbone, nous obtenons deux solutions de même pression osmotique.

En cela il faut supposer naturellement que la substance dissoute a le même poids moléculaire dans les deux solutions ; dans le cas contraire (elle forme, par exemple, comme l'acide acétique dans le benzène, des molécules doubles dans l'un des dissolvants, tandis que dans l'eau elle aurait son poids moléculaire

laire normal), la pression osmotique sera différente si nous avons des solutions de même concentration. Mais alors, comme nous le verrons dans le chap. 3 du troisième livre, le coefficient de répartition cesse d'être constant.

Les premières expériences sur la répartition d'une substance entre deux dissolvants sont dues à BERTHELOT et JUNGFLIECH (Ann. de Chim. et Phys. (4) 26, 396, 1872) ; comme beaucoup de substances ont été examinées, pour lesquelles la condition ci-dessus indiquée n'était pas vérifiée, BERTHELOT a conclu que, même pour les solutions diluées, le coefficient de partage varie en général avec la concentration (l. c. p. 409). J'ai montré en 1891 (Ztschr. physik. Chem. 8, 410, 1891) que la constance du coefficient de partage est liée à l'égalité de l'état moléculaire de la substance dissoute dans les deux dissolvants.

Comme la pression osmotique, pour une concentration donnée, ne dépend pas de la nature du dissolvant, il va de soi qu'elle est aussi indépendante de la pression à laquelle est soumis le dissolvant, en admettant naturellement que cette pression ne change pas l'état moléculaire du corps dissous. Ce résultat se déduit aussi très simplement et directement par les considérations thermodynamiques.

Etat moléculaire des substances en solution. — Le résultat des paragraphes précédents revient à dire qu'un nombre immense de données expérimentales a imposé cette loi empirique, d'après laquelle la pression osmotique d'une substance dissoute est égale à la pression gazeuse, mesurable au manomètre, qu'on observerait si l'on éloignait le dissolvant en laissant le corps dissous occuper le même volume à l'état gazeux.

De là découle une application pratique de la plus grande importance des méthodes de mesure de la pression osmotique. En déterminant la pression osmotique d'une substance dissoute dans un dissolvant quelconque, pour une concentration qui n'est pas trop grande, on obtient la pression gazeuse correspondante, et l'on possède les données nécessaires pour calculer la densité de vapeur de la substance en question, et de la densité de vapeur on déduit le poids moléculaire par application de la loi d'AVOGADRO. Nous sommes ainsi en possession de méthodes qui nous permettent de déterminer le poids moléculaire de substances dont la densité de vapeur ne peut que difficilement ou même ne peut pas être obtenue directement, parce qu'elles exigent une température trop élevée ou bien se décomposent avant de se volatiliser. Une circonstance très favorable pour l'application pratique, c'est que par cette voie la détermination du poids moléculaire, moyennant un choix convenable du dissolvant et de la méthode de mesure de la pression osmotique, est presque toujours beaucoup plus commode que par la mesure des densités de vapeur.

Mais il faut bien remarquer que la détermination du poids moléculaire à l'aide d'une mesure de la pression osmotique est

d'abord purement empirique ; car c'est l'expérience seule qui a fait voir que la pression osmotique est précisément la pression gazeuse qu'on obtiendrait en enlevant le dissolvant et laissant le corps dissous occuper à l'état gazeux le même espace qu'occupait la solution. Il est d'ailleurs indifférent que nous puissions ou non réaliser l'expérience, c'est-à-dire que la substance soit susceptible ou non d'exister à l'état gazeux dans les conditions supposées ; pour toute substance bien définie chimiquement nous pouvons, à l'aide de la règle d'AVOGADRO, calculer la pression gazeuse, et inversement, lorsque par la pression osmotique nous avons obtenu la pression gazeuse correspondante, nous pouvons calculer le poids moléculaire de la substance en question. Mais ce calcul n'a d'abord d'autre base que la règle, confirmée par l'expérience dans beaucoup de cas, de l'égalité de la pression gazeuse et de la pression osmotique ; quant à l'état moléculaire de la substance en dissolution, nous n'avons provisoirement fait aucune supposition.

Cette relation remarquable et des plus surprenantes de la pression osmotique et du poids moléculaire demande maintenant une explication théorique, et il est évident que cette explication devra concerner l'état moléculaire de la substance en solution. Ici nous sommes forcés d'introduire une hypothèse, puisque tout ce qui se rapporte à l'état moléculaire d'un corps est de caractère hypothétique et, par conséquent, repose sur la notion hypothétique de la matière distribuée dans l'espace en particules séparées. Le choix à faire d'une hypothèse convenable est rarement plus facile que dans le cas actuel.

Puisque nous savons qu'une matière en solution diluée obéit aux lois des gaz, l'analogie nous indique que l'état moléculaire d'un corps en solution doit être le même qu'à l'état gazeux, ou, en d'autres termes, que la loi d'AVOGADRO s'applique aux corps dissous. On arrive ainsi à l'hypothèse suivante :

Les solutions isoosmotiques contiennent dans le même volume à la même température le même nombre de molécules dissoutes, et ce nombre est le même que celui des molécules d'un gaz idéal qui remplirait le même volume à la même température et à la même pression (VAN'T HOFF).

On trouve fréquemment dans la littérature cette indication que, *d'après l'expérience*, la pression osmotique obéit aux lois des gaz, c'est-à-dire aux lois de MARIOTTE, de GAY-LUSSAC et d'AVOGADRO ; c'est là une grave erreur de principe ; seules les deux premières de ces lois sont l'expression de faits d'expérience tandis que la loi d'AVOGADRO est naturellement aussi hypothétique pour les substances dissoutes que pour les gaz.

Pression osmotique et hydrodiffusion. — Nous avons déjà indiqué (p. 145) que le phénomène bien connu par lequel, dans une solution abandonnée à elle-même, la substance dissoute se transporte des endroits où la concentration est plus forte vers ceux où elle est plus faible, conduit à cette conséquence que par la dilution d'une solution on peut obtenir un travail extérieur. La pression osmotique, que nous avons reconnue comme un auxiliaire facile à soumettre au calcul pour la détermination de ce travail, doit aussi, inversement, donner la mesure de ce phénomène qui est bien connu sous le nom d'*hydrodiffusion*, ou simplement de *diffusion*, et qui joue un rôle prépondérant dans la nature brute et surtout dans les organismes animaux et végétaux.

Il a été découvert dans sa généralité par PARROT (1815), mais c'est GRAHAM (1) qui le premier en a fait l'objet de recherches approfondies, se rapportant surtout aux solutions aqueuses ; il se trouva que le pouvoir de diffusion varie avec la nature de la substance dissoute et, dans tous les cas, augmente fortement avec la température. Des recherches ultérieures ont montré qu'on peut établir pour la diffusion une loi simple tout à fait analogue à celle que FOURIER a donnée pour la conduction de la chaleur ; cette loi exprime que la force motrice qui transporte la substance des endroits où la concentration est plus forte vers ceux où elle est plus faible, et par suite la vitesse de ce transport, est proportionnelle au *taux de la chute de concentration*. Cette loi fondamentale, qui permet une description mathématique complète du phénomène de la diffusion, a d'abord été pressentie par BERTHOLLET (2), puis elle a été de nouveau établie d'une façon indépendante par FICK (3) et soumise à une vérification à la fois théorique et expérimentale. Suivant cette loi, la quantité dS d'un sel qui pendant un temps dz traverse une section de surface q d'un cylindre de diffusion dans laquelle la concentration est c et dont l'abscisse est x ($c + dc$ et $x + dx$ désignant la concentration et l'abscisse d'une section voisine), sera donnée par l'équation

$$dS = - Dq \frac{dc}{dx} dz ;$$

D désigne une constante propre à la substance dissoute, ce qu'on nomme le « *coefficient de diffusion* ». Quant à la nature de la force qui produit la diffusion, la loi de FICK n'en dit rien. D'ail-

(1) Lieb. Ann. 77, 56 et 129 (1854) ; 80, 497 (1851).

(2) Essai de statique chimique, Paris, 1803 ; T. I, chap. 4.

(3) Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

leurs des expériences précises ont montré que cette loi n'a qu'une valeur approximative, car le coefficient de diffusion change plus ou moins pour de fortes concentrations.

L'auteur de ce livre (1) a cherché à développer la théorie des phénomènes de diffusion sur la base de la théorie moderne des solutions. Considérons, par exemple, la diffusion du sucre de canne dans l'eau ; versons une couche d'eau pure au-dessus d'une solution de sucre ; aussitôt le sucre commence à se transporter des endroits où la concentration est plus forte vers ceux où elle est plus faible, et ce phénomène se continue aussi longtemps que la concentration n'est devenue parfaitement uniforme. Il est manifeste que c'est la même force expansive de la substance dissoute qui agit ici, que celle que nous avons appris à connaître sous le nom de pression osmotique, et le phénomène est dans son essence tout à fait semblable à l'égalisation de la densité d'un gaz dont une cause quelconque aurait troublé l'uniformité ; en réalité les forces agissantes dans des conditions correspondantes sont de même grandeur. Malgré cela l'égalité de la densité s'établit très vite dans un gaz, tandis que la substance dissoute ne chemine que très lentement dans la dissolution ; *la raison en est que la résistance de frottement qui s'oppose au mouvement des molécules est très faible chez les gaz, tandis qu'elle est relativement énorme chez les solutions.*

La validité de la loi de FICK résulte de ce que les forces motrices qui proviennent des différences de pression sont proportionnelles au taux de la chute de concentration. Comme d'après les lois de la pression osmotique nous savons calculer la valeur absolue des forces motrices et qu'en outre nous pouvons mesurer la vitesse de diffusion, il nous est possible de déterminer en valeur absolue les résistances de frottement que les substances dissoutes éprouvent dans leur déplacement au sein du dissolvant. En effectuant ces calculs (voir Livre II, chap. 7) on arrive pour la résistance de frottement K à la formule

$$K = \frac{1,99}{D} \times 10^9 (1 + 0,00367 t),$$

où D est le coefficient de diffusion mesuré à la température t . Pour le sucre de canne, par exemple, la valeur de K à 9° , où $D = 0,312$, se trouve être égale à $6,7 \times 10^9$ kg. poids, c'est-à-dire que pour déplacer une moléc. gr. (342 gr.) de sucre avec la vitesse de 1 cm. par seconde dans le dissolvant (eau), il faut cette force énorme,

(1) Ztschr. physik. Chem. 2, 613 (1888).

dont la grandeur a pour cause la *petitesse des molécules* et la grande surface de frottement qui en est la conséquence.

Osmose par distillation isotherme. — ASKENASY (1) a récemment attiré l'attention sur une expérience osmotique intéressante qui avait déjà été indiquée par MAGNUS (1827), et il lui a donné la forme suivante. On ferme par une couche de plâtre une extrémité élargie en entonnoir d'un tube de verre d'environ 1 m. de longueur ; on remplit le tube d'eau, on le redresse, l'extrémité fermée par le plâtre étant à la partie supérieure, et l'on fait plonger l'autre extrémité dans une cuvette contenant du mercure ; l'eau employée sera saturée de sulfate de calcium pour éviter la dissolution du couvercle de plâtre. L'eau contenue dans le tube s'évapore peu à peu ; on peut accélérer cette évaporation en faisant passer au dessus un courant d'air sec ; le mercure s'élève dans le tube et finit par atteindre une hauteur qui dépasse sensiblement la hauteur barométrique du moment de l'observation.

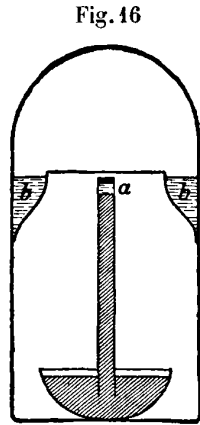
Ainsi, dans une expérience, le mercure s'est élevé en 15 heures à la hauteur de 89,3 cm., celle du baromètre étant seulement 75,3 cm. ; il a atteint ainsi la plaque de plâtre, ce qui l'a empêché de s'élever davantage. Le diamètre du tube était de 3,3 mm. et l'évaporation se faisait à l'air libre. Le plus souvent les expériences se terminaient de la façon suivante : lorsque le mercure avait atteint des hauteurs semblables, une bulle d'air se formait sous la plaque de plâtre qui se desséchait lentement, et le mercure descendait peu à peu.

Dans ces expériences on n'observe réellement pas l'état d'équilibre ; on peut cependant le déterminer par une simple considération thermodynamique. Il est manifeste que l'évaporation de l'eau va se continuer aussi longtemps que la traction de la colonne de mercure ne la supprime et cette traction sera d'autant plus grande que l'air sera plus sec au-dessus de la plaque de plâtre.

Pour obtenir des relations bien définies, considérons le dispositif expérimental représenté dans la figure 16. En *a* est une mince couche d'eau pure, au-dessous est le mercure et au-dessus une paroi mince qui a la propriété d'être imperméable à la vapeur d'eau mais perméable à l'eau liquide. La lame de plâtre humide utilisée par ASKENASY possède cette propriété ; l'eau peut passer à travers ses pores avec une facilité relative, mais elle ferme hermétiquement

(1) E. ASKENASY. Beiträge zur Erklärung des Saftsteigens. Verhandl. des naturh. med. Vereins zu Heidelberg, T. V, 1896.

pour les gaz si la pression n'est pas trop grande (1). Au-dessus du couvercle de plâtre règne une tension de vapeur p' , correspondant à une solution placée en bb , tandis que la tension de vapeur du dissolvant pur a la valeur p . Pour déterminer l'équilibre, servons-nous de la proposition développée p. 33, et d'après laquelle les variations au voisinage de l'équilibre sont réversibles, en supposant la température maintenue constante. Si dx mols d'eau distillent de l'entonnoir vers la solution, le système perd en faculté de travail



(énergie libre) la quantité $dx RT \text{Lg} \frac{p}{p'}$; en même temps, le mercure est soulevé de la hauteur H et l'énergie libre (potentielle) accumulée par ce fait est $H \frac{gM\sigma}{S} dx$, g étant l'intensité de la pesanteur, M le poids moléculaire du dissolvant, S le poids spécifique de l'eau, σ celui du mercure ; $\frac{M\sigma}{S} dx$ désigne ainsi le poids de la quantité de mercure soulevée. Pour que ce changement soit réversible, c'est-à-dire qu'il ne soit lié à aucune perte d'énergie libre, les deux quantités de travail doivent être égales, c'est-à-dire

$$dx RT \text{Lg} \frac{p}{p'} = H \frac{gM\sigma}{S} dx,$$

ou bien la pression P de la colonne de mercure soulevée est

$$P = H\sigma g = \frac{S}{M} RT \text{Lg} \frac{p}{p'},$$

c'est-à-dire, d'après l'équation (4), p. 155, est simplement égale à la pression osmotique de la solution qui est en b .

Inversement, des expériences de mesure sur les hauteurs d'ascension très considérables, comme on le voit, produites par la distillation isotherme, seraient un moyen de détermination de la pression osmotique et par suite de la diminution de la tension de vapeur.

Pression osmotique dans les mélanges. — Si pour un mol d'une substance dissoute il y a ν mols d'un dissolvant unitaire, on a, d'après p. 166 (et p. 155 resp.) :

$$\frac{1}{\nu} = \text{Lg} \frac{p}{p'} \text{ ou } 1 = \nu \text{Lg} \frac{p}{p'}, \quad (1)$$

(1) Toute paroi solide qui absorbe de l'eau pourrait servir au même but.
Nernst I. 12

équation où p est la tension de vapeur du dissolvant pur et p' celle de la solution.

Si un mol d'une substance dissoute se trouve dans un mélange de divers dissolvants, en admettant, ce qui est très vraisemblable, que la pression osmotique d'une substance dissoute (dans l'état moléculaire normal), qui est indépendante de la nature du dissolvant, obéit encore à la loi des gaz quand le dissolvant est un mélange, on peut aussi développer très simplement par la thermodynamique la formule

$$1 = \nu_1 \text{Lg} \frac{p_1}{p'_1} + \nu_2 \text{Lg} \frac{p_2}{p'_2} + \dots, \quad (2)$$

où ν_1, ν_2, \dots sont les membres de mols des divers dissolvants qui sont en présence d'un mol de la substance dissoute ; p_1, p_2, \dots sont les tensions de vapeur de ces dissolvants et p'_1, p'_2, \dots les tensions après l'addition de la substance dissoute (1). La formule (2), qui est visiblement une généralisation de la formule (1) de RAOUL-VAN'T HOFF, s'est trouvée très bien confirmée par les expériences de ROLOFF, d'où l'on peut conclure qu'effectivement la pression osmotique dans les mélanges de dissolvants est encore égale à la pression gazeuse.

Un fait intéressant a été constaté par ROLOFF : c'est que parmi les termes de l'équation (2), il en est qui peuvent être négatifs. Ainsi dans le cas où l'on dissout du chlorure de potassium dans un mélange d'eau et d'acide acétique, on observe une augmentation de la tension de vapeur de l'acide acétique, d'où puisque $p'_2 \geq p_2$, une valeur négative pour le second terme.

Remarque générale sur la théorie de la pression osmotique. — Il est surprenant, et même inexplicable, que l'on trouve souvent dans la littérature chimique récente cette opinion exprimée que la pression osmotique n'a qu'une importance moins que secondaire pour la théorie des solutions.

Sans doute on peut accorder que les lois de la diminution de la tension de vapeur, de l'abaissement du point de congélation etc., et en général toutes les questions concernant l'équilibre chimique peuvent être établies ou résolues par voie thermodynamique sans faire usage de la pression osmotique. Mais cette méthode est-elle capable de donner la même clarté, la même évidence que celle qu'a employée VAN'T HOFF ? c'est une autre question ; rappelons particulièrement la puissance de persuasion que la généralisation de la loi d'AVOGADRO a exercée par l'analogie de la pression gazeuse et de la pression osmotique.

(1) NERNST, Ztschr. physik. Chem. **11**, 1 (1893).

(2) Ibid., p. 17.

Mais s'il s'agit d'expliquer l'hydrodiffusion, un phénomène de mouvement, l'emploi de la théorie de la pression osmotique devient une nécessité ; comme dans le doute on doit toujours choisir comme base théorique l'idée qui permet de traiter la question de la façon la plus parfaite et la plus étendue, il me semble que toute théorie *générale* et rationnelle des solutions diluées doit se rattacher à la pression osmotique.

Pression osmotique pour de fortes concentrations. — Les valeurs de la pression osmotique sont déjà considérables pour des concentrations modérées ; par exemple, dans une solution qui contient par litre un mol de la substance dissoute (soit 46 gr. d'alcool), cette pression, atteint à 0°, 22,4 atmosphères, comme nous le trouvons immédiatement par l'application de la loi des gaz (p. 46). Comme il est extrêmement difficile d'obtenir des parois semi-perméables capables de résister à des pressions de cet ordre de grandeur, nous ne pouvons qu'employer des méthodes indirectes pour mesurer la pression osmotique des solutions concentrées.

Le calcul de cette grandeur nous donne la dépense de travail nécessaire pour la séparation des deux composants du mélange, comme nous pouvons désigner une solution concentrée ; ce problème a déjà été examiné d'une façon générale p. 126. Les calculs que nous aurons à effectuer sont donc essentiellement une application spéciale des principes qui ont été développés, en tenant compte toutefois des expériences que nous avons faites dans l'étude d'une classe particulière de mélanges, les solutions étendues.

Dans la considération de la distillation isotherme, nous avons trouvé pour la pression osmotique, p., 155 l'équation (4)

$$P = \frac{S}{M_0} RT \operatorname{Lg} \frac{p}{p'}$$

ou bien

$$P \frac{M_0}{S} = RT \operatorname{Lg} \frac{p}{p'}$$

Le premier membre de cette dernière équation contient la pression osmotique, et le second, le travail à dépenser dans la distillation isotherme ; d'après le second principe, équation (c) p. 23, l'égalité de ces deux grandeurs subsiste dans tous les cas.

Maintenant l'expression du travail à dépenser dans la distillation isotherme est applicable aux mélanges d'une concentration quelconque (p. 126) pourvu que les lois des gaz soient valables pour la vapeur du dissolvant et que la différence des volumes spécifiques du dissolvant et de la dissolution soit négligeable vis-à-vis de celle

de la vapeur saturée. De ces deux conditions, la seconde est toujours remplie ; si la première ne l'est pas, on pourra néanmoins effectuer le calcul si l'on connaît l'équation d'état.

D'autre part, le travail osmotique pour des solutions d'une concentration quelconque est encore égal au produit de la pression osmotique par le volume dont doit descendre le piston pour faire sortir un mol du dissolvant ; mais ce volume n'est pas nécessairement, comme c'est le cas pour les solutions étendues, égal au volume du dissolvant qui est sorti. Cette condition n'est évidemment réalisée que lorsque par addition d'une petite quantité de dissolvant pur à la solution, le volume de celle-ci ne s'accroît que d'une quantité égale au volume du dissolvant ajouté, autrement dit lorsque ce mélange n'entraîne ni contraction ni dilatation.

Ajoutons, par exemple, 2 gr. d'eau pure à une solution aqueuse à 50 0/0 de sucre, nous obtenons une solution à $\frac{50}{1,02} = 49,02$ 0/0 ; le poids spécifique de la première solution, à 17°. est 1,2320 S, et celui de la seconde est 1,2275 S, en désignant par S celui de l'eau pure à la même température. L'accroissement de volume est

$$\frac{100 + 2}{1,2275 S} - \frac{100}{1,2320 S} = \frac{1,987}{S},$$

tandis qu'il serait $\frac{2}{S}$ s'il n'y avait pas eu de contraction. Le calcul d'un certain nombre d'exemples analogues montre que l'application de l'équation (3) p. 155

$$dv = \frac{M_0}{S} dx,$$

même pour des solutions de 20 à 30 0/0, n'entraîne que des erreurs moindres que 1 0/0. — Même la considération de cette circonstance, qu'il s'agit en toute rigueur d'un mélange d'une solution comprimée (puisque'elle est à l'intérieur de la cellule osmotique) et d'un dissolvant non comprimé, ne peut amener qu'un changement insignifiant, car la compressibilité des liquides est toujours très faible. D'ailleurs, pour éviter des complications inutiles, nous ferons dans ce qui va suivre la supposition pratiquement exacte que la solution est incompressible.

Désignons par Π le travail osmotique qui est ainsi défini pour des solutions de concentration quelconque, nous avons

$$\Pi = P \frac{M}{S} (1 + \epsilon), \quad (1)$$

équation où ϵ représente l'accroissement relatif du volume dû au mélange de 1 mol du dissolvant avec une grande quantité de la solution (qui se trouve sous la pression P) ; c'est une grandeur qui est le plus souvent négligeable ; de plus

$$\Pi = RT \text{Lg} \frac{p}{p'}, \quad (2)$$

avec les restrictions sans importances ci-dessus indiquées.

Le second principe, Eq. (e) p. 28, donne

$$\Pi - q = T \frac{d\Pi}{dT} \quad (3)$$

où q est la chaleur dégagée par addition de 1 mol du dissolvant à une grande quantité de la dissolution considérée. De (2) et (3) résulte la relation déjà obtenue p. 129

$$q = -RT^2 \frac{\partial \text{Lg} \frac{p}{p'}}{\partial T}, \quad (4)$$

et dans laquelle la signification de

$$q = \frac{\partial Q(x)}{\partial x}$$

a été expliquée. Si $q = 0$, $\text{Lg} \frac{p}{p'}$ est indépendant de T , et alors, d'après (2), Π est encore proportionnel à la température chez les solutions concentrées.

Le calcul exact du travail osmotique par l'abaissement du point de congélation des solutions concentrées ne présente pas non plus de difficultés spéciales.

Pour une intégration plus rigoureuse des équations (8), p. 158, nous ferons comme p. 71

$$\lambda = \lambda_0 - (C_1 - C_p) T \quad (5)$$

et de même pour la chaleur de sublimation σ

$$\sigma = \sigma_0 - (C_2 - C_p) T; \quad (6)$$

C_1 et C_2 désignent les chaleurs moléculaires du dissolvant à l'état liquide et à l'état solide. Les intégrales deviennent

$$\text{Lg} p = -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{C_1 - C_p}{R} \text{Lg} T + \mathfrak{C}_1, \quad (7)$$

$$\text{Lg} p' = -\frac{\sigma_0}{RT} - \frac{C_2 - C_p}{R} \text{Lg} T + \mathfrak{C}_2. \quad (8)$$

Pour déterminer les constantes d'intégration $\mathfrak{C}_1, \mathfrak{C}_2$, observons encore, comme p. , qu'à T_0 ,

$$p' = p = p_0;$$

alors

$$\text{Lg} p_0 = -\frac{\lambda_0}{RT_0} + \frac{C_1 - C_p}{R} \text{Lg} T_0 + \mathfrak{C}_1 \quad (9)$$

$$\text{Lg} p_0 = -\frac{\sigma_0}{RT_0} + \frac{C_2 - C_p}{R} \text{Lg} T_0 + \mathfrak{C}_2 \quad (10)$$

Des équations (7), (8), (9), (10), nous obtenons

$$\text{Lg} \frac{p}{p'} = \frac{\sigma_0 - \lambda_0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] + \frac{C_1 - C_2}{R} \text{Lg} \frac{T_0}{T}. \quad (11)$$

Posons, comme p., 456 $t = T_0 - T$ et développons

$$\text{Lg} \frac{T_0}{T} = \text{Lg} \left(1 + \frac{t}{T} \right) = \frac{t}{T} - \frac{t^2}{2T^2} + \frac{t^3}{3T^3}$$

en une série que nous terminerons au troisième terme, l'équation (11) prend la forme

$$\text{Lg} \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2) T_0}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right]. \quad (12)$$

Mais

$$\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2) T_0 = \rho,$$

expression où ρ désigne la différence des chaleurs moléculaires de sublimation et de vaporisation à T_0 , et par conséquent (p. 82) la chaleur de fusion à la température de fusion du dissolvant; donc (12) devient

$$\text{Lg} \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\rho}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right], \quad (13)$$

et le travail osmotique à la température T du point de congélation de la solution sera

$$\Pi = RT \text{Lg} \frac{p}{p'} = t \left[\frac{\rho}{T_0} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^2} \right]. \quad (14)$$

Les travaux osmotiques sont donnés par la formule (14) pour les températures de congélation, variables avec les concentrations; si on veut les obtenir tous pour une même température, par exemple celle de congélation du dissolvant, T_0 , on peut le faire facilement à l'aide de l'équation (4), dont l'intégration donne

$$\text{Lg} \frac{p}{p'} = \frac{q}{RT} + \text{const.}, \quad (15)$$

car, puisqu'il ne s'agit que d'une correction, on peut avec une exactitude suffisante considérer q comme constant. Pour T_0 , (15) devient

$$\left(\text{Lg} \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = \frac{q}{RT_0} + \text{const.} \quad (16)$$

Les éq. (13) — (15) + (16) donnent

$$\left(\text{Lg} \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = \frac{t}{R} \left[\frac{\rho - q}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right],$$

et le travail osmotique pour la température T_0 est

$$\Pi_0 = RT_0 \left(\text{Lg} \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = t \left[\frac{\rho - q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} T_0 \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} T_0 \frac{t^2}{T^3} \right] \quad (17)$$

Cette formule a été obtenue par DIETERICI (Wied. Ann., 52, 263, 1894), qui a dans le même travail montré par un certain nombre d'exemples que les travaux osmotiques calculés par les équations (2) et (17) sont bien concordants; TH. EWAN (Ztschr. physik. Chem. 14, 409, 1894) est arrivé à la même formule indépendamment; dans l'intégration de l'équation (4), il a tenu compte de la variation de q avec la température, ce qui lui a fourni un terme de correction contenant les chaleurs spécifiques de la dissolution et du dissolvant, mais sans importance dans la pratique. Nous allons nous assurer l'utilisabilité de l'équation (17) par l'exemple de quelques solutions de chlorure de potassium dont les tensions de vapeur (DIETERICI, Wied. Ann., 42, 513, 1891; 50, 47, 1893) et

les températures de congélation (ROLOFF, Ztschr. physik. Chem., 18, 572, 1895) ont été mesurées avec une grande précision. Dans le tableau suivant, m désigne le nombre de grammes de sel pour 100 grammes du dissolvant; t , les abaissements du point de congélation; q , les chaleurs de dilution; p' les tensions de vapeur des solutions à 0°; p , la tension de vapeur de l'eau pure à la même température est 4,620 mm.

m	t	q	p'	π^0	
				calc. ₁	calc. ₂
0	0	0	4,620	—	—
3,72	1,667	-1,63	4,546	8,80	8,72
7,45	3,284	-5,96	4,472	17,55	17,62
14,90	6,53	-19,5	4,326	35,18	35,60
22,35	9,69	-34,3	4,190	52,64	52,96

Dans l'avant-dernière colonne, sous calc.₁, sont inscrites les valeurs calculées selon l'équation (17), où

$$T_0 = 273; \rho = 18.80,3 = 1445; C_2 - C_1 = 18.0,375 = 8,55;$$

sous calc.₂ sont les valeurs calculées d'après l'équation (2), où R doit être fait égal à 4,985 (p. 57). Nous obtenons par ces deux méthodes les travaux osmotiques exprimés en calories ordinaires; l'accord est très satisfaisant.

Solutions concentrées idéales. — Il importe maintenant de comparer les valeurs de la variation de l'énergie totale avec celles de l'énergie libre, ou, en d'autres termes, le dégagement de chaleur avec le travail osmotique des solutions concentrées.

Transportons 1 mol d'eau d'une solution I à une solution II, le dégagement de chaleur est

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_1}, \tag{1}$$

si pour 1 mol de substance dissoute il y a dans I n_1 mols d'eau et dans II n_2 mols d'eau.

Le travail osmotique, d'après l'équation (2), p., 180,

$$\Pi = RT \operatorname{Lg} \frac{p_1}{p_2}, \tag{2}$$

p_1 et p_2 étant les tensions de vapeur des deux solutions. La comparaison nous montre qu'il y a des solutions concentrées pour lesquelles ces deux grandeurs sont très peu différentes l'une de l'autre; comme nous allons le voir, de telles solutions ont une façon de se comporter d'une simplicité surprenante, c'est pourquoi on peut les désigner sous le nom de « solutions concentrées idéales » (1).

(1) W. NERNST, Wied. Ann. 53, 57 (1894).

Considérons, par exemple, comme solutions I et II des mélanges d'acide sulfurique contenant pour 1 mol SO_4H^2 respectivement 29,2 et 4,76 mols H^2O . Pour ces deux solutions, on calcule au moyen de l'équation p. 126

$$Q(n) = \frac{17.860 n}{n + 1,8}, \quad \frac{\partial Q(n)}{\partial n} = \frac{32.150}{(n + 1,8)^2},$$

pour l'expression (1)

$$748,0 - 33,5 = 713 \text{ cal.},$$

tandis que de (2) on obtient

$$\Pi = 1,985 \times 273 \text{ Lg} \frac{4,284}{1,206} = 688,5 \text{ cal.},$$

en faisant, d'après DIETERICI (1), $p_1 = 4,284$ mm., $p_2 = 1,206$ mm., à 0° ($T_0 = 273$); les deux valeurs sont identiques, dans les limites des erreurs d'observation.

n	p	$1252 \lg_{10} \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{\partial Q(n)}{\partial n}$	$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n_1}$
∞	4,620		0	
91,6	4,535	10,1	3,96	3,96
29,2	4,284	31,0	33,48	29,5
14,66	3,664	85,2	118,6	85,1
9,93	2,952	117,6	235,5	116,9
5,89	1,679	307,1	544,0	308,5
4,76	1,206	180,6	746,0	202,0
2,40	0,164	1080	1828,0	1082,0

Ce tableau renferme les résultats du même calcul pour un certain nombre de solutions d'acide sulfurique.

Dans la troisième colonne est inscrit le travail osmotique et dans la dernière le dégagement de chaleur correspondant, ces deux grandeurs se rapportent aux deux solutions entre lesquelles elles sont inscrites. La comparaison de ces deux colonnes montre qu'avec la solution $n = 91,6$ nous sommes déjà dans le domaine des solutions concentrées idéales; la concordance des nombres dans l'intervalle de 91,6 à 2,40 est très frappante, et les différences sont si irrégulières qu'elles pourraient être dues en grande partie à des erreurs d'observation (1).

(1) Wied. Ann. 50, 47 (1893).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

De même que pour les solutions étendues idéales on calcule à l'aide de la *pression osmotique* les phénomènes de diminution de tension de vapeur et par suite d'élévation du point d'ébullition et d'abaissement du point de congélation, on peut à l'aide de la *chaleur de dilution* faire les mêmes déterminations pour les solutions concentrées idéales. Dans les deux cas limites les relations ne sont si simples que parce que dans la formule fondamentale (e) p. 28,

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

U est négligeable vis-à-vis de A pour le mélange de solutions étendues idéales, tandis qu'au contraire U est égal à A pour le mélange de solutions concentrées idéales (voir aussi p. 41).

Comme les deux relations identiques

$$\frac{dA}{dT} = 0 \text{ et } A = U$$

ne sont pas seulement vraies pour un point singulier, mais bien pour un assez grand intervalle de température, on doit avoir aussi

$$\frac{dU}{dT} = 0,$$

c'est-à-dire que la chaleur de dilution des solutions concentrées idéales est indépendante de la température.

Ainsi, par exemple, on trouve que dans le mélange



il y a 2559 cal. dégagées; les capacités calorifiques avant le mélange sont, d'après THOMSEN,

H ² SO ⁴ . 4 H ² O	92,7 cal.
5 H ² O	90 »
Total.	<u>182,7 cal.</u>

et après le mélange

H ² SO ⁴ . 9H ² O.	182,0 cal.
---	------------

La différence de ces deux valeurs (0,7 cal.) est d'après p. 41 la variation de la chaleur de dilution avec la température, c'est-à-dire que le dégagement de chaleur de 2559 cal. dans le mélange précédent ne varie que de 0,7 cal., c'est-à-dire de 0,3 pour 1000 environ par degré.

D'après les expériences, à la vérité encore très peu nombreuses, effectuées jusqu'ici, les solutions qui ont une chaleur de dilution considérable paraissent se comporter à la façon des solutions concentrées idéales. Des calculs tout à fait analogues à ceux que nous avons faits pour la distillation isotherme de l'un des composants (H²O), peuvent aussi être effectués pour le second composant (H²SO⁴).

Plus grande est la chaleur de dilution, plus rapidement, d'après ce qui précède, la tension de vapeur de l'eau diminuera par l'augmentation de la concentration, ce que de nombreux exemples justifient effectivement.

Solutions solides. — Nous avons déjà vu p. 131 que des mélanges qui se trouvent à l'état solide et ne sont pas simplement des mélanges mécaniques, mais qui ont été formés par la pénétration moléculaire réciproque des composants, sont sous divers rapports comparables aux mélanges liquides. Nous pouvons donc présumer que la façon de se comporter de ces mélanges solides sera, comme celle des liquides, particulièrement simple dans le cas où l'un des composants sera en grand excès, où nous aurons une *solution solide étendue*.

L'expérience paraît justifier cette attente ; tout au moins VAN'T HOFF (1) a cherché à démontrer qu'on peut parler d'une *pression osmotique des substances en solution solide* qui serait analogue à la pression osmotique des solutions liquides et obéirait aux mêmes lois.

On ne peut évidemment pas songer à la mesurer directement au moyen de parois semiperméables dont la réalisation pour un système solide est à peu près impossible, mais on peut bien espérer arriver par des méthodes indirectes à la mesure de ces pressions si remarquables. Déjà la faculté de certaines substances dissoutes dans des systèmes solides de pouvoir se *répandre par diffusion* indique clairement une force expansive inhérente comparable à la pression osmotique.

Certains faits permettent, en effet, de conclure au pouvoir de diffusion des corps solides ; l'hydrogène dissous dans le platine ou le palladium se répand peu à peu dans toute la masse du métal, comme on le sait depuis longtemps ; un cas très net a été observé par BELLATI et LUSSANA (2), qui, au moyen de dispositifs variés sont arrivés à ce même résultat, que l'hydrogène naissant traverse le fer à la température ordinaire avec une grande facilité relative. Par exemple, un baromètre était fermé à sa partie supérieure par une lame de fer ; au-dessus de cette lame on avait mastiqué un anneau de verre et on avait fait un voltamètre dont le fond et l'électrode négative étaient constitués par la lame de fer ; dès qu'on faisait passer le courant, le mercure commençait à baisser, parce que l'hydrogène dégagé sur la face supérieure de la lame de fer se diffusait à

(1) Ztschr. physik. Chem. 5, 322 (1890).

(2) Atti R. Ist. Veneto (7) 1, 1173 (1890), résumé dans Ztschr. physik. Chem. 7, 229 (1891).

travers cette dernière et pénétrait dans le tube barométrique. Le carbone pénètre le fer chauffé au rouge et peut même traverser la paroi d'un creuset de porcelaine ; de plus ROBERTS AUSTEN (3) a observé que l'or, à 251°, c'est-à-dire à 71° au-dessous du point de fusion du plomb, se diffuse nettement dans ce métal, et même à la température ordinaire on peut au bout de quelques années constater une réelle diffusion de l'or dans le plomb. D'après les expériences de SPRING (1886), le sulfate de baryum et le carbonate de sodium solides réagissent l'un sur l'autre jusqu'à atteindre un certain état d'équilibre, ce qui ne paraît guère possible sans une pénétration moléculaire réciproque.

L'observation que beaucoup de corps solides jouissent d'une conductivité électrolytique témoigne en faveur de la possibilité de la diffusion des substances solides, car, ainsi que nous le verrons plus loin, le transport des ions et le pouvoir de diffusion sont en relation étroite. Toutefois il est à remarquer que dans d'autres cas on ne perçoit pas le moindre indice de diffusion des solides. Ainsi en pétrographie on rencontre parfois dans un cristal homogène des parties nettement délimitées qui ont une coloration différente de celle des portions immédiatement voisines ; pendant des milliers d'années il ne s'est donc pas produit par diffusion d'égalisation appréciable, bien que la matière colorante soit évidemment à l'état de solution solide dans le cristal. Si l'on admet ici l'existence d'une pression osmotique, les molécules dissoutes doivent éprouver par leur déplacement dans le dissolvant des résistances de frottement énormes.

Lorsqu'on amène une solution liquide à se solidifier, en règle générale le dissolvant se sépare à l'état pur ; à ce cas s'appliquent les formules de RAOULT-VAN'T HOFF. Dans certains cas cependant on observe des abaissements du point de congélation beaucoup plus petits que ceux qu'on calculerait par ces formules d'après la proportion moléculaire de la substance dissoute ; on explique ordinairement ceci par une polymérisation (c'est-à-dire par la formation de molécules doubles) de la substance dissoute. Mais il est des cas pour lesquels une telle explication est très improbable ou même inadmissible, et ici il s'est trouvé que, suivant une présomption exprimée pour la première fois par VAN'T HOFF (l. c.), ce n'est pas le dissolvant pur qui cristallise, mais un mélange du dissolvant solide et de la matière dissoute.

Il est facile de voir que dans de telles circonstances il doit en

(3) Proc. Royal Soc. London 67, 101 (1900).

résulter un abaissement trop faible du point de solidification. D'après les considérations de la p. 136, le point de congélation de tout mélange doit s'abaisser à mesure qu'on prolonge la solidification, et c'est seulement lorsque le constituant solidifié a la même composition que le constituant liquide restant que toute la masse liquide vient à se solidifier à une température qui demeure constante. Donc si le mélange solidifié contient une plus grande proportion de la substance dissoute que la solution restante, celle-ci se dilue de plus en plus par le fait de la congélation, c'est-à-dire que dans ce cas le point de congélation doit s'élever par concentration croissante du corps dissous. Si le mélange solidifié contient moins de substance dissoute que la solution restante, le point de congélation doit s'abaisser, mais évidemment moins vite que si le dissolvant pur seul se solidifiait, c'est-à-dire que les abaissements du point de congélation paraissent diminués.

Appliquons, d'après VAN'T HOFF, les lois de la pression osmotique à la solution solide séparée, la tension de vapeur du dissolvant solide doit être diminuée par l'absorption de la substance dissoute. Maintenant si par addition de cette substance les tensions de vapeur du dissolvant à l'état solide et à l'état liquide sont également abaissées, le point de congélation doit manifestement demeurer invariable, puisque ce point est caractérisé par l'égalité de la tension de vapeur du dissolvant sous les deux états. Le point de congélation doit s'élever si la tension de vapeur du dissolvant solide est plus fortement diminuée par l'absorption de la substance dissoute que celle du dissolvant liquide; il doit s'abaisser dans le cas contraire. Ces relations s'embrassent d'un seul coup d'œil si dans la fig. 15, p. 158, on porte la tension de vapeur de la solution solide, qui est représentée par une courbe située au-dessous de celle du dissolvant solide et a une marche parallèle.

En fait il s'est trouvé, comme nous l'avons mentionné, que certains abaissements du point de congélation, d'une petitesse anormale, sont causés par la cristallisation simultanée de la substance dissoute. Ainsi, d'après VAN BIJLERT (1), des solutions de thiophène dans le benzène cristallise une solution solide dont la teneur est, selon BECKMANN (2), environ 0,42 de celle de la solution liquide, quelle que soit la concentration de celle-ci; il y aurait donc pour la répartition du thiophène entre le dissolvant liquide et le dissolvant solide un coefficient de partage assez constant. Chez les solutions d'antimoine dans l'étain et de β -naphtol dans la naphthaline, dans lesquels cas où même l'addition de la substance à dissoudre élève le point de solidification, VAN BIJLERT a trouvé que, suivant le sens des considérations précédentes, la solution solide qui cris-

(1) Ztschr. physik. Chem. **8**, 343 (1891).

(2) Ibid. **22**, 609 (1897).

tallise contient une plus forte proportion de substance dissoute que la solution liquide restante. De plus BECKMANN et STOCK (3) ont trouvé que l'iode, qui ne produit dans le benzène que des abaissements du point de congélation bien inférieurs aux abaissements normaux, se partage aussi entre la solution solide et le liquide et, comme le thiophène, avec un coefficient de partage assez constant. Des recherches très approfondies sur la cristallisation simultanée des substances dissoutes ont été effectuées par FERRATINI et GARELLI (1), qui se sont occupés particulièrement des composés organiques cycliques, et par BRUNI et ses élèves (2).

L'ensemble des résultats d'observation obtenus jusqu'ici, bien qu'il présente encore beaucoup de lacunes, semble indiquer que la pression osmotique des solutions solides peu concentrées peut aussi se calculer par les lois des gaz (voir Livre II, chap. 3, paragraphe. « Poids moléculaire des substances solides »).

Au sujet de ce qui précède, nous ferons cependant observer que KÜSTER (Ztschr. physik. Chem. 17, 367, 1895) soutient cette idée, qui semble fondée, qu'il y a lieu de distinguer entre les mélanges isomorphes et les solutions solides (p. 431) ; dans ces dernières seulement la diffusion des substances dissoutes serait possible, tandis que chez les premiers les molécules des substances ajoutées font partie de l'édifice cristallin et sont par conséquent maintenues dans leurs positions d'équilibre par les forces qui produisent l'orientation des molécules du cristal. — Une autre idée exprimée par BODLAENDER est aussi digne d'attention ; c'est que dans la formation des solutions solides, par exemple dans la séparation des cristaux de benzène chargés d'iode, les *phénomènes d'absorption* (voir plus loin) peuvent jouer un rôle prépondérant (voir pour cela et pour la théorie des solutions solides en général, BODLAENDER, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Band, 12, p. 25, 1898).

(3) Ztschr. physik. Chem. 17, 407 (1895).

(1) Ibid., 13, 7 (1894), communiqué par CIAMICIAN ; voir GARELLI, Gazz. chim. 23, 354, 24, 229 (1894).

(2) Etudes publiées dans les dernières années de la Gazz. chim.

LIVRE II

Atome et Molécule.

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE ATOMIQUE

Poids équivalent et poids atomique. — La question de savoir si une substance bien définie chimiquement représente un élément ou une combinaison de divers éléments, et, dans ce dernier cas, de déterminer la quantité de chaque élément contenue dans l'unité de poids de la combinaison, pose un problème de nature purement expérimentale, qui dans le cas donné peut être résolu avec plus ou moins de certitude et de précision sans le secours d'aucune spéculation théorique, au moyen des appareils et des méthodes de la chimie analytique. L'analyse élémentaire d'une combinaison est une des opérations de laboratoire les plus fréquentes, et il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage de nous occuper des méthodes de recherche purement chimiques.

Il en est tout autrement de la question des relations numériques des atomes qui forment la molécule de la combinaison. Pour y répondre, il faut non seulement la connaissance des poids équivalents (*Verbindungsgewichte*) que donne directement l'expérience, mais encore celle des *poids relatifs* des atomes qui entrent dans la combinaison en question. Cette dernière connaissance ne s'obtient pas sans des considérations théoriques, et avec leur aide on n'arrive jamais à une certitude absolue, mais seulement à une probabilité plus ou moins grande. Des principes de la théorie atomique exposés p. 38, il résulte à la vérité que les poids atomiques et les poids équivalents sont entre eux dans des rapports rationnels simples, mais la valeur de ces rapports numériques est restée indéterminée. La probabilité de l'exactitude des conclusions auxquelles ont con-

duit les considérations théoriques devient évidemment très grande lorsqu'on arrive aux mêmes résultats par des voies tout à fait différentes. Ce fut si bien le cas dans la question des poids atomiques relatifs des éléments, que leur exactitude n'est plus guère discutée ; et la considération de ces voies diverses par lesquelles on est enfin arrivé, non sans s'être quelquefois égaré, au but désiré, n'en est que plus instructive.

Quand on veut expliquer par une hypothèse un fait trouvé par l'expérience, comme nous prenons ici l'hypothèse atomistique pour expliquer les lois des proportions constantes et des proportions multiples, il ne faut pas perdre de vue que le principe qui doit servir de guide dans toute recherche rationnelle, c'est que, parmi tous les modes d'explication possibles, on doit choisir le plus simple ; il ne faut s'en écarter que lorsque de nouveaux faits d'expérience obligent à recourir à une conception plus complexe. C'est ainsi que procéda DALTON (1808) lorsqu'il dressa le premier tableau des poids atomiques (1) ; pour toutes les combinaisons qui ne sont formées que de deux éléments, la supposition la plus simple, c'est qu'il y a le même nombre d'atomes de chacun de ces éléments, que dans la formation de l'oxyde de carbone, par exemple, il entre autant d'atomes de carbone que d'oxygène, dans celle de l'eau, autant d'atomes d'hydrogène que d'oxygène, etc. C'est de cette idée que DALTON est parti pour déterminer les poids atomiques relatifs des principaux éléments, et, continuant dans cette voie, pour fixer le nombre des atomes qui entrent dans des combinaisons de plus de deux éléments et arriver à créer un système complet de poids atomiques.

Mais le système ainsi établi n'était pas exempt d'arbitraire, car DALTON avait autant de raisons d'admettre que l'acide carbonique est formé de nombres égaux d'atomes de carbone et d'oxygène que l'oxyde de carbone ; ce dernier aurait alors contenu deux fois autant d'atomes de carbone que d'oxygène ; c'est seulement par hasard que dans ce cas le choix de DALTON s'est trouvé exact. Il a fallu faire intervenir d'autres faits d'expériences et les interpréter dans le sens d'une hypothèse atomique complétée pour arriver à un système de poids atomiques exempt d'arbitraire.

Pour ce qui concerne l'appréciation historique de la fécondité des conceptions atomistiques, on a récemment apporté la preuve que ce n'est pas après coup que DALTON a invoqué l'hypothèse atomique pour expliquer les lois des proportions constantes et des proportions multiples, comme on l'avait cru longtemps, mais qu'au contraire, c'est par des considérations théoriques sur les molécules qu'il

(1) Classiques d'OSTWALD, n° 3 ; Leipzig, 1889.

a été amené à la découverte de la loi fondamentale de la chimie. Voir ROSCOE et HARDEN, Théorie atomique de DALTON, traduit en allemand par G. W. A. KAHLBAUM, Leipzig, 1893.

Loi d'Avogadro. — Un tel fait d'expérience a été trouvé dans la loi de GAY-LUSSAC, selon laquelle les volumes des gaz qui se combinent ensemble sont entre eux dans des rapports rationnels simples, et le volume du composé formé, lorsqu'il est gazeux, est aussi en rapport simple avec les volumes composants. Cette loi a reçu son interprétation théorique dans le sens de l'hypothèse atomistique par l'hypothèse due à AVOGADRO (1811), que tous les gaz, simples ou composés, contiennent le même nombre de molécules dans le même volume (p. 47). Après qu'on eut ainsi, par la mesure des densités de vapeurs, trouvé le moyen de déterminer les poids moléculaires relatifs des substances, il n'y avait plus de difficulté, en tenant compte du principe de simplicité, pour fixer d'une façon certaine les poids atomiques des éléments dont on connaissait assez de combinaisons gazeuses. Si réellement les molécules d'un composé sont formées par la réunion d'un nombre peu considérable d'atomes de chacun des éléments, on peut admettre avec certitude que parmi un grand nombre de combinaisons d'un élément dont on a pu connaître les poids moléculaires par la densité de vapeur, il en est qui ne contiennent qu'un atome de l'élément en question. On arrive ainsi à cette conclusion que *la plus petite quantité d'un élément qu'on rencontre dans la molécule d'un composé correspond à son poids atomique.*

Mais même lorsqu'on n'a étudié au point de vue de la densité de vapeur qu'un petit nombre de combinaisons d'un élément, et que, par exemple, on a trouvé dans le mol d'une telle combinaison un poids $1a$ de cet élément, dans le mol d'une seconde combinaison, le poids $3a$, dans le mol d'une troisième le poids $4a$, on n'hésitera pas à prendre a pour le poids atomique de cet élément. Dans la pratique, comme en général on ne manque pas de moyens de contrôle ultérieurs, il suffira, par conséquent, de déterminer les densités de vapeur de quelques combinaisons d'un élément et de prendre comme poids atomique la quantité de cet élément qui, multipliée par des nombres entiers simples et aussi petits que possible, fournit le poids de l'élément contenu dans un mol des combinaisons étudiées. En toute rigueur, on n'obtient de cette façon qu'une limite supérieure pour le poids atomique en question, mais la probabilité que le nombre trouvé n'est pas un multiple, mais est bien la valeur cherchée, s'accroît naturellement beaucoup avec le

nombre des combinaisons étudiées. Ainsi on a trouvé que dans un mol des nombreuses combinaisons gazeuses du chlore il y a au moins 35,4 gr. de chlore, ou un multiple de cette quantité, et de même pour beaucoup d'autres éléments.

Après la fixation du poids atomique relatif, la densité de vapeur d'un élément fait connaître le nombre d'atomes contenus dans sa molécule ; le résultat auquel on arrive, que la molécule n'est pas toujours, n'est même que très rarement formée d'un seul atome, n'a pu susciter qu'un doute passager ; le développement de la théorie de la valence a montré par la suite que des atomes de même espèce peuvent être unis l'un à l'autre par des forces chimiques aussi fortement que des atomes d'espèces différentes.

Loi de Dulong et Petit. — Un second fait d'expérience, dont la signification théorique fait encore défaut, c'est la relation découverte par DULONG et PETIT (1818) entre le poids atomique et la chaleur spécifique des éléments pris à l'état solide. En appelant *chaleur atomique* le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique, c'est-à-dire la quantité de chaleur, exprimée en calories-gramme, qu'il faut fournir à un atome-gramme d'un élément pour élever sa température de 1°, la loi peut s'énoncer ainsi : *La chaleur atomique des divers éléments pris à l'état solide est presque la même ; elle est voisine de 6,4.* Cette loi n'est nullement rigoureuse, car la chaleur atomique s'écarte notablement de cette valeur moyenne, surtout pour les éléments dont le poids atomique est plus petit que 35. Les exceptions les plus frappantes sont présentées par le bore (2,6), le carbone (de 2 à 2,8, selon la modification), le silicium (4 environ) ; mais H. F. WEBER (1875) a montré que chez ces éléments la chaleur spécifique augmente beaucoup avec la température et se rapproche de la valeur exigée par la loi de DULONG et PETIT (1). Le glucinium, qui fait aussi exception à la loi de DULONG et PETIT (chal. at. = 3,71), présente également, d'après les mesures de NILSON et PETERSON (1880), un grand accroissement de sa chaleur atomique par élévation de sa température. C'est pour les métaux que la loi paraît se vérifier le plus exactement ; elle reste applicable même à ceux dont le poids atomique est faible, au lithium, au magnésium ; qu'un atome-gramme de lithium (7,03), par exemple, exige pour s'échauffer de 1° la même quantité de chaleur (6,6) qu'un atome-gramme d'uranium

(1) MOISSON et GAUTIER ont confirmé ce résultat pour le bore ; voir Ann. chim. phys. (7), 7, 568 (1896).

(239), cela montre clairement qu'on se trouve en présence d'une régularité remarquable.

D'après cela on a donc dans la chaleur spécifique d'un nouvel élément un moyen simple et suffisamment sûr de détermination du poids atomique, pourvu qu'on observe certaines précautions ; en premier lieu, il faut déterminer la chaleur spécifique à diverses températures, afin de s'assurer si elle ne varie pas trop avec la température ; il faut encore que les déterminations n'aient pas été faites au voisinage du point de fusion, et enfin le poids atomique ne devra pas être trop faible. Ainsi la mesure de la chaleur atomique (5,6 environ) du germanium (1), découvert par WINKLER, témoigne en faveur du poids atomique 72,5 adopté pour cet élément.

En outre, il est très remarquable et important pour la détermination des poids atomiques que la constance de la chaleur atomique se conserve *pour les combinaisons à l'état solide* ; les efforts de F. NEUMANN (1831), de REGNAULT (1840) et surtout de KOPP (2), qui dans son célèbre travail sur la chaleur spécifique des sels semble avoir en grande partie résolu la question, ont réussi à établir une loi surprenante et de vaste application. Donc la chaleur spécifique des corps solides est une *propriété nettement additive* (p. 116) ; la *chaleur moléculaire d'une combinaison solide* (produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire) *est égale à la somme des chaleurs atomiques des éléments qu'elle contient*. Les chaleurs atomiques ont les valeurs suivantes pour

C = 1,8 ; H = 2,3 ; B = 2,7 ; Cl = 3,7 ; Si = 3,8 ; O = 4,0 ;
P = 5,4 ; S = 5,4 ; Ge = 5,5,

et pour les autres éléments environ 6,4.

La chaleur spécifique de l'eau solide (glace) est 0,474 ; sa chaleur moléculaire est $18 \times 0,474 = 8,5$, tandis que d'après la composition de l'eau, H²O, elle doit être $2 \times 2,3 + 4 = 8,6$.

La chaleur spécifique de CaCO³ est 0,203, et, par suite, sa chaleur moléculaire est 20,4, tandis que selon la loi de KOPP elle serait $6,4 + 1,8 + 4 \times 3 = 20,2$; si inversement on calcule de cette valeur celle de la chaleur spécifique, en divisant par le poids moléculaire, on trouve 0,201, au lieu de 0,203 ; de même on trouve une concordance satisfaisante dans des centaines de cas qui ont été étudiés, bien que les écarts, pourtant très faibles, dépassent souvent les erreurs d'observation.

(1) Voir tout spécialement WATERMAN, Chal. spéc. des métaux. Physik. Review 4, 161 (1896).

(2) NILSON et PETTERSON, Ztschr. physik. Chem. 1, 34 (1887).

(3) Lieb. Ann. Suppl. 3, 1 et 289 (1864).

Nous trouvons ainsi que *les chaleurs atomiques calculées d'après les chaleurs spécifiques des combinaisons concordent avec celles des éléments qu'on a pu étudier à l'état solide*. On peut par conséquent en conclure avec une grande certitude que la chaleur spécifique du chlore, par exemple, est $\frac{6,4}{33,5} = 0,180$, à l'état solide, et que ce corps obéirait à la loi de DULONG et PETIT, et ainsi est rendue possible en général la détermination des chaleurs atomiques au moyen des chaleurs spécifiques des combinaisons solides.

La loi de KOPP a une grande importance pour la détermination des poids atomiques, puisque par elle on peut déduire la chaleur atomique des éléments de la chaleur spécifique de leurs combinaisons solides.

Il peut être utile d'expliquer par un exemple l'utilisation de la loi de KOPP pour la détermination des poids atomiques. Supposons qu'on ait déterminé la composition du sublimé corrosif et trouvé que pour un atome de chlore (35 gr.) il contient 100 gr. de mercure. La chaleur spécifique de ce corps est, d'après REGNAULT, 0,069 ; calculons-en la chaleur moléculaire pour les diverses formules possibles :

Poids moléculaire	Chaleur moléculaire
HgCl = 100 + 35	135 \times 0,069 = 9,3 au lieu de 12,8
HgCl ₂ = 200 + 70	270 \times 0,069 = 18,6 » 19,2
HgCl ₃ = 300 + 105	405 \times 0,069 = 28 » 25,6

C'est seulement pour le poids moléculaire HgCl₂ que la chaleur moléculaire trouvée concorde suffisamment avec celle qui est donnée par le calcul. — Un tel calcul ne donne d'ailleurs aucune conclusion au sujet du poids moléculaire, car si la molécule du sublimé était (HgCl₂)ⁿ, la valeur observée et la valeur calculée pour la chaleur moléculaire seraient toutes deux multipliées par *n* et l'accord subsisterait pour toute valeur de *n*.

La chaleur spécifique des liquides est manifestement d'un caractère plus compliqué que celle des solides ; tout au moins n'a-t-on pas jusqu'ici trouvé de relation simple. Quant à la chaleur spécifique des gaz, qui dans certains cas peut être d'une grande importance pour la détermination des poids atomiques, nous nous en occuperons dans le chapitre suivant. Indiquons seulement ici que la chaleur spécifique (à volume constant) des gaz monoatomiques est 3,0, environ la moitié de ce qu'exige la loi de DULONG et PETIT pour les corps solides.

Influence de la température sur la chaleur atomique. — Nous avons déjà dit que chez certains éléments (carbone, silicium, etc.)

considérable on avait observé un accroissement de la chaleur atomique avec la température. Un grand nombre de mesures récentes ont tellement élargi ce résultat, qu'on peut dire que, presque sans exception, il y a une influence considérable de la température.

Chaleurs atomiques entre — 188 et + 18°.

Eléments	Chaleur atomique	Observateurs	Eléments	Chaleur atomique	Observateurs
Aluminium .	4,5	Tilden (1)	Cobalt . .	4,9	Tilden
»	4,8	Behn (2)	Cuivre . .	5,1	Behn
Antimoine .	5,7	Behn	Nickel . .	5,1	Behn
Plomb	6,1	Behn	Oxygène . .	2,8	N. et L.
Brôme (PbBr ²)	5,9	N. et L. (3)	Soufre . .	4,1	Dewar (4)
Chlore (PbCl ²)	4,9	N. et L.	Sélénium .	5,2	Dewar
Fer. . . .	4,8	Behn	Zinc. . . .	5,5	Behn
Iode . . .	6,2	N. et L.	Hydrogène.	1,5	N. et L.

Comme des recherches récentes l'ont montré, la diminution de la chaleur atomique aux basses températures est très marquée ; dans le tableau précédent nous avons rassemblé quelques chaleurs spécifiques moyennes entre — 188° (air liquide) et la température ordinaire.

Les nombres pour l'oxygène et l'hydrogène ont été calculés par la loi de Kopp d'après les chaleurs moléculaires de la silice, du glucose, de l'antraquinone et de la glace.

Aux très basses températures la chaleur atomique du carbone a d'après DEWAR (l. c.), des valeurs excessivement faibles :

	De 18 à — 78°,	de — 78 à — 188°,	de — 188 à — 252°,5
Diamant . .	0,95	0,23	0,052
Graphite . .	1,61	0,72	0,160

D'autre part la chaleur atomique s'élève considérablement avec la température :

- (1) Phil. Trans. **201**, 37 (1903).
- (2) Wied. Ann. **66**, 237 (1898) ; Drudes Ann. **1**, 257 (1900).
- (3) Mesures (provisoires) non encore publiées de NERNST et LÖWENSTEIN.
- (4) Proceed. Roy. Soc. A. **76**, 325 (1905).

Eléments	Température	Chaleur atomique	Observateurs
Plomb	310 ^o	7,6	Stücker (1)
Fer	500 ^o	9,8	Pionchon (2)
»	525 ^o	12,1	Stücker
Magnésium	525 ^o	9,7	Stücker
Nickel	1.000 ^o	9,5	Pionchon

Dans ces conditions la règle de DULONG et PETIT paraît avoir un caractère tout à fait accidentel et en tout cas échapper à toutes les considérations théoriques qu'on avait pu faire pour relier la chaleur atomique à la valeur numérique 6 (Voir le chap. suivant, paragr. « Théorie cinétique de l'état solide »).

Isomorphisme. — Les relations découvertes par E. MITSCHERLICH (1820) entre l'isomorphisme et le poids atomique fournissent une nouvelle voie indépendante pour déterminer ce dernier ; seule cette voie serait, il est vrai, insuffisante, mais elle n'en est pas moins très utile et à diverses reprises elle a été suivie avec succès.

Les indices les plus importants de l'isomorphie sont :

1^o Conformément à la dénomination, c'est d'abord l'égalité de forme cristalline, qui se manifeste par la concordance parfaite des propriétés de symétrie et par l'égalité au moins approximative des constantes géométriques ;

2^o La faculté de pouvoir former des *cristaux mixtes* (au moins entre certaines limites) avec des proportions quelconques des composants ;

3^o La faculté de superposition réciproque des deux composants, c'est-à-dire que les cristaux de l'une des substances peuvent s'accroître dans une solution sursaturée de l'autre.

Dans ces derniers temps OSTWALD (Ztschr. physik. Chem., 22, 330, 1897) a proposé en plus comme signe d'isomorphie la propriété d'une substance cristalline de pouvoir faire cesser la sursaturation d'une solution de l'autre substance, et de servir ainsi de germe à la cristallisation de cette dernière. Ce critérium, qui mérite toute notre attention, paraît cependant n'être qu'une combinaison des caractères 2 et 3, et nous ne nous en occuperons pas davantage, car nous n'en avons pour ainsi dire pas de vérification expérimentale, ce qui cependant sera la condition première de toute application aussi longtemps que la connaissance de l'isomorphisme restera dans un domaine purement empirique.

(1) Wied. Beibl. 30, 151 (1906).

(2) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen (1905).

On connaît un grand nombre de combinaisons isomorphes analogues, dans lesquelles divers éléments se sont remplacés mutuellement suivant les rapports de leurs poids atomiques, et jusqu'ici on ne pourrait citer aucun exemple indubitable où une telle substitution se soit faite d'une façon incompatible avec les poids atomiques adoptés. — Mais on ne doit nullement en conclure qu'inversement, lorsque par la substitution d'un élément à un autre la forme cristalline de la combinaison a changé, le remplacement ne s'est pas fait dans le rapport des poids atomiques.

Le tableau suivant contient les séries isomorphes des éléments telles qu'elles ont été établies par ARZRUNI (1). Les éléments (ou les radicaux) appartenant à une même série peuvent donc fréquemment dans leurs combinaisons analogues se remplacer suivant les rapports de leurs poids atomiques de façon isomorphe, c'est-à-dire sans changement de la forme cristalline et sans variation considérable des constantes géométriques ; pour les éléments séparés par un point et virgule, l'isomorphie est limitée à un petit nombre de combinaisons analogues. On comprend que les composés cristallisés dans le système régulier, vu la similitude de la forme extérieure, se prêtent peu à la démonstration de l'isomorphie.

Séries isomorphes

I. H (?), K, Rb, Cs, NH⁴, Tl ; Na, Li ; Ag.

Exemples :

Tl ² SO ⁴	rhombique	$a : b : c = 0,5539 : 1 : 0,7319$
(NH ⁴) ² SO ⁴	»	$= 0,5643 : 1 : 0,7310$
Rb ² SO ⁴	»	$= 0,5723 : 1 : 0,7522$
K ² SO ⁴	»	$= 0,5727 : 1 : 0,7464$
Cs ² SO ⁴	»	$= 0,5805 : 1 : 0,7400$
KHSO ⁴	»	$= 0,5806 : 1 : 0,7489$
NH ⁴ HSO ⁴	»	$= 0,6126 : 1 : 0,7436$
Ag ² SO ⁴	»	$= 0,5713 : 1 : 1,2382$
Na ² SO ⁴	»	$= 0,5914 : 1 : 1,2492$

II. Gl, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca.

Exemples : CoPtCl⁶. 6 H²O, FePtCl⁶. 6 H²O, etc.

III. Ca, Sr, Ba, Pb.

Exemples : CaCO³, SrCO³, BaCO³, PbCO³.

IV. La, Ce, Di, Y, Er.

Exemples : Di²(SO⁴)³. 8 H²O, etc.

(1) Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung, Braunschweig 1893. Dans le t. I. du « Lehrbuch der Chemie » de GRAHAM OTTO.

V. Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In, Ti.

Exemples : Cr^2O^3 , Al^2O^3 , Fe^2O^3 , Ti^2O^3 .

VI. Cu, Hg, Pb, Ag, Au.

VII. Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Ir, Os, Pd, Pt, Te.

Exemples : K^2PtCl^4 , K^2PdCl^4 .

VIII. N, P, V, As, Sb, Bi.

Exemples : As^3S^3 , Sb^3S^3 , Bi^3S^3 .

IX. Nb, Ta.

X. S, Se, Cr, Mn, Mo, W, Te (?), As, Sb.

XI. F, Cl, Br, I ; Mn ; Cy.

On ne peut ranger dans ces séries les éléments :

B, Sc, C, O.

En général les éléments (ou les radicaux) peuvent se remplacer de façon isomorphe d'autant plus facilement que la combinaison est plus complexe, évidemment parce qu'alors, ainsi que KOPP (1863) l'avait déjà remarqué, l'influence dissemblable de ces éléments sur la forme cristalline passe au second plan par rapport à l'influence prédominante des autres constituants. Ainsi les sels ordinaires de soude et de potasse ne sont pas en général isomorphes, mais ils le sont dans des combinaisons plus complexes, comme les aluns $\text{K}^2\text{Al}^2(\text{SO}^4)^4 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$, et $\text{Na}^2\text{Al}^2(\text{SO}^4)^4 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$.

L'isomorphisme a été découvert par MITSCHERLICH sur les quatre sels suivants cristallisés dans le système tétragonal, H^2KPO^4 , H^2KAsO^4 , $\text{H}^2(\text{NH}^4)\text{PO}^4$, $\text{H}^2(\text{NH}^4)\text{AsO}^4$, et en outre sur le corindon (Al^2O^3) et le fer oligiste (Fe^2O^3). Quelques-unes des séries de corps isomorphes les plus connues sont : les aluns ; CaCO^3 (aragonite), BaCO^3 , SrCO^3 , PbCO^3 (rhombiques) ; BaSO^4 , SrSO^4 , PbSO^4 (rhombiques) ; $\text{MgSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, $\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, $\text{NiSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ (rhombiques hémihédriques). A. TOPSOE (1) a donné une liste très complète. Mentionnons encore que des éléments et des radicaux (comme p. ex. K et NH^4) peuvent aussi se remplacer.

Il est évident que l'on se trouve en présence d'une régularité remarquable ; cependant quand on l'examine de près et qu'on passe en revue avec circonspection les nombreuses observations faites dans ce domaine (2), certains scrupules ne tardent pas à s'élever.

La condition d'une « concordance approximative » des constantes géométriques soulève la question de la limite à fixer entre des formes cristallines semblables et des formes différentes ; si l'on cher-

(1) Tidskrift f. Fysik og Chemi., **8**, 5, 493, 321 (1869) et **9**, 225 (1870). Voir spécialement la monographie précédemment citée d'ARZRUNI.

(2) Voir le travail de RETGERS déjà cité p. 132

che dans la faculté de former des cristaux mixtes un critérium décisif de l'isomorphie, on rencontre la même difficulté, puisque, comme nous l'avons vu p. 131, on trouve dans la miscibilité des corps solides tous les degrés imaginables. Quant au troisième caractère de l'isomorphie, la faculté d'accroissement d'un cristal dans une solution de l'autre corps, nous possédons des observations de substances qui, sans avoir la moindre analogie chimique ou cristallographique, présentent cette propriété, à laquelle, pour cette raison, RETGERS (1) dénie toute valeur pour juger des cas d'isomorphisme.

Comme il est peu probable que nous trouvions jamais un critérium permettant dans tous les cas de répondre catégoriquement par oui ou par non s'il y a isomorphie, il faut absolument nous en tenir dans toute étude consciencieuse à rechercher simplement le *degré d'isomorphie*, sans nous occuper de répondre à la question vague et souvent oiseuse de savoir si dans le cas considéré il y a isomorphie ou non. Maintenant quelles sont les propriétés qui nous fourniront la mesure du *degré d'isomorphie* ?

Parmi les propriétés des cristaux la forme est, il est vrai, une des plus importantes et c'est celle qui frappe les yeux ; mais il n'y a aucune raison de lui attribuer une valeur prépondérante ou exclusive vis-à-vis de l'élasticité, des constantes optiques, etc. Que l'on ait cherché des relations entre la forme cristalline et la composition chimique, cela se comprend, puisque cette propriété se présente immédiatement à l'observateur ; que l'on en ait trouvé, c'est évidemment une conquête importante, quand même il arriverait que dans l'avenir les résultats obtenus ne puissent conserver leur généralité ; mais faire de cette découverte le principe directeur de la recherche, ce serait s'imposer volontairement les chaînes d'un hasard historique.

L'analogie chimique de deux cristaux se manifeste bien plus nettement dans leur miscibilité que dans leur forme cristalline, et RETGERS nous paraît être absolument dans le vrai lorsqu'à l'occasion de ses recherches, il affirme avec décision que l'observation d'une ressemblance plus ou moins grande de la forme des sels purs présente, il est vrai, de l'intérêt, mais que le point important est l'étude de la miscibilité réciproque. Comme échelle de miscibilité, nous prendrons la suivante, proposée par RETGERS :

1. Miscibilité en toutes proportions, cas d'ailleurs assez rare. Les propriétés physiques (entre autres la forme cristalline) se fondent

(1) Ztschr. physik. Chem. 5, 460 (1890),

peu à peu et d'une façon continue dans la série des mélanges et possèdent un caractère nettement additif.

2. Miscibilité limitée sans formation de sels doubles ; les propriétés physiques des cristaux mixtes sont nettement additives, c'est-à-dire peuvent se calculer d'après celles des substances pures.

3. Miscibilité limitée sans formation de sels doubles ; les propriétés physiques des cristaux mixtes sont encore additives, mais pour le calcul des propriétés de la série de mélanges qui est d'un côté de la lacune il faut attribuer au terme extrême qui est de l'autre côté des propriétés différentes de celles qu'il présente en réalité, par exemple une autre forme cristalline. *Quelquefois il existe une forme labile de ce terme final, qui à l'état libre se comporte comme si les cristaux mixtes étaient produits par le mélange de cette forme* ; les propriétés de ces cristaux mixtes se trouvent par extrapolation au-delà de la lacune (isodimorphie et isopolymorphie).

4. Miscibilité limitée, avec formation de sel double, ce qui indique déjà un contraste chimique plus élevé ; les propriétés du sel double sont plus ou moins différentes de celles qu'on calculerait d'après les termes extrêmes.

Le dernier degré est :

5. Aucune miscibilité appréciable, avec ou sans formation de sel double.

Ainsi dans la série des mélanges des sulfates d'ammonium et de potassium, les volumes spécifiques des cristaux mixtes, qui peuvent exister pour toutes les proportions, sont calculés avec assez de précision d'après ceux des termes extrêmes, comme nous l'avons vu p. 134 ; la façon de se comporter de ce couple de sels le place dans le groupe 1. Les sulfates de fer et de magnésium, qui forment un mélange isodimorphe, se rangent indubitablement dans le groupe 3.

On voit facilement que dans tous les cas on peut tracer une limite entre les groupes 1 et 2 ; en effet, la question de savoir si la série des mélanges présente ou non une lacune peut toujours être résolue d'une façon non équivoque par l'expérience, du moment que les deux corps à mélanger ont un dissolvant commun ou qu'on peut faire cristalliser leur mélange fondu. On pourrait donc être tenté de considérer la miscibilité en toutes proportions comme le véritable critérium de l'isomorphie ; mais ce ne serait pas seulement donner à l'isomorphisme le cachet d'un phénomène tout à fait particulier, ce serait encore contraire au but qu'on se propose, pour cette raison qu'il est très probable que beaucoup de cristaux de miscibilité limitée puissent, par des variations de la tempéra-

ture, se mélanger en toutes proportions, ainsi que cela arrive pour certains liquides, tels que l'eau et le phénol, dont la solubilité réciproque, limitée pour certaines températures, devient totale pour d'autres.

Il est évident qu'il faut préférer l'étude du mélange à la considération bornée de la forme cristalline, comme le montrent bien les cas observés par RETGERS. « Si l'on nous présente, par exemple, un prisme de KNO_3 , un rhomboèdre de NaNO_3 , une table de KClO_3 et un cube de NaClO_3 , quatre substances dont nous sommes censés ignorer la composition, il ne viendra à l'idée de personne que nous avons là des corps chimiquement analogues. C'est cependant le cas, et la cristallisation de l'ensemble le prouve indubitablement ». D'autre part, certains faits nous avertissent qu'il faut être prudent, car la faculté de former des cristaux mixtes n'est pas exclusivement une propriété des corps chimiquement analogues ; ainsi le sel ammoniac possède la faculté qui semble assez rare de pouvoir jusqu'à un certain degré absorber des substances tout à fait hétérogènes (1) ; le benzène solide peut cristalliser avec l'iode (p. 188), etc.

Enfin on pourrait, à mon avis, définir l'état actuel de nos connaissances sur l'isomorphisme par les propositions suivantes :

La propriété des substances solides de pouvoir former un mélange moléculaire solide est tout à fait générale ; mais dans la plupart des cas les cristaux mixtes ne peuvent se produire qu'entre certaines limites, celles de la saturation réciproque. Toute substance solide peut donc absorber au moins des traces d'une autre substance et former avec elle des solutions solides, qui, il est vrai, sont le plus souvent extrêmement diluées (p. 187) ; leur concentration est, sans aucun doute, extrêmement faible lorsque la substance solide est un métal et que la substance dissoute n'est pas métallique, ou inversement ; cette dernière échappe le plus souvent à l'observation en raison de sa quantité insignifiante, quoique probablement plus grande que dans le cas précédent, même lorsqu'il s'agit d'une dissolution d'un sel solide dans un sel. *Le degré de miscibilité augmente avec l'analogie chimique*, de sorte que la faculté de former des cristaux mixtes entre des limites écartées ou en toutes proportions, se rencontre presque exclusivement chez les substances tout à fait comparables au point de vue chimique. Comme dans le cas de la miscibilité complète, toutes les propriétés des cristaux mixtes, et en particulier la forme, doi-

(1) LEHMANN, Ztschr. f. Kristall. **8**, 438 (1883) ; RETGERS, Ztschr. physik. Chem. **8**, 383 (1892).

vent être des fonctions continues de la composition (exactement comme pour les mélanges liquides ou gazeux), et comme, d'après l'expérience, une uniformisation progressive et continue de la forme cristalline n'est possible que si les deux cristaux purs possèdent déjà une ressemblance initiale, il en résulte (en quelque sorte comme cas spécial de la proposition précédente beaucoup plus générale) la loi de MITSCHERLICH, que des substances chimiquement analogues ont fréquemment des formes cristallines semblables.

Si la série des mélanges présente une lacune, la forme cristalline des termes extrêmes peut être très différente, bien que l'analogie chimique puisse être des plus étroites ; maintenant comme des deux côtés de la lacune chaque cristal est forcé de s'adapter à la forme de l'autre, une grande extension de la série des mélanges indiquerait que l'un des cristaux possède une certaine tendance à prendre la forme de l'autre ; en effet, on observe souvent que, même à l'état pur, un cristal peut, comme modification labile, prendre la forme d'un autre (isodimorphie ou isopolymorphie).

Nous pouvons ainsi considérer comme principe fondamental de l'isomorphisme cette règle que *la miscibilité croît avec l'analogie chimique*, règle qu'on retrouve d'ailleurs chez les liquides dans cette proposition bien connue, que les substances voisines chimiquement se dissolvent mutuellement en toutes proportions. Maintenant, comme toutes choses égales d'ailleurs, un mélange solide se forme en général plus difficilement qu'un mélange liquide (principalement parce que les restrictions imposées par la forme cristalline augmentent la difficulté), l'analogie chimique nécessaire doit être plus grande dans le premier cas que dans le second.

Le système périodique des éléments (1). — Aux faits que nous venons d'indiquer, ce qui sont très propres à nous donner une entière confiance en le tableau des poids atomiques actuellement adoptés, vient s'adjoindre un nouvel et solide appui ; c'est ce que l'on nomme le « système naturel » ou « périodique » des éléments, qui réunit ceux-ci en un tableau d'ensemble et étend sur beaucoup de points certaines relations depuis longtemps soupçonnées entre les poids atomiques et les propriétés des éléments. Cette circonstance seule, que par un changement un peu important des nombres adoptés pour les poids atomiques, la plupart de ces régularités disparaîtraient, rend sans espoir une telle tentative de changement.

(1) Pour la rédaction de ce paragraphe on a utilisé le livre de LOTHAR MEYER, « Grundzüge der theoretischen Chemie », Leipzig 1890.

Dès 1829 DOEBEREINRE avait montré qu'on peut former des triades d'éléments présentant les plus grandes analogies chimique est physiques et dont les poids atomiques suivent une certaine régularité. Ainsi le tableau suivant nous montre des séries de trois éléments dont les poids atomiques présentent des *différences à peu près constantes* :

		Différ.
Lithium.	= 7,03	16,02
Sodium	= 23,05	16,1
Potassium	= 39,15	
Calcium.	= 40,10	47,5
Strontium	= 87,6	49,8
Baryum	= 137,4	
Soufre	= 32,06	47,14
Sélénium	= 79,2	48,4
Tellure	= 127,6	
Chlore	= 35,45	44,51
Brome	= 79,96	46,01
Iode	= 126,97	

Il y a d'autres triades d'éléments analogues dont les poids atomiques sont très peu différents :

Fer	= 53,85
Cobalt	= 58,97
Nickel	= 58,68
Ruthénium.	= 101,7
Rhodium	= 102,9
Palladium	= 106,7
Osmium.	= 190,9
Iridium	= 193,1
Platine	= 195

De nombreuses tentatives ont été faites par la suite pour étendre ces régularités, mais on n'est arrivé à la généralisation complète et à l'utilisation logique pour une classification unitaire que grâce aux travaux de MENDÉLÉIEF et de LOTHAR MEYER (1869), qui, par des méthodes peu différentes, sont arrivés à ce même résultat que *les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques des poids atomiques*. C'est ce que l'on peut voir par le tableau ci-contre :

Dans la colonne 0 se trouvent les nouveaux éléments récemment extraits de l'air atmosphérique (que l'on appelle les gaz nobles) ; ils étaient évidemment inconnus à MENDÉLÉIEF et à MEYER, et ils ont

Tableau des Eléments disposés dans un ordre systématique d'après leurs poids atomiques.

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He 4,0	Li 7,03	Gl 9,1	B 11,0	C 12,00	N 14,0	O 16,00	F 19,0	
Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45	
A 39,9	K 39,15	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 55,9
	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75,0	Se 79,2	Br 79,96	Co 59,0
Kr 81,8	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	?	Ru 101,7
	Ag 107,93	Cd 112,4	In 115	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,6	I 127	Rh 103,0
X 138	Cs 133	Ba 137,4	La 138,9	Ce 140,2				Pd 106,5
			Yb 173,0		Ta 181	W 184		Os 191
	Au 197,2	Hg 200	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,9			Ir 193,0
		Ra 226		Th 223,5		U 238,5		Pt 194,8

été rangés dans le système périodique tout dernièrement par RAMSAY. Nous reviendrons plus loin sur les éléments de cette colonne ; pour le moment nous ne nous en occuperons pas.

Dans chacune des deux premières périodes (séries horizontales) il y a sept éléments, et deux éléments superposés sont très semblables. Dans les quatre séries suivantes, ceux qui sont l'un au-dessus de l'autre présentent à la vérité une certaine similitude ; mais celle-ci devient frappante lorsque pour la comparaison on saute une des séries, ainsi, par exemple, lorsqu'on met en parallèle K avec Rb, Cu avec Ag, Zn avec Cd, Br avec I, etc. La septième et la huitième série présentent beaucoup de lacunes ; peut-être que les métaux terreux peu étudiés encore pourront se rattacher à Ce. Les éléments de la neuvième série se rapprochent beaucoup, autant que nous les connaissons, de ceux qui leur correspondent dans la sixième.

Les éléments de la huitième colonne, qui est remplie par les groupes de fer, du palladium et du platine, occupent une position particulière : les poids atomiques des éléments d'un groupe de trois sont beaucoup plus voisins l'un de l'autre que ceux des séries horizontales précédentes, et on peut dire la même chose de leurs propriétés ; les trois triades jouent donc le rôle d'éléments, mais d'éléments qui ne pourraient trouver place dans le reste du tableau.

Comme l'a montré MENDELÉIEF, on exprime très clairement, par cette disposition des éléments, la relation entre la *valence chimique* et le poids atomique ; c'est ce que l'on voit immédiatement si à la place des éléments on met leurs oxydes :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li ² O	Gl ² O ³	B ² O ³	C ² O ⁴	N ² O ⁵	—	—	—
Na ² O	Mg ² O ²	Al ² O ³	Si ² O ⁴	P ² O ⁵	S ² O ⁶	Cl ² O ⁷	—
K ² O	Ca ² O ²	Sc ² O ³	Ti ² O ⁴	V ² O ⁵	Cr ² O ⁶	Mn ² O ⁷	—
Cu ² O	Zn ² O ²	Ga ² O ³	Ge ² O ⁴	As ² O ⁵	Se ² O ⁶	Br ² O ⁷	—
Rb ² O	Sr ² O ²	Y ² O ³	Zr ² O ⁴	Nb ² O ⁵	Mo ² O ⁶	—	Ru ² O ⁸
Ag ² O	Cd ² O ²	In ² O ³	Sn ² O ⁴	Sb ² O ⁵	Te ² O ⁶	I ² O ⁷	—
Cs ² O	Ba ² O ²	La ² O ³	Ce ² O ⁴	Ta ² O ⁵	W ² O ⁶	—	Os ² O ⁸
Au ² O	Hg ² O ²	Tl ² O ³	Pb ² O ⁴	Bi ² O ⁵	U ² O ⁶	—	—

Mais il ne faut pas se laisser éblouir par la considération de ces régularités ; car, comme on le sait, beaucoup d'éléments forment plusieurs oxydes, parmi lesquels on a choisi celui qui convient pour le porter dans le tableau, et d'autre part il est quelques éléments qui n'ont pu y trouver place.

Les éléments découverts par RAMSAY, Hélium, Argon, etc., ont au point de vue chimique une allure tout à fait passive ; c'est pourquoi RAMSAY les range dans une nouvelle colonne placée avant la colonne I et ne contenant ainsi que des corps simples de valence nulle. Les poids atomiques (connus seulement d'une façon approximative) se prêtent parfaitement à cette manière de voir, ainsi qu'on peut s'en convaincre par un coup d'œil jeté sur le tableau de la p.

En fait, les nouveaux éléments forment une transition entre les éléments fortement négatifs et les éléments fortement positifs univalents, puisque leur indifférence chimique les montre parfaitement neutres ; le tableau suivant dressé par RAMSAY fait immédiatement saisir ces relations.

H	He	Li	Gl
1	4	7	9
F	Ne	Na	Mg
19	20	23	24
Cl	A	K	Ca
35	40	39	40
Br	Kr	Rb	Sr
80	82	85	88
I	X	Cs	Ba
127	128	133	137

Si l'on réfléchit que l'hydrogène, d'après sa façon d'être physique, a un caractère nettement métalloïdique, et qu'au point de vue chimique dans certaines combinaisons, comme les hydrocarbures, il est bien plus voisin des halogènes que des métaux univalents, on comprendra que sa place à la tête des métalloïdes univalents est justifiée. Il est évident que le tableau précédent renferme un certain nombre d'éléments sériés de la façon la plus satisfaisante. Voir à ce sujet RAMSAY, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 311 (1898) et Modern chemistry, London, 1900, p. 50.

Nous reproduisons p. 210 un ordre des éléments établi par STAIGMÜLLER (Ztschr. physik. Chem. **39**, p. 243, 1902) ; les gaz nobles y sont disposés comme dans le tableau de RAMSAY. On a évité ainsi une série de passages brusques de l'ancienne disposition (p. 206) ; les éléments de la dernière colonne y entrent sans contrainte, et les métalloïdes s'y séparent bien des métaux, ainsi que le montre le trait fortement tracé. D'ailleurs le bore, le carbone et le silicium doivent être rangés parmi les métaux plutôt que parmi les métalloïdes, ce qui fait des métalloïdes un groupe mieux fermé. Par une petite transposition qu'on a apportée dans le tableau, on exprime clairement l'analogie que présentent, d'après le remarquable travail de H. BLTZ (Ber. chem. Ges. **35**, 562, 1902) les trois triades Fe, Ru, Os ; Ni, Rh, Ir ; Co, Pd, Pt.

De même A. WERNER (Ber. chem. Ges. **38**, 914, 1903) ordonne les éléments en une série de périodes contenant un nombre d'éléments de plus en plus grand (voir le tableau p. 211). Des deux premières périodes, contenant chacune trois éléments, la première est inconnue ; les éléments de la seconde sont H, un élément inconnu qui serait prototype des métalloïdes, devant être placé au-dessus de F, Cl, ..., et He. Les deux périodes suivantes, qui contiennent chacune huit éléments, commencent l'une par Li, l'autre par Na, et après un long intervalle vide, se terminent par Ne et par A, respectivement. La cinquième et la sixième période comprennent chacune 18 termes : K, Ca — Sc jusqu'à Kr, et Rb, Sr — Y jusqu'à Xe, avec une lacune dans cette dernière au-dessous de Mn. Les deux dernières périodes présentent encore beaucoup de lacunes, car, dans l'avant-dernière,

de 33 termes, 24 seulement sont connus (Cs jusqu'à Pr, —, —, Sa, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, — Tu, Yb, —, —, Ta, W, —, Os jusqu'à Bi, —, —, —). Dans la dernière ne figurent encore que Ra, La α , Th, U, Ac, Pb α , Bi α , Te α , c'est-à-dire des éléments radio-actifs et pour la plupart hypothétiques. L'accroissement moyen du poids atomique de deux éléments augmente en même temps que croissent les poids atomiques. Dans la période de Li, elle est 1,84 ; dans celle de Na, 2,4 ; dans celle de K, 2,47 ; dans celle de Rb, 2,5 ; si elle était encore plus petite pour la période de H, p. ex. 1,5, on devrait en conclure que là encore il manque un élément. Si pour la dernière on admet 2,56, il en résulte que cette période doit être formée de 33 termes. Chaque paire de période présente sur la précédente une augmentation de 5 termes, par période. Les nouveaux éléments à introduire doivent être par leurs caractères entre les deux éléments entre lesquels on les a placés.

Mentionnons encore que déjà NEWLANDS, en 1864, avait cherché à ordonner les éléments systématiquement d'après les poids atomiques. Pour un historique plus complet de la loi périodique, voir K. SEUBERT, *Ztschr. anorg. Chem.* **9**, 334 (1895). Sur l'importance du système périodique pour l'enseignement, voir LOTHAR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1230 (1893).

Régularité des poids atomiques. — Il est remarquable que les poids atomiques d'un nombre relativement considérable d'éléments, surtout de ceux dont les poids atomiques ne sont pas très grands, se trouvent être très voisins de nombres entiers ; c'est d'après cela que PROUT (1815) a exprimé cette hypothèse que les poids atomiques des divers éléments sont des multiples entiers de celui de l'hydrogène ; cette hypothèse est certainement inexacte, mais il n'en est pas moins vrai que pour beaucoup de corps simples elle est très voisine de la vérité, ce qu'il est difficile de considérer comme une relation purement fortuite.

RYDBERG (1886) a entrepris une étude approfondie sur les régularités de cette nature, et il a fait connaître (*Ztschr. anorg. Chem.* **14**, 66, 1897) une série de relations remarquables qui seront sans doute de grande importance pour le développement futur du système périodique. Les poids atomiques P peuvent se mettre sous la forme $P = N + D$, où N est un nombre entier et D un nombre toujours très petit vis-à-vis de N et même très petit vis-à-vis de l'unité pour les éléments à faible poids atomique. Soit maintenant M un nombre entier, que RYDBERG appelle le nombre ordinal de l'élément, les corps simples pour lesquels M est impair ont une valence impaire et des valeurs impaires de N, de la forme $N = 2M + 1$; les corps simples pour lesquels M est pair ont une valence paire et les valeurs paires de N de la forme $N = 2M$. Les valeurs de D, qu'on peut d'après ces considérations déterminer avec assez de certitude, se montrent, dans cette manière de voir, *des fonctions nettement périodiques des poids atomiques*. De là cette idée que dans les recherches sur le système périodique il conviendrait, au lieu du poids atomique, de prendre comme variable indépendante la valeur de N, ou peut-être mieux encore la valeur de M, du nombre ordinal de l'élément. Si l'on procède suivant ce principe, on fait disparaître la difficulté que réserve au système périodique la valeur récemment corrigée du poids atomique du tellure (127.6 au lieu de 125). D'après la conception actuelle, la valeur 127,6 reculerait le tellure

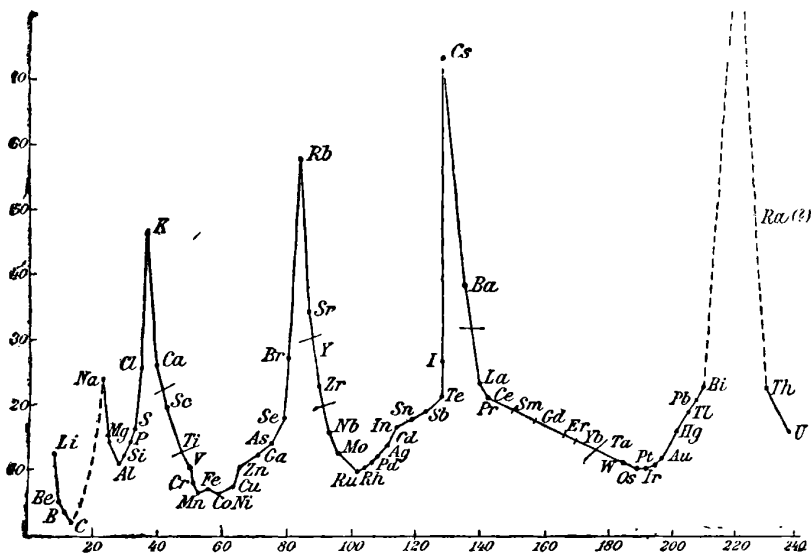
H 1	He 4	Li 7	Cl 9,1	B 11	C 12										N 14	O 16	F 19
Ne 20		Na 23	Mg 24,4	Al 27,1	Si 28,4										P 31,0	S 32,1	Cl 35,5
A 40	K 39,1	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,3	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe 56	Ni 58,7	Co 59	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79,2	Br 80,0	
Kr 82	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96		Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 107,9	Cd 112	In 114	Sn 119	Sb 120	Te 127	I 126,9	
X 128	Cs 133	Ba 137,4	La 139	Ce 140,2														
			Yb 173		Ta 181	W 184		Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208			
				Th 232		U 238,5												

—																		—	—											
H																		—	He											
1,008																		—	4											
Li												G1	B	C	N	O	F1	Ne												
7,03												9,1	11	12	14,01	16	19	20												
Na												Mg	Al	Si	P	S	Cl	A												
23,05												24,4	27,1	28,4	31	32	35,5	40												
K	Ca											Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
39	40											44	48	51,2	52	55	55,9	59	58,7	63,6	65,4	70	72	75	79,1	80	81,1			
Rb	Sr											Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X			
85,4	87,6											89	90,7	94	96		101,7	103	106	108	112	114	118	120	127,6	127	128			
Cs	Ba	La	Ce	Nd	Pr		Sa	Eu	Gd	Tb	Ho	Er		Tu	Yb		Ta	W		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
133	137,4	133	140	143,6	140		150	152	156	160	162	166		171	173		181	184		191	193	195	197	200	204	207	208			
—	Ra	La α	Th					U						Ac												Pb α	Bi α	Te α		
	225	?	232					239,5						?												?	?	?		

après l'iode, en une place inacceptable ; selon RYDBERG, au contraire, il demeure à la place qui lui convient avec $M = 60$, $N = 120$, $D = 7,6$, et la valeur de $D = 7,6$ concorde beaucoup mieux que $D = 5,0$ avec les valeurs de D des éléments voisins. Là où les courbes qui dans le sens de la loi périodique expriment une qualité quelconque E en fonction de M présentent un maximum ou un minimum, E varie naturellement peu avec M , et comme pour les propriétés les plus diverses de tels maxima et minima tombent à des endroits très voisins, il en résulte des éléments ne présentant que de faibles différences (« éléments jumeaux » de R. LORENTZ, qui a exposé là-dessus une série de régularités, *Ztschr. anorg. Chem.*, **12**, 329, **14**, 103, 1897).

On trouve encore d'autres observations sur les poids atomiques chez JUL. THOMSON (*Bull. Acad. Danemark*, du 14 décembre 1894) et chez M. TÖPLER (*Ges. Isis, Dresden*, 1896, *Abh.* 4).

Fig. 17.



Propriétés physiques des éléments. — Certaines propriétés physiques sont aussi en relation plus ou moins évidente avec les poids atomiques. Un examen superficiel nous montre d'abord que les éléments métalliques (à l'exception de ceux des dernières séries) ne sont rassemblés que dans les colonnes verticales extérieures et que les métalloïdes prédominent dans les colonnes moyennes. Les relations avec le volume atomique, c'est-à-dire avec le volume en cmc. occupé par un atome-gramme d'un élément pris à l'état solide (L. MEYER, 1870), sont aussi très nettes, comme on le voit par la courbe de la fig. 17.

Points de fusion des éléments (la température est comptée à PARIS - LILLIAD - Université Lille 1

tir de — 273°). — Dans le tableau, n.g. signifie : n'a pas été fondu ; s. h. : très haut ; s. n. : très bas ; üb : au-dessus de ; u : au-dessous de ; h. a. : plus haut que ; n. a. : plus bas que ; en outre, pour le phosphore, r. : rouge ; f. : incolore.

o	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
	H 14																	
H n.a.6	Li 459	Gl n. a. Ag	B n.g.	C n. g.	N 62,5	O 28	F 50											
Ne s.n.	Na 371	Mg 924	Al 930	Si 1703	P r. 903 f. 317	S 388	Cl 171											
A 85	K 366	Ca 1043	Sc ?	Ti üb. 2570	V 1953	Cr 1788	Mn 1520	Fe 1818	Co 1778	Ni 1757								
	Cu 1357	Zn 692		Ga 303	Gl 1200 ?	As au rouge	Se 490	Br 266										
Kr 104	Rb 312	Sr h. a. Ca	Y ?	Zr h. a. Si	Nb 2223	Mo 2373	—	Ru h.a. 2220	Rh h.a. Pt	Pd 1850								
	Ag 1234	Cd 595		In 428	Sn 505	Sb 904	Te 723	I 386										
Xe 133	Cs 300	Ba 1123	La 1083	Ce 896	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	Ta 2573	W h.a. 3070	—	Os 2770	Ir 2470	Pt 2018							
	Au 1337	Hg 234		Tl 575	Pb 600	Bi 541	—	—										
				Th	—	U												

Comme le montre le tableau précédent, les points de fusion ont aussi une allure périodique. Si l'on porte les poids atomiques en abscisses et les points de fusion en ordonnées, ces régularités apparaissent encore plus clairement et l'on obtient une courbe ondulée dont les maxima sont formés par les éléments de la quatrième et de la cinquième colonne. La courbe des volumes atomiques, p. 212, présente un cours analogue, et la comparaison des deux courbes montre que *tous les éléments gazeux ou facilement fusibles, liquides au-dessous du rouge se trouvent sur les branches ascendantes ou aux maxima de la courbe des volumes ; tous les éléments difficilement fusibles ou infusibles avec les moyens dont nous*

disposons se trouvent sur les branches descendantes et aux minima de la courbe. Si l'on compare les éléments d'une même colonne verticale, qui forment une famille naturelle, il se trouve que dans la plupart de ces groupes le point de fusion s'élève en même temps que le poids atomique ; cependant les métaux alcalins, Li, Na, K, Rb, le groupe des métaux lourds Zn, Cd, Hg et probablement aussi les métaux alcalino-terreux Gl, Mg, Ca, Sr, Ba, se comportent d'une façon inverse.

La *compressibilité* des éléments solides est aussi une fonction périodique du poids atomique, comme l'ont montré les mesures de TH. W. RICHARDS (1) ; en général la compressibilité est d'autant plus grande que le volume atomique est plus grand, de sorte que la représentation graphique (l. c. p. 197) fournit une courbe très semblable à celle de la fig. 17.

BORCHEN a montré récemment (Äquivalentvolum und Atomgewicht, Knapp, Halle a. S., 1903) que quelques régularités se manifestent plus clairement si, au lieu du volume atomique, on introduit le volume d'un équivalent-gramme.

Parmi les autres propriétés physiques qui présentent un caractère périodique plus ou moins net, citons la *forme cristalline* (voir à ce sujet les séries isomorphes données p. 199. qui ont des relations manifestes avec les colonnes du système périodique ; comp. aussi G. LINCK, Ztschr. physik. Chem. **19**, 193, 1896 et ORTLOFF, ibid. 201), extensibilité, dilatabilité par la chaleur, conductivité des métaux pour la chaleur et pour l'électricité, chaleur de formation des oxydes et des chlorures, propriétés magnétiques et diamagnétiques, équivalent de réfraction des éléments (voir pour ces propriétés LOTHAR MEYER, Moderne Theorien der Chemie, 1883, p. 144 et suiv.) ; en outre, dureté des éléments à l'état libre (RYDBERG, Ztschr. physik. Chem., **33**, 353, 1900), variation du volume par la fusion (M. TÖPLER, Wied. Ann. **53**, 343, 1894), frottement intérieur des sels en solution aqueuse (JUL. WAGNER, Ztschr. physik. Chem. **5**, 49, 1880), couleur des ions (CAREY LEA, Sill. Amer. Journ. [3], **49**, 357, 1895), vitesse de transport des ions (BREDIG, Ztschr. physik. Chem. **13**, 242, 1894), etc. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous nous occuperons des relations entre l'émission de la lumière et le poids atomique.

Les tentatives qui ont été faites pour trouver des lois quantitatives dans ce domaine sont restées à peu près sans résultat. Mais il faut considérer que jusqu'ici on n'a fait la comparaison des propriétés que dans des conditions arbitrairement choisies de température et de pression et que pour cette raison on ne peut guère espérer trouver des lois exactes ; et si la faculté des éléments de pouvoir exister sous diverses modifications était, comme cela paraît probable, beaucoup plus générale que nous ne la connaissons, l'arbitraire serait encore plus complet, puisque de toutes les modifications possibles nous ne considérons que celles-là que le hasard nous a fait connaître. Ainsi nous trouvons les régularités les plus nettes pour les volumes atomiques des éléments à l'état solide, qui, puisque le poids spécifique des solides varie relativement peu avec la température, la pression et même la modification, se trouvent manifestement dans des conditions très approximativement comparables.

(1) Ztschr. physik. Chem. **61**, 183 (1908).

Isomorphisme des éléments. — Les formes cristallines de la plupart des éléments sont inconnues, parce que nous ne les obtenons que rarement en cristaux bien formés. Au contraire, la question de savoir si deux métaux peuvent former ensemble des cristaux mixtes, et par conséquent, p. 198, sont isomorphes, peut le plus souvent être résolue avec certitude (au sujet des méthodes, voir Livre IV, chap. 2, paragraphe « Analyse thermique »).

TAMMANN (1) a rassemblé et discuté tous les faits connus sur cet objet. Il s'est trouvé qu'en général les éléments d'un groupe naturel périodique, et alors aussi les éléments qui dans l'arrangement de STAIGMÜLLER (p. 210) sont peu éloignés l'un de l'autre, forment souvent des séries de cristaux mixtes avec des lacunes. Cependant des éléments éloignés l'un de l'autre fournissent quelquefois des cristaux mixtes, surtout s'ils sont assez voisins chimiquement et possèdent des points de fusion élevés.

TAMMANN présume que les éléments qui forment entre eux des cristaux mixtes doivent avoir en quelque sorte une architecture semblable ; sous ce rapport il est au moins remarquable que ces éléments possèdent des spectres de disposition analogue (voir plus loin).

Importance du système périodique pour le tableau des poids atomiques. — Après avoir d'abord considéré l'établissement du système périodique comme une découverte des plus importantes et cru pouvoir y rattacher de vastes spéculations sur l'unité de la matière, on est revenu dans ces derniers temps à une conception plus modérée de ces régularités qui, certainement très dignes d'attention, sont encore bien voilées. Quelquefois même on les déprécie ouvertement, ce qui s'explique parce que ce domaine, qui exige de la part de ceux qui le cultivent le tact des sciences physiques porté à un haut degré, est devenu pour les luttes de dilettantes une arène de prédilection, ce qui lui a jeté un assez grand discrédit. C'est pourquoi nous voyons avec joie qu'une recherche réfléchie et consciente du but à atteindre s'occupe actuellement de ce sujet d'une importance fondamentale pour la chimie théorique.

C'est surtout pour l'établissement des poids atomiques que le système périodique a une grande valeur. Car, bien que les régularités connues jusqu'ici n'aient pas encore, prises séparément, une validité assez évidente pour entraîner la conviction dans tous les cas, leur ensemble est néanmoins une preuve frappante du choix heureux des poids atomiques qui leur ont servi de base et nous

(1) Ztschr. anorg. Chem. **53**, 446 (1907).

fournit une précieuse indication pour l'examen des éléments nouveaux ou peu connus. D'un côté, on peut souvent, d'après les analogies qu'un élément encore peu connu présente avec un autre mieux étudié, déterminer avec certitude la place qu'il doit occuper dans le système naturel et, par suite, son poids atomique. Ainsi pour le glucinium on a hésité longtemps entre les valeurs $9,08 = 4,54 \times 2$ et $13,62 = 4,54 \times 3$ du poids atomique ; la première seule de ces deux valeurs permet de faire entrer sans contrainte le glucinium dans le système périodique, et, en effet, lorsque, par la détermination de la densité de vapeur du chlorure de glucinium, NILSON et PETERSON eurent rendu extrêmement probable la formule GlCl_2 , la valeur $9,08$ fut reconnue comme la seule possible. D'un autre côté, certaines lacunes non douteuses, dont quelques-unes ont depuis l'établissement du système déjà été comblées dans le sens de la loi périodique par la découverte du scandium, du gallium et du germanium, nous invitent à faire de plus amples recherches pour la découverte de nouveaux éléments ; on doit donc envisager comme une heureuse conséquence pratique de la connaissance des relations des propriétés et du poids atomique ce fait, que l'allure chimique approximative et quelques-unes des propriétés des éléments qui restent à découvrir puissent être déterminées d'avance par une sorte d'interpolation, comme MENDÉLÉIEF l'a fait avec bonheur pour les éléments que nous venons de citer. Ajoutons à cela que le système périodique fournit au chimiste un auxiliaire mnémonique des plus précieux pour retenir la multitude effrayante des faits qu'il a à connaître.

Insistons aussi, à la fin de ce paragraphe, sur ce qu'il existe encore d'autres raisons que celles que nous avons indiquées qui militent en faveur des poids atomiques actuellement adoptés ; ainsi les nombreuses déterminations des poids moléculaires de corps en dissolution effectuées dans ces dernières années n'ont jamais fourni de résultats qui soient en contradiction avec les poids atomiques que nous avons indiqués ; de plus on a pu souvent constater la dissociation des gaz polyatomiques en molécules plus simples ou en atomes, mais jamais pour les gaz monoatomiques dans le sens des nombres qui précèdent.

Spectres des éléments. — La question qui se pose maintenant est de savoir par quelle voie on aurait le plus d'espoir d'arriver à une notion précise sur la nature et la constitution des atomes, dont nous avons appris à déterminer les poids relatifs par un certain nombre de méthodes variées et sûres. Parmi toutes les

propriétés physiques, il semble que les *spectres des éléments* méritent, en vue de ce problème, d'être l'objet d'un examen attentif.

Une étude complète des apparences spectrales sortirait du cadre de notre ouvrage, qui a pour objet les recherches capables de fournir des points de vue généraux pour le traitement théorique de la chimie. Quelque grands que soient les avantages pratiques apportés à la chimie par l'analyse spectrale, en particulier pour la découverte de nouveaux éléments, il n'en est pas moins vrai que jusqu'ici les espérances qu'en avaient conçues les théoriciens ne se sont pas réalisées ; c'est pourquoi nous ne donnerons dans ce paragraphe qu'un bref aperçu des spectres d'émission ; quant aux spectres d'absorption des combinaisons organiques, ce second domaine important des phénomènes spectraux, nous en parlerons dans le chapitre 5 de ce livre.

Abstraction faite de ce qu'on nomme les phénomènes de *luminescence*, sous lesquels on comprend, selon la proposition de E. WIEDEMANN (1), la propriété qu'ont certains corps de devenir lumineux à de basses températures par suite de circonstances extérieures, comme l'illumination (photoluminescence), la décharge électrique (électroluminescence des gaz), les phénomènes chimiques (chimiluminescence), la cristallisation (cristalloluminescence), un faible échauffement (thermoluminescence), le dégagement de lumière normal, c'est-à-dire celui qui est produit par le mouvement calorifique des molécules et dont nous nous occuperons exclusivement, doit son origine à la haute température du corps qui émet la lumière. D'après les lois du rayonnement (2), tous les corps liquides ou solides (sous une épaisseur suffisante) émettent à mesure que leur température augmente une lumière de plus en plus riche en rayons de faible longueur d'onde ; tous deviennent rouge sombre vers 500°, puis rouge vif et enfin rouge blanc ; si l'on examine au spectroscopie la lumière émise par un corps dont la température s'élève progressivement, c'est d'abord l'extrémité rouge du spectre qui apparaît avec une grande intensité relative, et le spectre s'étend ensuite progressivement vers le violet. Les corps solides ou liquides émettent donc un spectre continu ; certaines terres rares chauffées en couches suffisamment minces émettent cependant un spectre continu sillonné de raies brillantes distinctes.

(1) Wied. Ann. **34**, 449 (1888).

(2) Voir à ce sujet le résumé complet de PRINGSHEIM, Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie, **1**, 391 (1903).

La façon de se comporter des gaz incandescents est caractéristique : ils n'émettent, ou tout au moins ils émettent principalement, des *rayons de longueurs d'onde parfaitement déterminées*, de sorte qu'ils fournissent un spectre formé de bandes lumineuses séparées, que, suivant le nombre et la largeur de ces bandes, on désigne sous le nom de *spectre de bandes* ou de *spectre de lignes*. C'est sur ce fait que, dans des conditions données de température et de pression, à chaque gaz correspond un spectre d'émission parfaitement déterminé et à un haut degré caractéristique, qu'est basée l'analyse spectrale (1), dont l'introduction dans la science (1860) est le mérite immortel de BUNSEN et KIRCHHOFF, et dont le premier fruit fut la découverte d'un certain nombre de nouveaux éléments. Dans les recherches d'analyse spectrale il est donc nécessaire d'amener la substance en question à l'état de gaz incandescent ; pour les substances facilement volatiles, comme les sels des métaux alcalins, la flamme d'un brûleur de BUNSEN suffit ; pour les corps plus difficilement volatils on se servira, suivant les cas, du chalumeau oxhydrique, de l'étincelle électrique ou de l'arc voltaïque entre deux charbons. C'est sur l'émission élective des gaz incandescents que repose, comme on sait, la production de la lumière monochromatique nécessaire pour tant d'expériences d'optique. Remarquons d'ailleurs que les spectres de lignes bien nets n'appartiennent qu'aux gaz à un assez haut degré de raréfaction ; à mesure que la pression augmente, les raies s'élargissent et les gaz peuvent même donner des spectres continus ; par exemple, d'après FRANKLAND (1868), le spectre de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène sous une pression de 20 atmosphères est continu.

Que chaque espèce de molécule, atome isolé, ou combinaison chimique, ait son spectre particulier, c'est ce dont on ne peut douter ; mais ce n'est que rarement que l'on peut répondre avec certitude à la question de savoir à quelle espèce de molécule correspond un spectre observé. Les difficultés proviennent principalement de ce que nous ne savons rien de précis sur l'état moléculaire d'un gaz incandescent, de ce qu'aux températures élevées, où la faculté de réaction des substances paraît être considérablement exagérée, cet état moléculaire est totalement changé, qu'il est souvent devenu plus compliqué et que, par conséquent, avec une combinaison ou même un élément amené à l'état de gaz incandescent, nous observons un spectre qui est

(1) Pour l'analyse spectrale voir spécialement l'excellent résumé de KAYSER dans le *Handbuch der Physik* de Winkelmann, Breslau, 1894, t. II, p. 390-450.

composé par la superposition de plusieurs spectres appartenant aux diverses espèces de molécules. Les phénomènes de dissociation et la formation de nouvelles substances qui ne sont stables qu'à de très hautes températures doivent jouer là un rôle important (1); par la réaction de la substance volatilisée avec les gaz de la flamme ou avec l'air atmosphérique, il doit se former de nouvelles molécules, en quantités extrêmement faibles peut-être, mais assez grandes, vu l'énorme sensibilité du spectroscopie, pour fournir des raies parfaitement visibles. — On a exprimé l'opinion que les atomes séparés forment des spectres de lignes, et les atomes complexes, des spectres de bandes.

Régularités dans la distribution des raies spectrales des éléments. — On ne peut guère douter qu'il n'existe une relation intime entre le spectre d'émission et la configuration ou l'état de vibration des molécules et des atomes d'une substance lumineuse; c'est pourquoi, par l'étude des lois suivant lesquelles les raies sont distribuées dans le spectre pour une même substance ainsi que des lois de la variation de cette distribution avec la nature de la substance, on peut espérer arriver plus sûrement que par tout autre moyen à quelque notion sur la constitution et l'état de mouvement des atomes. Bien que nous soyons encore très loin d'une connaissance complète des régularités en question, nous sommes déjà en possession de résultats dignes d'attention qui nous encouragent à poursuivre l'étude de la question.

Le plus grand succès a été jusqu'ici obtenu dans le calcul des raies de ce qu'on nomme le spectre primaire de l'hydrogène, que l'on produit au moyen d'un tube de Geissler où la pression n'est pas trop faible. La simplicité tout à fait unique de la constitution de ce spectre donne à l'hydrogène une place à part, comme celle qu'il a déjà dans le système périodique. Comme BALMER (2) l'a montré, on peut avec une grande exactitude calculer les longueurs d'ondes λ de ces lignes par la formule simple

$$\lambda^{-1} = A (1 - 4 m^{-2}) \text{ ou } \lambda = \frac{4}{A} \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

λ^{-1} représente le nombre de vibrations; pour m on mettra successivement les nombres 3, 4, 5, etc.

Si dans cette formule on donne à la constante $\frac{4}{A}$ sa valeur

(1) Par exemple la vapeur d'eau vers 3000° contient les molécules H²O, H², O², H²O², O³, et probablement aussi H et O en quantités notables; voir Livre IV, chap. 3, 4, 5.

(2) Wied. Ann. 25, 81 (1885).

3647,20, on calcule pour les valeurs successives de m les longueurs d'ondes suivantes :

Spectre de l'hydrogène.

Raie	m	calculé	observé	différence
H α	3	6564,96	6564,97	0,0
H β	4	4862,93	4862,93	0,0
H γ	5	4341,90	4342,00	+ 0,1
H δ	6	4103,10	4103,11	0,0
H ϵ	7	3971,40	3971,40	0,0
H ζ	8	3890,30	3890,30	0,0
H η	9	3836,70	3836,80	+ 0,1
H θ	10	3799,20	3799,20	0,0
H ι	11	3771,90	3771,90	0,0
H κ	12	3751,40	3751,30	- 0,1
H λ	13	3735,60	3735,30	- 0,3
H μ	14	3723,20	3722,80	- 0,4
H ν	15	3713,20	3712,90	- 0,3

Les longueurs d'onde inscrites dans la colonne « observé » (exprimées en dix-millionnièmes de mm.) sont empruntées aux mesures de AMES (1) ; l'accord des nombres calculés par la formule de BALMER est parfait.

La formule n'a aucun rapport avec le « spectre secondaire » de l'hydrogène, qui est formé de nombreuses raies fines et paraît correspondre à une plus basse température ; on peut supposer que les deux spectres appartiennent à des états moléculaires différents de l'hydrogène.

Pour les spectres des éléments *différents*, LECOQ DE BOISBAUDRAN (1869) a fait observer que les spectres des métaux alcalins reculent d'autant plus vers l'extrémité rouge que le poids atomique est plus élevé. Récemment KAYSER et RUNGE (2), à l'aide d'un réseau concave de Rowland, ont fixé photographiquement les spectres d'un certain nombre de métaux volatilisés dans l'arc électrique entre deux charbons, et ils ont déterminé les longueurs d'onde de leurs raies à environ un cent-millionième de mm. près. Il s'est

(1) Phil. Mag. (5), **30**, 1890 ; voir aussi CORNU, Journ. de phys. [2], **5**, 341 (1886).

(2) Wied. Ann. **41**, 302 (1890) ; avec plus de détails dans les Abh. der Berl. Akad. de 1890, 1891 et 1892 ; le résumé des résultats se trouve dans le chap. cité p. 218 du Handb. der Phys. de WINKELMANN. — Mentionnons encore que RYDBERG, indépendamment de KAYSER et RUNGE, a développé des considérations analogues ; voir Svenska Akad. Handl. **23** (1889-1891) ; Wied. Ann. **50**, 629 (1893) ; Astrophysical Journal, **6**, 233 (1897).

trouvé que ces raies peuvent être calculées assez exactement par la formule

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4}.$$

Cette formule est une généralisation de celle de BALMER ; cependant, bien qu'elle contienne deux constantes de plus, elle ne représente pas les résultats des observations sur les métaux avec la même exactitude que celle que nous avons obtenue pour l'hydrogène. De plus il n'a pas été possible de rendre le spectre d'un métal par une *seule* formule, mais on a dû le décomposer en un certain nombre de séries, pour chacune desquelles il faut calculer les valeurs des constantes A, B, C. On observe en outre que pour les éléments du premier groupe de MENDÉLÉIEF, les séries (chaque élément en a plusieurs) sont formées, non de raies, mais de couples de raies. KAYSER et RUNGE distinguent ces séries en : 1. Série principale ; les doublets de cette série sont les raies les plus fortes du spectre et sont facilement renversables, c'est-à-dire que pour une densité suffisante de la vapeur ils paraissent obscurs. — 2. Première série complémentaire ; couples de raies fortes pas très nettement délimitées, présentant entre elles la même différence de vibration. — 3. Seconde série complémentaire ; couples de raies plus faibles mais plus nettes, ayant la même différence de vibration (la même que dans 2). Le premier couple de raies de la série principale présente aussi cette même différence de vibration, qui se trouve être ainsi la constante spectroscopique la plus importante de l'élément considéré et qui, ainsi que nous allons le voir, paraît être en relation avec le poids atomique. La série principale n'existe que chez les métaux alcalins ; tous les autres éléments ne paraissent avoir que des séries complémentaires. Dans le spectre du baryum, on ne trouve pas de séries ; celui du lithium n'est formé que de raies simples.

Les éléments d'une même colonne verticale du système périodique (p. 206) présentent une analogie manifeste dans la disposition de leurs spectres ; c'est au moins ce qui est établi pour les deux premiers groupes et pour une partie du troisième ; pour les autres on ne sait que peu de choses. Si l'on divise chacun de ces trois groupes en les deux sections des éléments plus semblables chimiquement, on a : I. Li, Na, K, Rb, Cs ; II. Cu, Ag ; III. Mg, Ca, Sr ; IV. Zn, Cd, Hg ; V. Al, In, Tl, et dans chacun de ces groupes l'analogie, ainsi qu'on le verra par le tableau suivant, est particulièrement grande. Dans chacune de ces sections le spectre se déplace vers le rouge à mesure que le poids atomique augmente, mais d'une section à la suivante il se déplace fortement vers les

moindres longueurs d'onde. Les régularités existantes se perçoivent le mieux par l'examen des nombres du tableau suivant, qui contient les valeurs (multipliées par 10^6) des constantes A, B, C pour les séries complémentaires, ces nombres se rapportant à la première raie de chaque doublet ou triplet.

	Première série complète			Seconde série complète			ν	$\frac{\nu}{\alpha^3}$
	A	B	C	A	B	C		
Li	28.857	109.625	1.847	28.667	122.391	231.700	—	—
Na	24.475	110.065	4.148	24.549	120.726	197.891	17	325
K	21.991	114.450	111.146	22.021	119.363	62.506	57	381
Rb	20.939	121.193	134.616	—	—	—	234	322
Cs	19.743	122.869	305.824	—	—	—	545	309
<hr/>								
Cu	31.592	131.150	1.085.060	31.592	124.809	440.582	249	622
Ag	30.712	130.621	1.093.823	30.696	123.788	394.303	921	794
<hr/>								
Mg	39.796	130.398	1.432.090	39.837	125.471	518.781	41	713
Ca	33.919	123.547	961.696	34.041	120.398	346.067	102	638
Sr	31.031	122.328	837.473	—	—	—	394	517
<hr/>								
Zn	42.945	131.641	1.236.125	42.955	126.919	532.850	386	918
Cd	40.755	128.635	1.289.619	40.797	126.146	555.137	1.159	929
Hg	40.159	127.484	1.252.695	40.218	126.361	613.268	4.633	1.161
<hr/>								
Al	48.308	156.662	2.505.331	48.245	127.527	687.819	112	1.534
In	44.515	139.308	1.311.032	44.535	126.766	643.584	2.213	1.712
Tl	41.542	132.293	1.265.223	41.506	122.617	790.683	7.795	1.879

La considération des nombres précédents nous montre d'abord que les valeurs de A qui correspondent aux nombres de vibrations pour $m = \infty$, ou, comme on peut s'exprimer, à la limite des nombres de vibrations, diminuent dans une série d'éléments homologues lorsque le poids atomique augmente, c'est-à-dire que *les séries se déplacent vers la partie rouge du spectre à mesure qu'augmente le poids atomique.*

Les valeurs de B et de C sont presque les mêmes pour les raies d'un doublet ou d'un triplet qui appartiennent à la même série. La comparaison des valeurs de B pour divers éléments montre qu'elles varient relativement peu ; celles de la seconde série complémentaire sont surtout d'une constance remarquable.

L'égale différence des nombres de vibration ν des raies de tous

les doublets et des deux premières lignes des triplets des deux séries secondaires, dont nous avons parlé précédemment, est donnée dans l'avant-dernière colonne, et dans la dernière se trouve le quotient de sa valeur par le carré du poids atomique a . Dans chacune des cinq sections, ce quotient est à peu près constant, c'est-à-dire que la largeur des doublets et des triplets, mesurée par la différence des nombres de vibration, est dans chaque section approximativement proportionnelle au carré du poids atomique.

Dans le spectre de l'oxygène et dans celui du soufre, on a aussi trouvé des séries ayant le caractère des séries complémentaires ; les lignes particulières des séries étaient des triplets.

Dans les spectres de bandes des métalloïdes on a aussi observé certaines régularités. Comme l'a trouvé DESLANDRES (1), on peut exprimer (approximativement) la répartition des bandes par la formule

$$\lambda^{-1} = A + Bm^2,$$

où m est encore le nombre d'ordination, et où A et B sont encore des constantes caractéristiques pour la série considérée des éléments. λ est la longueur d'onde d'une ligne déterminée, *caractéristique* de la bande, qu'on doit considérer comme le représentant de celle-ci. La même loi se conserve (approximativement) pour la distribution des lignes à l'intérieur des bandes particulières :

$$\lambda^{-1} = a + bm^2,$$

a et b étant encore des constantes. Si l'on fait $m = 0$, on obtient la vibration fondamentale de la bande, choisie par DESLANDRES comme celle de la ligne propre à caractériser la bande. La dernière loi exige que les bandes individuelles appartenant à la même série d'un élément présentent une ressemblance nette au point de vue du nombre de leurs maxima et minima de clarté, tandis que la première loi demande pour l'arrangement des bandes dans le spectre une régularité semblable à celle que nous avons rencontrée dans les spectres de lignes des métaux (2).

D'après ce qui précède, il est visible que la proposition suivante est d'une portée générale : *plus on s'avance vers la partie violette (la plus réfrangible) du spectre, plus les raies sont rapprochées, et c'est dans l'ultraviolet que les raies sont le plus resserrées.*

(1) Compt. rend. **104**, 972 (1887) ; **106**, 842 (1888) ; **110**, 748 (1890) ; **112**, 166 (1891) ; Ann. chim. phys. (6), **14**, 5 (1888) ; Journ. de phys. (2), **10**, 276 (1890).

(2) KAYSER et RUNGE ont trouvé ces règles approximativement vérifiées pour le carbone (Abhandl. der Berl. Akad., 1889).

D'après RIECKE (Lehrb. d. Physik, 3^e éd., t. I, p. 538 et 560 [1905]), on peut préciser la différence entre les spectres de lignes et les spectres de bandes en disant que, dans le premier cas les nombres de vibration des séries forment une progression simple, quelque chose comme celle d'une corde ou d'une tige vibrantes, et que, par conséquent, les ondes correspondantes sont produites par les vibrations des atomes ou des molécules suivant des figures linéaires, tandis que les vibrations des molécules dans les spectres de bandes sont déterminées par trois conditions indépendantes les unes des autres et par suite sont analogues aux vibrations de corps étendus dans les trois dimensions de l'espace.

REINGANUM (Physik. Ztschr., 5, 302, 1904) a appelé l'attention sur ce fait que les relations de la constante A au volume atomique sont encore mieux marquées que ses relations au poids atomique α , dont nous avons parlé ; dans chacune des colonnes du système périodique (p. 206), A est d'autant plus petit que le volume atomique est plus grand. — Un critérium important pour décider quelles séries correspondent l'une à l'autre dans les spectres de divers éléments, c'est la façon de se comporter des raies en question relativement au phénomène de ZEEMANN ; voir à ce sujet RUNGE, Ber. d. physik. Ges. 5, 313 (1904).

CHAPITRE II

LA THÉORIE CINÉTIQUE DES MOLÉCULES

Généralités. — Après nous être occupés dans le chapitre précédent des propriétés des atomes, que nous considérons comme étant les pierres de l'édifice moléculaire, nous allons, dans ce chapitre et dans les suivants, chercher à nous représenter les groupements formés par ces matériaux. Nous ne nous dissimulerons pas que nous allons cesser d'être exclusivement sur le terrain de l'expérience ; sans doute il serait bon de se passer de nouvelles hypothèses et de pouvoir sous la direction sûre de la thermodynamique ériger l'édifice didactique de la chimie théorique, mais alors maintes connaissances nous resteraient cachées. « Il est certain que les lois de la théorie mécanique de la chaleur ont l'avantage de renfermer des vérités incontestables, précisément parce qu'elles ne reposent sur aucune des hypothèses qui ont été faites sur la constitution des corps. Mais si pour cette raison on devait s'abstenir de toute recherche approfondie sur la nature des corps, par crainte de sortir du cercle des vérités incontestées, ce serait se fermer volontairement une voie d'accès à de nouvelles vérités » (1).

Deux chemins très différents peuvent nous conduire à des notions déterminées sur le monde des molécules. D'un côté, on peut déduire de principes purement mécaniques certaines propriétés des molécules et aussi des substances constituées par celles-ci. Ce procédé était à l'origine simplement déductif ; mais pour le développement de la méthode, lorsqu'il s'est agi de mettre les propriétés de la matière en relation plus étroite avec celles des molécules, on a dû, comme toujours dans les sciences de la nature, suivre aussi une marche inductive. Le plus grand succès de cette méthode d'investigation, c'est de nous avoir fait comprendre la nature des phénomènes thermiques par des notions mécaniques simples.

(1) VAN DER WAALS, *Kontinuität des gasf. u. fluss. Zustandes*, p. 119 ; Leipzig, 1881.

D'autre part l'étude des innombrables combinaisons du carbone nous a conduit à des considérations sur la disposition des atomes dans la molécule ; bientôt les conjectures, d'abord imprécises, prirent peu à peu une forme plus saisissable et arrivèrent à soutenir le travail de l'expérimentateur d'une façon si efficace que la crainte de s'abandonner à des hypothèses trop hardies dut s'évanouir en présence des résultats auxquels elles avaient conduit ; ainsi prirent naissance la *chimie de la structure* et sa conséquence logique la *stéréochimie*.

Dans ce chapitre nous nous occuperons du côté plus particulièrement physique de la théorie moléculaire et seulement de ce qui est le plus important pour notre but. Au point de vue historique, remarquons que déjà en 1740 DANIELL BERNOULLI s'était fait de la constitution des gaz une conception cinétique qui ne diffère pas essentiellement de celle qui est aujourd'hui généralement admise, mais que c'est seulement en 1845 que la théorie cinétique des gaz fut développée et perfectionnée d'une façon heureuse dans un mémoire présenté à la Société Royale de Londres par J.-J. WATERSTON. Malheureusement ce travail ne fut pas alors imprimé et ce n'est que plus récemment qu'il fut publié par LORD RAYLEIGH (1) qui l'avait retrouvé dans les archives. Aussi arrive-t-il que KROENIG en 1856 et CLAUDIUS en 1857 développèrent d'une façon indépendante des idées essentiellement analogues à celles qui avaient été émises par WATERSTON. Ces idées fondamentales étant clairement saisies, CLAUDIUS, MAXWELL, BOLZMANN, O.-E. MEYER, etc., s'occupèrent avec succès du perfectionnement de la théorie.

Pour la littérature, voir O.-E. MEYER, *Kinetische Theorie der Gase*, Breslau, 1877, 2^e édition, 1895, ouvrage où l'on a en vue un exposé facile à comprendre et la vérification expérimentale ; citons ensuite BOLZMANN, *Gastheorie I et II*, Leipzig, 1895 et 1898, où le point essentiel est un exposé très exact et la démonstration de l'hypothèse fondamentale ; de plus, il y a l'excellent ouvrage, malheureusement resté incomplet, de CLAUDIUS, *Mechanische Wärmetheorie, III*, Braunschweig, 1889-1891.

Théorie cinétique des gaz. — La théorie qui représente le premier essai couronné de succès, pour exprimer un certain nombre de propriétés de la matière par des hypothèses remarquables de simplicité et de clarté sur la nature des molécules, part de cette supposition que les molécules d'un gaz sont extraordinairement petites, mais qu'elles possèdent néanmoins une étendue finie, de sorte que l'espace occupé par les molécules elles-mêmes (ou leur

(1) Phil. Trans. 183, 1 (1892).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sphère d'action) est très petit en comparaison du volume rempli par le gaz considéré dans son ensemble. Les molécules se trouvent donc à une très grande distance l'une de l'autre par rapport à leurs dimensions et, par conséquent, elles n'exercent les unes sur les autres que des actions en général insensibles ; ce n'est que lorsqu'on les amène à être très voisines les unes des autres que des forces répulsives prennent naissance qui tendent à les éloigner, ou, en d'autres termes, les molécules dans leurs collisions se comportent comme des corps absolument élastiques.

Considérons la trajectoire d'une molécule isolée quelconque ; puisque cette molécule n'est soumise à l'influence d'aucune force, elle va se mouvoir avec une certaine vitesse *uniforme* jusqu'à ce qu'elle rencontre une autre molécule. Après le choc elle rebondit et reprend une vitesse uniforme qui, en général, diffère de la première en direction et en grandeur, jusqu'à une nouvelle collision, et ainsi de suite. La trajectoire de la molécule considérée a donc une forme de zigzag, dont les diverses portions rectilignes sont parcourues avec des vitesses différentes, mais qui oscillent autour d'une valeur moyenne. De même l'espace parcouru par cette molécule librement, c'est-à-dire sans aucun choc, ce qu'on nomme le libre parcours de la molécule, varie après chaque rencontre, mais les conditions extérieures restant les mêmes, il oscille autour d'une certaine valeur moyenne, le « *parcours moyen des molécules* ».

L'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation d'une molécule est $\frac{m}{2} u^2$, m désignant sa masse et u la valeur moyenne du carré de sa vitesse ; outre l'énergie du mouvement de translation, la molécule possède encore une certaine énergie *intérieure* qui est donnée par la force vive du mouvement de rotation et par celle des vibrations des atomes constitutifs. Nous devons admettre que l'énergie intérieure d'une molécule n'est pas non plus constante, mais qu'elle varie avec le temps autour d'une certaine valeur moyenne.

La pression sous laquelle se trouve un volume de gaz, et qui est égale à celle qu'il exerce sur les parois du vase qui le contient, se comprend et se calcule facilement par l'hypothèse fondamentale. Elle est produite par les chocs des molécules gazeuses qui viennent frapper les parois du vase et rebondissent ensuite ; il est évident qu'elle est proportionnelle au nombre de ces chocs et, par suite, à la quantité des molécules qui se trouvent dans l'unité de volume ou bien à la densité du gaz. Cela signifie simplement que la pression exercée par une masse gazeuse doit être

en raison inverse du volume qu'elle occupe, *ce qui explique la loi de MARIOTTE.*

Pour la détermination quantitative de la pression, supposons une quantité quelconque d'un gaz unitaire enfermée dans un cube dont le volume est égal à l'unité et dont, par conséquent, toutes les faces ont l'unité de surface. La masse d'une molécule étant m et leur nombre N , la *densité* ρ du gaz est égale à

$$\rho = Nm.$$

Le carré moyen u^2 de la vitesse des molécules est un facteur important de la pression exercée, puisque de lui dépendent à la fois l'intensité et la fréquence des chocs des molécules gazeuses. Une molécule qui frappe normalement une face du cube rebondit avec une vitesse égale et contraire ; elle prend ainsi la quantité de mouvement égale et de signe contraire ; la variation de la quantité de mouvement causée par la paroi est donc

$$2 mu.$$

Désignons par ν le nombre de molécules qui pendant l'unité de temps viennent frapper la face du cube, la pression exercée sur l'unité de surface est

$$p = 2 mu \nu.$$

Pour trouver ν imaginons que le mouvement irrégulier des molécules soit pendant un instant régularisé ; nous supposons qu'alors toutes les molécules aient la même direction perpendiculaire à une des faces du cube et la même vitesse moyenne u . Pendant cet instant le nombre des molécules qui frapperaient la paroi, les circonstances extérieures demeurant les mêmes, serait simplement

$$Nu,$$

et l'on voit que la face considérée du cube serait seule à supporter la pression totale exercée par le gaz. Mais cette pression totale, dans le mouvement effectif, se répartit également sur les six faces (1), de sorte qu'en réalité ν est seulement

$$\nu = \frac{Nu}{6},$$

et la pression cherchée est ainsi

$$p = \frac{1}{3} Nmu^2 = \frac{1}{3} \rho u^2$$

On peut par cette équation calculer la vitesse u des molécules

(1) Cette assertion aurait besoin d'une démonstration rigoureuse ; voir l'ouvrage cité de BOLTZMANN, p. 202.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'un gaz quelconque. Considérons, par exemple, un volume d'hydrogène de 1 cmc. à 0° sous la pression atmosphérique, son poids est 0,00008988 gr. et la pression exercée sur 1 cmq. est 1033,3 gr. poids ou

1033,3 × 980,9 unités absolues (980,9 = intensité de la pesanteur).

Nous trouvons donc

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \times 1033,3 \times 980,9}{0,00008988}} = 183900 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$$

Les molécules d'hydrogène se meuvent ainsi avec des vitesses qui oscillent autour de la valeur énorme de 1,84 km. par seconde. Pour d'autres gaz, puisque d'après la loi d'AVOGADRO ρ est proportionnel au poids moléculaire M , nous trouvons

$$u_0 = 183\,900 \sqrt{\frac{2,016}{M}} \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}} = \frac{261\,400}{\sqrt{M}}$$

u est indépendant de la pression ; il croit avec la température, et puisque p est proportionnel à la température absolue, il en est de même de $\frac{m}{2} u^2$, c'est-à-dire *l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation est proportionnelle à la température absolue, et inversement l'énergie cinétique moyenne de la molécule d'un gaz est la mesure de la température absolue.*

Règle d'Avogadro. — Considérons deux gaz différents à la même température et à la même pression et désignons par N_1, m_1, u_1 le nombre des molécules dans l'unité de volume, leur masse et leur vitesse moyenne, pour le premier gaz, et par N_2, m_2, u_2 les grandeurs correspondantes pour le second gaz. La pression commune aux deux gaz, d'après la formule établie p. 228, est

$$p = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2 \quad (1)$$

Or l'expérience démontre que lors du mélange de deux gaz à la même pression et à la même température il ne se produit aucun changement de pression ni de température : la somme des forces vives des deux espèces de molécules n'est pas changée par le mélange. Sans doute on pourrait faire la supposition peu vraisemblable qu'une des espèces de molécules gagne autant de force vive que l'autre en perd ; mais cette idée est réfutée par l'expérience, puisque dans un mélange chaque gaz exerce la même pression (par exemple, sur une paroi semi-perméable) que s'il était seul, ce qui serait naturellement impossible si la force vive de ses molécul-

les était changée par l'addition d'un autre gaz. Donc après le mélange la force vive moyenne des deux espèces de molécules est restée $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$ et $\frac{1}{2} m_2 u_2^2$; mais comme les deux gaz se trouvent en équilibre thermique, les forces vives moyennes des deux espèces de molécules doivent être égales, parce que ce n'est que dans ce cas que, d'après les lois du choc des corps élastiques, il n'y a aucun échange de force vive, c'est-à-dire qu'on doit avoir

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad (2)$$

De (1) et (2) il résulte

$$N_1 = N_2 \quad (3)$$

A la même température et à la même pression le nombre de molécules gazeuses contenues dans l'unité de volume est le même pour les différents gaz, ou bien les poids moléculaires des gaz sont entre eux comme les densités. Ainsi la règle d'AVOGADRO est démontrée sur la base de la théorie cinétique, résultat fondamental des conceptions cinétiques, très important pour la chimie théorique, dont les conclusions sont en grande partie fondées sur cette règle.

Rapport des chaleurs spécifiques. — Comme nous l'avons dit, la quantité de chaleur que contient un mol d'un gaz de poids moléculaire M est donnée par l'énergie du mouvement de translation des molécules $\left[= \frac{M}{2} u^2 \right]$ et celle des mouvements intérieurs dans les molécules. Désignons par E l'accroissement de cette dernière énergie par degré d'élévation de la température, alors pour la chaleur moléculaire à volume constant C_v (voir p. 57), nous avons

$$JC_v = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E,$$

et pour la chaleur moléculaire à pression constante,

$$JC_p = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E + \frac{1}{3} M \frac{u^2}{T},$$

où $\frac{1}{3} M \frac{u^2}{T} = \frac{pv}{T}$ représente le travail extérieur produit; J est l'équivalent mécanique de la chaleur; le rapport des deux chaleurs spécifiques est

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{\frac{5}{6} M \frac{u^2}{T} + E}{\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E}$$

k doit toujours être plus petit que $\frac{5}{3} = 1,667$, car d'après sa signification E est toujours positif, et ce n'est que dans le cas où E est très petit que k atteint la limite indiquée. Si, au contraire, E est très grand, k converge vers la valeur 1. L'expérience confirme très bien ces prévisions de la théorie, comme le montre le tableau suivant :

	k
Mercure	1,666
Oxygène	1,404
Azote	1,410
Ammoniaque	1,30
Chloroforme	1,10
Ether méthylique	1,113
Ether éthylique	1,029

Ce n'est que pour la vapeur de mercure, où k a été mesuré par KUNDT et WARBERG (1) par la méthode des lignes de poussière (p. 60), que le rapport des chaleurs spécifiques atteint sa limite supérieure ; mais la vapeur de mercure est précisément un gaz monoatomique, et l'on pouvait penser *a priori* que son énergie intérieure doit être très faible comparée à son énergie de translation, et qu'à plus forte raison son accroissement E pour un degré doit être tout à fait négligeable. La brillante confirmation de cette prévision par l'expérience est un des plus beaux succès de la théorie cinétique.

Chez les autres gaz étudiés k est toujours plus petit que 1,667 et, en réalité, il descend d'autant plus au-dessous de cette limite que l'énergie intérieure augmente par rapport à l'énergie de translation, qu'il y a plus d'atomes dans la molécule ; c'est ce que la théorie explique très facilement au point de vue qualitatif, car la portion de la chaleur fournie qui est employée à augmenter l'énergie cinétique des atomes dans la molécule est d'autant plus grande que celle-ci est plus complexe. Dans l'éther éthylique la différence des deux chaleurs spécifiques est déjà très faible en comparaison de leurs valeurs absolues.

On peut donc, d'après ce qui précède, calculer en mesure absolue la chaleur moléculaire à volume constant des gaz monoatomiques, où $E = 0$, au moyen de la formule $C_v = \frac{M}{2} \frac{u^2}{T}$; en tenant compte de ce que $u^2 = \frac{(261\ 400)^2 T}{273\ M}$,

(1) Pogg. Ann. 157, 353 (4876).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

on obtient

$$C_v = \frac{(261\ 400)^2}{2.273} \text{ unités absolues} = \frac{(261\ 400)^2}{2.273 \times 4,189 \times 10^7} = 2,984 \text{ cal.}$$

tandis que la détermination directe de $\frac{C_p}{C_v} = 1,666$, en tenant compte de

$C_p - C_v = 1,985$ (p. 57) donne pour la vapeur de mercure $C_v = 2,980$. L'excellente concordance de ces nombres n'est naturellement qu'une autre expression de la confirmation ci-dessus mentionnée de la théorie. — On sait que pour les éléments gazeux nouvellement découverts, hélium, argon, etc., LORD RAYLEIG a trouvé 1,667 pour le rapport des deux chaleurs spécifiques, d'où, par analogie avec la vapeur de mercure, on peut conclure à la monoatomicité de ces gaz, ce qui est en concordance avec leur sériation dans le système périodique (p. 206).

Parcours moyen des molécules. — La théorie cinétique de l'état gazeux a encore conduit à une conception plus claire d'un certain nombre d'autres propriétés, et en particulier elle a jeté un jour nouveau sur la diffusion, le frottement intérieur et la conductivité pour la chaleur. Ces trois propriétés s'expliquent très bien par le mouvement de va-et-vient des molécules gazeuses, qui mélangent ensemble les couches contiguës de composition différente (diffusion), qui agissent de façon à égaliser les vitesses des masses gazeuses voisines (frottement intérieur) et produisent les échanges de force vive (conduction de la chaleur). Ces trois propriétés paraissent ainsi très analogues, et l'on peut désigner la première sous le nom de diffusion de la matière, considérer la seconde comme diffusion de la quantité de mouvement, et la troisième comme diffusion de la force vive (chaleur) (1).

Chacun de ces trois phénomènes dépend intimement du parcours moyen des molécules L , dont la grandeur, d'après Clausius, est donnée par l'équation

$$L = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3} \pi s^2},$$

où λ désigne la distance moyenne des molécules supposées sphériques, λ^3 représentant ainsi le cube qui, en moyenne, contient une molécule ; s est la distance des centres de deux molécules au moment du choc, c'est-à-dire la plus petite distance à laquelle elles puissent s'approcher l'une de l'autre. Le chemin moyen est donc inversement proportionnel au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume, c'est-à-dire à la densité du gaz. Pour

(1) Voir MAXWELL, Théorie de la chaleur.

établir cette formule, on a supposé s très petit vis-à-vis de L , et on a attribué aux molécules la même vitesse (moyenne) de translation ; si l'on ne fait pas cette dernière supposition, on trouve, d'après MAXWELL et en se basant sur sa loi de répartition, $\sqrt{2}$ au lieu de $\frac{4}{3}$ (c'est-à-dire 1,41 au lieu de 1,33) dans la formule précédente.

C'est MAXWELL qui le premier (1860) a réussi à déterminer le parcours moyen ; il a établi pour le frottement intérieur η d'un gaz l'équation

$$\eta = \frac{L\rho \frac{12}{13} u}{\pi},$$

où ρ est la densité, et $\frac{12}{13} u$ est la vitesse moyenne des molécules calculée d'après la loi de répartition. Plus tard le parcours moyen a été calculé par la conductivité calorifique (MAXWELL, CLAUSIUS) et par la diffusion des gaz (MAXWELL, STÉFAN), et dans tous les cas on trouve une concordance au moins approximative des valeurs numériques obtenues par ces différentes méthodes.

Ainsi O.-E. MEYER (1) a calculé pour la température de 20° et la pression de 760 mm. pour

	L
Hydrogène	0,000185 mm.
Méthane	0,000085 »
Oxyde de carbone	0,000098 »
Acide carbonique	0,000068 »
Ammoniaque.	0,000074 »

La loi de répartition de MAXWELL peut s'énoncer ainsi : Parmi N molécules d'une masse gazeuse, le nombre de celles dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ est

$$4 \sqrt{\frac{27}{8}} \frac{Nv^3}{u^3} e^{-\frac{3}{2} \frac{v^2}{u^2}} dv.$$

où u est la vitesse moléculaire calculée précédemment (p. 229) ; cette dernière, d'après sa dérivation, signifie la vitesse qui correspond à la force vive moyenne de la molécule. La complexité de cette loi est la cause principale qui fait que des difficultés insurmontables s'opposent souvent à l'exécution exacte de nombreux calculs basés sur les conceptions cinétiques.

Toutefois les théories de la conductivité calorifique et de la diffusion ne peuvent pas encore être établies d'une façon complète et définitive. Une chose

(1) Kinetische Théorie der Gase, Breslau, 1877, p. 142.

seulement parait certaine, c'est que d'après la théorie cinétique on doit avoir pour le coefficient de conductivité calorifique k une relation de la forme

$$k = \alpha \eta C_v,$$

où α est un facteur numérique (dépendant probablement du rapport des chaleurs spécifiques) et C_v la chaleur spécifique du gaz. SCHLEIERMACHER a donné une vérification de cette relation (Wied. Ann. **36**, 1889, p. 346).

Signalons encore un résultat extrêmement remarquable découvert par MAXWELL. Comme L est inversement proportionnel à la densité du gaz, on voit par la théorie que le coefficient de frottement intérieur η , et par suite le coefficient de conductivité calorifique, doivent être indépendants de la densité du gaz. Ces résultats, tout invraisemblables qu'ils paraissent au premier abord, ont été parfaitement confirmés par l'expérience. Sans nul doute il n'est personne, ayant suivi l'enchaînement des idées pleines de profondeur qui ont conduit à ces résultats et ayant pris connaissance des vérifications expérimentales, qui consente à abandonner la théorie cinétique avant qu'une autre théorie également simple donne une explication suffisante de ces phénomènes.

Pour la diffusion de deux gaz de même poids moléculaire et de même frottement intérieur, on calcule pour le coefficient de diffusion.

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

Par exemple pour CO^2 et N^2O , on a trouvé 0,089, tandis que de $\eta = 0,000160$ et $\rho = 0,00195$ on calcule la valeur 0,082. — La théorie générale de la diffusion des gaz présente de grandes difficultés ; voir l'ouvrage cité de BOLTZMANN.

Théorie cinétique et chaleur. — Les développements qui précèdent ont conduit à une idée très simple sur la nature de la chaleur. La quantité de chaleur que contient un corps, quel que soit son état d'agrégation, est représentée, dans le sens des conceptions cinétiques, par la somme totale de l'énergie cinétique de ses molécules ; l'énergie cinétique est composée de l'énergie de mouvement des molécules (ou plus exactement des centres de gravité des molécules) et de leur énergie intérieure ; cette dernière est constituée par la force vive du mouvement éventuel de rotation de l'ensemble de la molécule et par celle des vibrations exécutées par les atomes dans l'édifice moléculaire. Ce n'est pas seulement chez les gaz, mais bien chez tous les corps, que la première partie augmente avec la température ; au zéro absolu (— 273°) tout mouvement des molécules cesserait et la matière serait en quelque sorte à l'état de mort.

Le mouvement non ordonné des molécules qui constitue le contenu de chaleur d'une matière n'est donc pas différent en principe du mouvement ordonné d'un corps, par exemple d'un mouvement où toutes les molécules se déplacent dans l'espace avec la même direction et la même vitesse et où le corps se meut dans son ensemble. Mais ~~il est~~ ~~un~~ ~~point~~ ~~de~~ ~~vue~~ ~~pratique~~, particulièrement lors-

que l'expérimentateur se propose d'employer à la production d'un travail extérieur l'énergie cinétique de la matière en mouvement ordonné ou non ordonné, nous trouvons une différence digne d'attention. Imaginons qu'à un corps quelconque on fournisse de l'énergie cinétique sous les deux formes, d'abord sous forme d'un mouvement ordonné par lequel le corps prend dans son ensemble une vitesse de translation ou de rotation déterminée, et ensuite sous forme d'un mouvement non ordonné (chaleur), par lequel les molécules séparément acquièrent des vitesses variables de translation ou de rotation, différentes en grandeur et en direction, ou, en d'autres termes, par lequel la température du corps s'élève d'une quantité déterminée dépendant de sa capacité calorifique. Il n'y a aucune difficulté à enlever au corps tout le montant de sa première forme d'énergie et de l'employer à produire un travail quelconque, ou à échauffer soit une autre substance, soit le corps lui-même ; mais c'est pour l'art expérimental un problème actuellement insoluble que de transformer l'énergie totale du mouvement non ordonné en un travail quelconque, de la convertir, par exemple, en énergie de translation d'un autre corps. Ce problème serait facilement résolu par un être capable de prendre l'énergie mécanique des molécules séparément, ce que nous pouvons faire pour des corps assez grands, mais non pour des molécules imperceptibles à nos sens. Maintenant si nous enlevons par refroidissement, à l'aide de corps auxiliaires convenablement choisis, la chaleur qui a été fournie à notre corps primitif, nous pouvons toujours réussir à en transformer une partie en énergie de translation. Nous arrivons ainsi par cette voie, au moyen de considérations cinétiques, à une représentation tangible de la transformation réciproque de la chaleur et du travail extérieur, et comme le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur, l'indestructibilité de l'énergie et l'équivalence de la chaleur et du travail, découle immédiatement de la conception de la chaleur comme énergie cinétique, il s'ensuit que la différence essentielle que nous sommes obligés de faire (au moins dans l'état actuel de la science expérimentale) dans l'utilisation de l'énergie cinétique du mouvement ordonné (macroscopique) et du mouvement non ordonné moléculaire), nous conduit à la proposition de la transformabilité limitée de la chaleur en travail extérieur, au second principe de la théorie mécanique de la chaleur.

La déduction du second principe de considérations cinétiques est due à BOLZMANN (ouvr. cité). Il est d'une importance exceptionnelle de pouvoir arriver par
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cette voie à une forme relativement saisissable de la fonction appelée entropie (p. 33). **BOLTZMANN** a, en effet, démontré que *l'entropie d'un gaz est proportionnelle au logarithme de la probabilité de son état*. Il est manifeste que tout système isolé tend vers l'état le plus probable; de là vient que dans toutes les transformations irréversibles, s'effectuant spontanément, on passe d'un état de moindre à un état de plus grande probabilité. D'après la proposition de **BOLTZMANN**, l'augmentation de l'entropie dans les phénomènes irréversibles se comprend immédiatement.

Dans ces derniers temps la théorie cinétique de la chaleur a reçu un appui sérieux par des recherches très approfondies sur ce qu'on nomme le *mouvement brownien*. Dès 1827, le botaniste anglais **R. BROWN** (*Edinb. Phil. Journ.*, 5, 358 [1828]; *Phil. Mag.* 4, 101 [1828]. 6, 161 [1829]) avait trouvé que de très petites particules suspendues dans un liquide exécutent des mouvements vibratoires particuliers. Ce phénomène fut observé plus tard par une série d'autres chercheurs; **ZSIGMONDY**, en particulier a montré que le mouvement brownien est un caractère distinctif des solutions colloïdales (chap. XII); il a observé en outre que les particules très ténues (dont le diamètre est moindre que 4μ environ), outre le mouvement de vibration en ont encore un de translation, qui est d'autant plus grand que la particule est plus petite. La cause de ce phénomène est restée longtemps douteuse, bien que depuis longtemps déjà sa relation avec le mouvement thermique avait été présumée par divers observateurs. Ce n'est que par une théorie cinétique développée avec une exactitude rigoureuse, comme celle qu'a établie **EINSTEIN** en 1905 (*Ann. de Phys.* [4], 17, 549 [1905], 19, 289 [1906]; exposée d'une façon élémentaire dans *Ztschr. f. Elektroch.* 14, 285 [1908]), qu'on a pu aborder l'étude quantitative et arriver à une conclusion au sujet de la cause de ces phénomènes. Les résultats de la théorie ont été soumis à des vérifications de plusieurs sortes; entre autres, **SWEDBERG** (*Ztschr. f. Elektroch.*, 12, 853 [1906]) a cherché la relation entre l'amplitude du mouvement des particules en suspension et la viscosité du liquide, et **SEDDIG** (*Physik. Ztschr.* 9, 465 [1908]), l'influence de la température sur cette amplitude; en employant pour la grandeur absolue des molécules les valeurs trouvées par d'autres méthodes (Chap. XIII), on a obtenu une concordance satisfaisante avec l'expérience. On peut donc considérer comme démontré que le mouvement brownien a pour cause immédiate le mouvement thermique des molécules. Dans le sens de cette théorie, nous nous représentons les particules en suspension dans un liquide comme recevant de toutes parts des impulsions des molécules liquides animées elles-mêmes de mouvements très rapides. D'après le calcul des probabilités, la résultante des forces qui agissent ainsi sur une particule n'est pas nulle en général, et celle-ci se met en mouvement; plus elle est petite, moins il y a de molécules qui la rencontrent en même temps et plus faible est la probabilité pour que toutes les impulsions qu'elle reçoit se détruisent mutuellement, plus vif devra donc être son mouvement.

Ainsi le mouvement brownien nous présente en quelque sorte une image grossière du mouvement thermique; il est vrai que nous ne pouvons suivre la marche d'une molécule liquide particulière, mais nous avons l'image de l'action commune directe d'un nombre très grand, à la vérité, mais pourtant fini de ces molécules.

Avec le mouvement brownien il nous semble maintenant qu'il est possible, contrairement au second principe, de transformer toute la chaleur en travail: évidemment un mouvement invisible, non ordonné, est transformé ici en un

mouvement visible et ordonné. Mais il ne peut être question d'un mouvement ordonné qu'autant qu'on peut suivre des yeux une ou plusieurs particules en suspension; dès qu'on en considère un nombre assez grand, leur mouvement est en somme aussi peu ordonné que celui des molécules liquides elles-mêmes. Cependant il est intéressant que nous puissions à l'aide du mouvement brownien nous faire une idée nette de la limite inférieure de la validité du second principe; ce principe perd déjà sa signification (en ne considérant que des temps suffisamment brefs) pour un espace parfaitement perceptible à notre vue aidée d'un instrument d'optique.

Récemment on a encore réussi d'une autre manière à ramener les phénomènes visibles au mouvement non ordonné des molécules. Selon la loi de répartition de MAXWELL, on peut se représenter que dans une masse gazeuse le gaz possède une température différente (vitesse des molécules), une densité différente, aux divers endroits, en ne considérant que des espaces assez petits. D'ordinaire on ne peut mettre en évidence ces inégalités, cependant elles deviennent perceptibles dans certaines circonstances, telles que le voisinage du point critique (voir SMOLUCHOWSKY, Ann. de Phys. [4], 25, 205 [1908]). Par exemple dans un gaz qui se trouve sous la pression critique et à une température un peu supérieure au point critique, il se forme, d'après la réflexion précédente, de petits espaces dans lesquels la température peut s'abaisser de façon à atteindre la valeur critique, alors une liquéfaction se produira aux endroits de cet abaissement de température local et fortuit. Cette liquéfaction partielle au-dessus et très près du point critique, qui se trahit par une sorte de trouble et d'opalescence, a été observée depuis longtemps par divers expérimentateurs. Inversement quand on chauffe un liquide au-dessous du point critique, avant la disparition du ménisque on perçoit un trouble, parce qu'en certains points, par suite de l'inégale répartition des vitesses des molécules, les conditions d'existence de molécules gazeuses peuvent se trouver réalisées.

En présence des confirmations si évidentes de la conception que la théorie cinétique nous fournit du monde des molécules, on est forcé d'avouer que cette théorie commence à perdre son caractère hypothétique.

Les gaz sous fortes pressions. — Lorsque par l'emploi de fortes pressions nous amenons les gaz à des densités du même ordre de grandeur que celles qu'ils prendraient en passant à l'état liquide, les lois des gaz, comme nous l'avons vu p. 63, perdent totalement leur validité; nous avons alors, question importante, à nous rendre compte des modifications ainsi produites. C'est ce qui a été tenté avec un succès extraordinaire par VAN DER WAALS (1), dont la théorie nous a conduit d'une façon surprenante, par l'explication des divergences de la loi de MARIOTTE et de la compressibilité des gaz comprimés, à une vue plus intime de la nature de l'état liquide.

L'idée directrice est la théorie cinétique. Dans la déduction de

(1) Continuité des états gazeux et liquide (trad. française; Paris, Carré et Naud).

la pression exercée sur les parois du vase d'après l'idée du bombardement par les molécules animées de mouvements de va-et-vient, on a admis, en premier lieu, que le volume total du vase est à la disposition des molécules en mouvement, autrement dit que le volume des molécules elles-mêmes est nul en comparaison du volume total, et, en second lieu, que les molécules n'ont pas d'actions réciproques appréciables. Ces deux suppositions sont évidemment justifiées pour une très grande raréfaction du gaz, mais elles doivent devenir d'autant plus inexactes que les molécules se rapprochent davantage. Il s'agit maintenant d'introduire l'influence de ces deux facteurs dans l'équation d'état

$$pv = RT.$$

Nous maintiendrons en tous cas cette supposition que l'énergie cinétique des molécules en mouvement est proportionnelle à la température absolue et indépendante de la nature de la molécule considérée. Alors l'effet du volume propre des molécules et de la diminution de l'espace d'évolution qui en est la conséquence sera l'augmentation du nombre des chocs sur les parois ; ainsi donc la pression exercée sera, en raison de cette circonstance, plus grande que celle que l'on calcule par la formule des gaz ; en réalité elle est augmentée dans le même rapport que le chemin moyen des molécules est diminué par suite des dimensions de ces dernières. Par ces considérations VAN DER WAALS trouve que la pression est augmentée dans le rapport $\frac{v}{v-b}$, où b , ce qu'on nomme la « correction du volume », doit être égal à quatre fois le volume des molécules ; pour un très grand rapprochement des molécules, b diminue cependant d'une manière qui n'est pas insensible, mais la question importante de la loi de cette diminution exige encore d'autres recherches.

En outre, des forces attractives ou répulsives agissent entre les molécules gazeuses lorsqu'elles sont rapprochées par la compression ; de ce fait trouvé expérimentalement par JOULE et THOMSON (1854), que les gaz fortement comprimés éprouvent un refroidissement sensible lorsqu'ils se dilatent sans avoir à vaincre aucune pression extérieure, on doit conclure que dans cette dilatation il y a production de travail à l'encontre des forces moléculaires et, par conséquent, que les molécules s'attirent mutuellement. D'après cela il faut donc attribuer aux gaz une certaine cohésion qui est d'autant plus forte que leur densité est plus grande. Quant au mode d'action de cette attraction moléculaire, beaucoup de faits concordent à nous indiquer qu'elle ne devient sensible que pour un

grand rapprochement des molécules et qu'elle diminue rapidement quand la distance augmente. En dépit de leur attraction réciproque et malgré qu'elles ne soient séparées que par des espaces vides, les molécules gazeuses ne se rassemblent pas en une masse compacte ; ceci s'explique par leur mouvement calorifique qui s'oppose à une variation du volume et agit comme une force répulsive. De même la lune ne tombe pas sur la terre, bien qu'elle soit attirée par celle-ci, parce que la force centrifuge résultant de son mouvement de translation s'oppose à l'attraction et l'équilibre exactement (au moins pour une durée dont nous ne connaissons pas la limite).

Une molécule prise à l'intérieur d'une masse gazeuse n'est en somme soumise à l'action d'aucune force, puisqu'elle est entourée uniformément de molécules distribuées de façon que la densité soit uniforme ; mais une molécule placée à la surface est attirée vers l'intérieur. Cette attraction agit de façon à diminuer la puissance du choc contre la paroi ; *il résulte donc de l'attraction moléculaire une diminution de la pression exercée vers l'extérieur.* Quant à la dépendance de cette diminution et de la densité du gaz, nous pouvons cependant, sans connaître la loi suivant laquelle l'attraction varie avec la distance, en dire ce qui suit.

Considérons une portion de surface ; la force avec laquelle elle est attirée par les molécules qui se trouvent à l'intérieur est proportionnelle au nombre de celles-ci, c'est-à-dire à la densité du gaz ; d'autre part, cette force est aussi proportionnelle au nombre des molécules qui existent dans cette portion de surface, nombre qui croît aussi dans un rapport simple avec la densité, de sorte que l'attraction cherchée est directement proportionnelle au carré de la densité ou inversement proportionnelle au carré du volume de la masse gazeuse. Désignons par p_0 la pression qui correspond à la densité du gaz et à l'énergie cinétique de ses molécules, par p la pression réellement exercée (mesurée au manomètre) par la masse gazeuse, on a d'après cela

$$p_0 - p = K = \frac{a}{v^2},$$

en désignant par a une constante qui rend compte de l'attraction moléculaire du gaz, et par K cette pression moléculaire.

Equation de van der Waals. — Introduisons dans l'équation des gaz, au lieu du volume occupé par la masse gazeuse, le volume corrigé en raison de l'espace occupé par les molécules elles-mêmes, et, au lieu de la pression exercée réellement par le gaz, celle qu'on

aurait sans l'attraction moléculaire ; cette équation prend la forme

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

C'est l'équation d'état de VAN DER WAALS, qui, ainsi que nous le verrons lorsque nous traiterons de la théorie cinétique des liquides, s'applique également à l'état liquide.

Cette formule, qui renferme trois constantes, exprime d'une façon remarquable la relation qui existe pour une masse donnée de gaz entre la pression, le volume et la température. Considérons le cas où un gaz est comprimé à température constante, l'expérience nous apprend d'abord que la loi de MARIOTTE s'applique lorsque le volume est assez grand ; en fait, pour les grandes valeurs de v les deux corrections deviennent infiniment petites. Passons ensuite à des pressions plus fortes : en général les gaz se compriment d'abord plus que la loi de MARIOTTE ne l'indique, ce qui s'explique par ce que lors de la compression, par suite de leur rapprochement, les molécules gazeuses s'attirent plus fortement, ce qui agit dans le sens de la pression extérieure. Enfin, pour de très fortes compressions, les gaz résistent à la diminution de volume beaucoup plus fortement que ne le veut la loi de MARIOTTE ; cela provient de ce que, en raison des faibles variations du volume, d'une part le terme $\frac{a}{v^2}$ ne s'accroît que relativement peu, et que, d'autre part, la correction du volume, qui diminue la compressibilité, commence à devenir considérable et doit avoir une importance d'autant plus grande que par l'effet de la compression v se rapproche davantage de b . La façon de se comporter trouvée par AMAGAT (p. 63) pour une série de gaz (azote, méthane, éthylène, acide carbonique) et selon laquelle le produit pv , au lieu d'être constant conformément à la loi de MARIOTTE, commence d'abord à diminuer pour augmenter ensuite très fortement, s'explique aussi très bien par la formule de VAN DER WAALS.

Le tableau suivant nous donne une idée de la concordance quantitative des valeurs de pv calculées par BAYNES (1) pour l'éthylène d'après la formule

$$\left(p + \frac{0,00786}{v^2}\right)(v - 0,0024) = 0,0037 (272,5 + t),$$

avec les valeurs directement observées par AMAGAT :

(1) VAN DER WAALS, l. c. 101.

p	1000 $p v$		p	1000 $p v$	
	observé	calculé		observé	calculé
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
72,86	416	387	233,58	807	805
84,16	399	392	282,21	941	940
94,53	413	413	329,14	1067	1067
110,47	454	456	398,71	1248	1254

La pression est exprimée en atmosphères ; les mesures se rapportent à $t = 20^\circ$.

Seul l'hydrogène (« gaz plus que parfait » de REGNAULT) présente à la température ordinaire (1) la particularité d'être, même dès le début de la compression, moins compressible que ne l'indique la loi de MARIOTTE ; ainsi pour $p = 2,21$ et $p_1 = 4,131$ m. de mercure, on a

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0,9986$$

Il suit de là que pour ce gaz l'influence de la correction de volume l'emporte déjà dans ce domaine sur celle de l'attraction moléculaire. Si l'on suppose à a une valeur négligeable, on déduit du nombre précédent $b = 0,00065$; suivant l'interprétation donnée par VAN DER WAALS de la correction du volume, les molécules de l'hydrogène à 0° et sous la pression de 1 m. de mercure n'occuperaient effectivement qu'une fraction du volume total égal à $\frac{0,00065}{4} = 0,00016$; nous devons donc en conclure que par l'emploi

des plus fortes pressions l'hydrogène ne peut être réduit à $\frac{1}{7000}$ de son volume mesuré à 0° sous 1 m. de mercure.

Faisons encore remarquer que la formule de VAN DER WAALS n'a de la valeur qu'autant que le gaz, par ses variations de volume, n'éprouve aucun changement dans son état moléculaire. Car la théorie suppose que les molécules persistent comme individus distincts et ne s'unissent pas en complexes plus volumineux, même au degré de condensation le plus élevé. Naturellement on ne peut pas *a priori* dire s'il en est ainsi dans un cas donné quelconque,

(1) WROBLEVSKY (Wiener Monatshefte, 9, 1067 [1888]) a montré qu'à très basse température le produit $p v$ commence aussi à diminuer pour l'hydrogène comme pour les autres gaz.

mais l'applicabilité de la formule rend cette supposition très vraisemblable. Les différences que présentent certains gaz avec la loi de MARIOTTE sont dues à la polymérisation des molécules par augmentation de la pression ou à la dissociation par abaissement de la pression, différences qui du reste peuvent fréquemment s'élever à un tout autre ordre de grandeur et dont l'équation d'état de VAN DER WAALS ne peut naturellement rendre compte ; les lois de la dissociation, que nous étudierons dans le troisième et le quatrième livres nous en fourniront l'explication.

Considérons la relation entre la pression et la température à volume constant ; l'application de l'équation d'état aux deux températures T_1 et T_2 donne

$$\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT_1,$$

$$\left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT_2,$$

d'où, par soustraction

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{v - b}.$$

Comme le second membre de cette équation ne renferme aucune grandeur variable avec la température, on voit que l'accroissement de pression, même pour les gaz fortement comprimés, est proportionnel à la variation de la température, et en réalité la pression croît plus vite que chez un gaz idéal, c'est-à-dire qu'elle augmente de plus de $\frac{1}{T}$ par degré, puisque le second membre, au lieu d'être $\frac{R}{v}$ comme pour le gaz idéal, est $\frac{R}{v - b}$. C'est ce que confirme l'expérience, qui montre aussi que a et b ne varient pas sensiblement avec la température. Naturellement on suppose ici encore que la variation de la température n'entraîne aucun changement de l'état moléculaire.

Déjà dans la troisième édition de ce livre nous avons indiqué que l'équation de VAN DER WAALS permet d'effectuer la réduction au cas d'un gaz idéal et peut être utilisée pour le calcul exact de la constante R (voir aussi LEDUC, C. R. **124**, 285, 1897). C'est ce qui a été fait depuis par GUYE et FRIEDERICH (Arch. sciences phys. nat. **9**, 503, 1900) de la façon suivante. Pour $p = 1$ atm. et $T = 273$, l'équation de VAN DER WAALS devient

$$\left(1 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R \cdot 273,$$

v_0 désignant le volume d'un mol du gaz sous les conditions normales, tandis que l'équation des gaz

$$p_0 V_0 = RT$$

donne pour le volume V_0 d'un gaz idéal sous les conditions normales

$$V_0 = R \cdot 273.$$

Il vient ainsi

$$V_0 = v_0 \left(1 + \frac{a}{v_0^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v_0}\right),$$

ou, avec une exactitude suffisante,

$$V_0 = v_0 \left(1 - \frac{b}{v_0} + \frac{a}{v_0^2} \right).$$

De cette façon les auteurs précités ont trouvé pour V_0 22,41 et de même D. BERTHELOT (voir p. 49) avait obtenu la valeur déjà indiquée 22,412.

Théorie cinétique des liquides. — Les idées développées par VAN DER WAALS pour expliquer la façon dont se comportent les gaz sous fortes pressions nous conduisent à une conception très remarquable de l'état liquide. Les phénomènes critiques, qui démontrent la possibilité de passer d'une manière continue d'un état d'agrégation à l'autre (p. 75), nous inclinent à penser que l'état moléculaire n'est pas très différent dans les gaz et dans les liquides, et en fait les considérations suivantes nous conduisent au même résultat.

L'hypothèse établie d'abord pour les gaz parfaits, selon laquelle la force vive moyenne du mouvement de translation des molécules (par opposition à l'énergie cinétique des atomes contenus dans ces molécules) est indépendante de leur nature et proportionnelle à la température absolue, a pu ensuite être transportée aux gaz comprimés jusqu'à une densité quelconque ; nous allons maintenant examiner les conséquences qu'entraînerait la validité de cette hypothèse pour les liquides.

Elle nous donne immédiatement cette notion que les molécules liquides, en raison de la grande vitesse de leur mouvement moléculaire (p. 229) et de leur grand rapprochement causé par la condensation du gaz, ont des chocs d'une très grande fréquence et, par conséquent, doivent se trouver sous une très forte pression partielle. Mais de ce vif mouvement résulte la tendance des molécules individuelles à s'éloigner les unes des autres, tendance qu'on ne peut méconnaître dans la tension de vapeur et dans la propriété, qui en est la conséquence, que possèdent les liquides de remplir tout l'espace de leurs molécules à l'état de vapeur ; cette force expansive nous paraît cependant bien minime en comparaison de celle des gaz comprimés jusqu'à la densité des liquides. Mais immédiatement se pose cette question : comment se fait-il que les molécules liquides, malgré leur mouvement intense, ne se séparent pas violemment et avec explosion les unes des autres, en d'autres termes, comment cette énorme pression partielle se trouve-t-elle équilibrée ?

En réponse à cette question, nous pouvons admettre entre les molécules des forces attractives, dont l'introduction nous a déjà

paru nécessaire pour expliquer la façon de se comporter des gaz sous de fortes pressions ; nous avons vu (p. 239) que la force attractive s'équilibre pour les molécules qui sont à l'intérieur et n'agit que sur celles qui se trouvent au voisinage de la surface en donnant une résultante perpendiculaire à celle-ci et dirigée vers l'intérieur. Cette résultante a, en effet, une action précisément opposée à la force expansive due au mouvement thermique des molécules et peut lui faire équilibre. Ainsi donc une molécule qui vient de l'intérieur vers la surface libre est en général ramenée en arrière par l'attraction moléculaire et reste au système liquide, seules les molécules qui par hasard se rapprochent de la surface libre avec une très grande vitesse sont en état de sortir du domaine des forces moléculaires, c'est-à-dire de se vaporiser. Un espace libre au-dessus d'un liquide se remplira toujours de molécules de vapeurs, mais nous savons que la tension de celles-ci ne dépasse pas une certaine valeur maxima. Car inversement, les molécules à l'état gazeux, dès qu'elles s'approchent trop de la surface liquide, sont souvent reprises par le liquide, en vertu de l'attraction moléculaire, de sorte qu'il y a un échange continu entre les portions liquide et gazeuse du système. La pression des molécules gazeuses ne pourra évidemment s'élever que jusqu'à ce que le nombre des molécules qui pendant l'unité de temps viennent rencontrer une portion déterminée de la surface liquide et y sont retenues, soit devenu aussi grand que celui des molécules qui venant de l'intérieur traversent la surface et arrivent dans l'espace gazeux, et l'on voit facilement que cette pression maxima est indépendante du rapport des volumes du liquide et de la vapeur et que toujours elle correspond à la tension maxima du liquide (CLAUSIUS, 1857).

Du liquide ne se vaporisent que les molécules douées d'une énergie cinétique supérieure à la valeur moyenne, parce que celles-là seules sont capables de vaincre l'attraction moléculaire ; donc l'énergie cinétique moyenne des molécules liquides doit diminuer par la vaporisation, c'est-à-dire que la vaporisation doit se faire avec absorption de chaleur, ce qui est conforme à l'expérience.

Les phénomènes qui résultent de la tension superficielle des liquides (p. 66) peuvent aussi se ramener à l'attraction moléculaire. Pour amener une molécule de l'intérieur d'un liquide à sa surface libre, il faut dépenser un travail à l'encontre des forces attractives ; il résulte de là que pour la formation d'une surface libre il faut une dépense de travail et que les liquides doivent tendre à réduire leur surface libre au minimum.

La voie à suivre pour tirer des considérations précédentes des résultats quantitatifs s'indique d'elle-même. La formule de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

s'applique aussi bien à un gaz homogène unitaire qu'à un liquide homogène unitaire ; a rend compte, dans les deux cas, de l'attraction moléculaire ; b correspond à la correction qu'il faut apporter au volume total du liquide par suite de la diminution de l'espace libre par la présence des molécules. Comme les constantes a et b sont déterminables d'après la façon de se comporter des gaz sous fortes pressions, la théorie nous conduit à ce résultat surprenant, que de l'allure d'un gaz on peut déduire quantitativement celle du liquide qui en résulte par compression.

Il peut être utile de vérifier sur un exemple particulier les exigences de la proposition précédente. De la compressibilité de l'acide carbonique gazeux, VAN DER WAALS calcule $a = 0,00874$ et $b = 0,0023$, en prenant comme unités la pression d'une atmosphère et le volume d'un gramme de gaz à 0° sous la pression atmosphérique. Au lieu d'un mol, nous n'avons que $\frac{1}{M}$ mol, de sorte que l'équation de VAN DER WAALS prend la forme

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right)(v - 0,0023) = \frac{R}{M} T.$$

Faisons dans cette formule $p = 1$ et $v = 1$, T devient égal à 273, et il en résulte pour $\frac{R}{M}$

$$273 \frac{R}{M} = (1 + 0,00874)(1 - 0,0023) = 1,00646,$$

et nous obtenons pour l'équation d'état de l'acide carbonique

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right)(v - 0,0023) = 1,00646 \frac{273 + t}{273},$$

t désignant la température à l'échelle centigrade. Cette formule exprime d'une façon excellente les observations de REGNAULT et d'ANDREWS sur la compression de l'acide carbonique gazeux, et nous allons maintenant examiner si elle représente bien la façon d'être de l'acide carbonique liquide.

Calculons dans ce but un certain nombre d'isothermes correspondant à différentes températures, en introduisant pour une

valeur donnée de t diverses valeurs de v dans la formule transformée

$$p = \frac{1,00646}{v - 0,0023} \cdot \frac{273 + t}{273} - \frac{0,00874}{v^2};$$

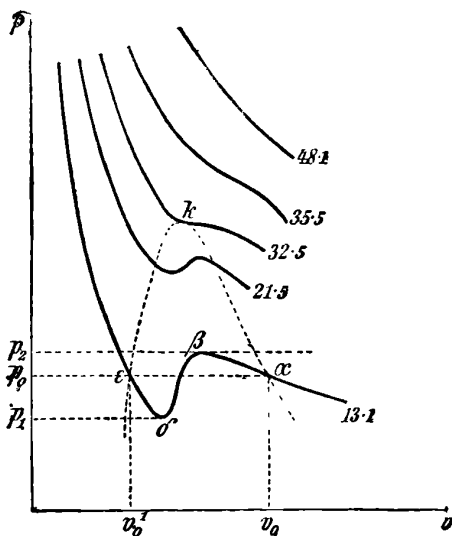
par exemple, pour $t = -1,8$, on trouve

v	p	v	p
0,1	9,37	0,008	38,8
0,05	17,47	0,005	20,9
0,015	39,9	0,004	42,0
0,01	42,6	0,003	457,0

Comme on le voit, p croît d'abord lorsque v diminue, atteint ensuite un maximum (pour $v = 0,01$ environ), pour diminuer après, puis remonter très rapidement.

Traçons, pour en avoir une vue d'ensemble, les isothermes ainsi calculées, en portant les volumes en abscisses et les pressions en ordonnées, nous obtenons le réseau de la fig. 18. Nous voyons d'abord qu'au dessus de $32^{\circ}5$ à chaque pression ne correspond plus qu'un seul volume et que celui-ci est déterminé sans ambi-

Fig. 18.



guité par la pression ; mais *au-dessous de cette température, dans un certain intervalle de pression* (bien marqué surtout pour l'isotherme correspondant à $13^{\circ}1$), à chaque température correspondent

trois volumes différents. A première vue ceci paraît être un non-sens ; nous savons bien que sous la pression maxima de la vapeur, mais sous cette pression seule, la même substance peut occuper deux volumes différents, selon qu'elle est à l'état de liquide homogène ou de gaz homogène ; mais que représente le troisième volume ? Le volume de la substance à l'état solide n'est pas en cause, puisque la formule de VAN DER WAALS ne s'y rapporte pas.

La chose devient intelligible dès que nous nous adressons à l'expérience. La façon de se comporter de l'acide carbonique à l'état gazeux et à l'état liquide a été parfaitement étudiée par ANDREWS aux températures pour lesquelles les isothermes ont été tracées. Considérons par exemple l'isotherme correspondant à $13^{\circ}, 1$; commençant par de faibles pressions et de grands volumes, ce savant a trouvé que l'acide carbonique se comprime jusqu'au volume v_0 et la pression p_0 suivant la marche régulière de la courbe, puisque a et b ont été déterminés de façon à rendre compte de la compressibilité du gaz (Nous avons vu p. 240 que les deux constantes peuvent être choisies d'après cette condition). Mais lorsque la pression devient supérieure à p_0 , elle n'est plus donnée par la courbe $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$, car il se produit une liquéfaction partielle ; p_0 est donc la tension de vapeur de l'acide carbonique à $13^{\circ}, 1$. La pression demeure constante jusqu'à ce que le volume soit tombé de la valeur v_0 correspondant à la vapeur saturée à la valeur v_0' correspondant au liquide, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute la substance soit condensée. Ensuite une nouvelle diminution de volume entraîne une augmentation considérable de pression, comme l'exige la grande valeur du coefficient de compressibilité des liquides. A partir de ϵ , Andrews retrouve en réalité la portion de courbe située au-dessus de ϵ ; au-delà de ϵ , les nombres de notre formule concordent de nouveau avec ceux de l'observation, et l'élévation plus rapide de cette branche de courbe par rapport à celle qui est en avant de α résulte de ce que l'acide carbonique est beaucoup moins compressible à l'état liquide qu'à l'état gazeux.

Notre formule ne tombe donc en défaut que sur la portion $\alpha\epsilon$ de la courbe ; au lieu d'aller du premier point au second par la ligne sinueuse $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$, l'expérience conduit la substance de l'état α à l'état ϵ par la droite de jonction $\alpha\epsilon$. Mais la formule ne doit pas s'appliquer ici, car de α à ϵ la substance n'est pas homogène, étant en partie gazeuse et en partie liquide ; la formule doit bien être applicable aux substances gazeuses comme aux substances liquides, mais il faut qu'elles soient homogènes. C'est le phénomène de la liquéfaction partielle qui supprime sa validité pour

un certain intervalle, et doit la supprimer. On peut maintenant se demander si la portion de courbe $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ peut être réalisée, si par conséquent le gaz et le liquide peuvent passer de l'un à l'autre d'une façon isotherme et continue. Le simple aspect de la courbe rend ceci plus qu'in vraisemblable ; sur la courbe $\beta\gamma\delta$, à un accroissement de pression correspondrait un accroissement de volume, et inversement une diminution de volume entraînerait une diminution de pression ; la substance serait ainsi dans un état instable dont la réalisation semble impossible. Mais les commencements des portions de courbes $\alpha\beta$ et $\epsilon\delta$ au moins sont réalisables ; ils correspondent manifestement aux vapeurs sursaturées et aux liquides surchauffés ; chez les premières la pression est effectivement plus grande que p_0 et le volume plus petit que v_0 , et il ne peut y avoir aucun doute que la façon d'être d'une vapeur sursaturée n'est que la continuation de sa façon d'être avant la saturation ; déjà ce fait que dans les vapeurs sursaturées la propagation du son n'indique aucune perturbation, prouve d'une manière irréfutable que la vapeur se comporte normalement pour des compressions au delà de la pression de saturation. D'autre part, la portion de courbe $\epsilon\delta$ exprime la propriété des liquides de pouvoir exister, d'une façon peu stable, il est vrai, sous une pression plus faible que leur tension de vapeur à la température à laquelle ils se trouvent, comme le montrent de nombreuses observations.

La considération des courbes de la fig. 18 nous apprend de plus que les trois volumes que l'acide carbonique peut occuper sous la tension maxima de sa vapeur à la température correspondante et qui, pour la température de $13^{\circ}1$ sont représentés par les points α , γ , ϵ , se rapprochent quand la température s'élève et finalement à $32^{\circ}5$ se confondent en un seul point k . Réunissons par une ligne tous les points des diverses isothermes analogues des points α et ϵ , qui représentent le commencement et la fin de la liquéfaction sous des pressions croissantes, nous obtenons la courbe ponctuée de la figure, dont le point le plus élevé, précisément le point k , est touché par l'isotherme correspondant à $32^{\circ}5$; ici la partie sinueuse $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ de la courbe se trouve concentrée en un seul point, et la signification physique en est que le volume spécifique du liquide et celui de la vapeur d'acide carbonique comprimée à la pression maxima sont devenus égaux ; ici, mais ici seulement, il est possible de transformer le gaz en liquide d'une façon continue et isothermique, et inversement ; le point k correspond donc au point critique de l'acide carbonique (p. 76).

Il résulte de là qu'à l'aide des constantes a et b de la formule de VAN DER WAALS nous pouvons calculer toutes les valeurs critiques ; dans ce but nous n'avons à tracer qu'un certain nombre d'isothermes, jusqu'à ce que nous arrivions au point k nettement caractérisé, point où la portion de courbe $\alpha \beta \gamma \delta \epsilon$ se resserre en un point d'inflexion. Mais nous arrivons plus simplement et plus rapidement au même résultat par la discussion analytique de la formule de VAN DER WAALS :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T,$$

qu'on peut mettre sous la forme :

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Cette équation est du troisième degré par rapport à v ; soient x_1, x_2, x_3 les trois racines ; on doit avoir

$$(v - x_1)(v - x_2)(v - x_3) = 0.$$

Les racines peuvent être toutes réelles, ou bien deux sont imaginaires ; naturellement il n'y a que les premières qui aient une signification physique. Comme le produit des trois valeurs $v - x$ doit donner une somme de termes réels, il peut y avoir deux racines imaginaires ou aucune, parce que ce n'est que par la multiplication de deux grandeurs imaginaires qu'on peut obtenir de nouveau une grandeur réelle. Ainsi, à une valeur de p , à température donnée, correspondent une ou trois valeurs de v ; c'est ce que nous voyons immédiatement par la fig. 18 ; pour $t > 32,5$, à toute valeur de p ne correspond qu'une seule valeur de v ; pour les valeurs de t plus petites, par exemple pour $t = 13,1$, c'est encore le cas en général, excepté dans l'intervalle de p_1 à p_2 , où il y a trois valeurs de v pour chaque valeur de p .

Le point critique cherché k est celui où les trois racines réelles deviennent égales. On doit donc avoir pour ce point $x_1 = x_2 = x_3 = \varphi_0$; φ_0 désignant le volume critique, π_0 la pression critique et \mathfrak{T}_0 la température critique, on a la relation

$$(v - \varphi_0)^3 = v^3 - \left[b + \frac{R\mathfrak{T}_0}{\pi_0}\right]v^2 + \frac{a}{\pi_0}v - \frac{ab}{\pi_0}.$$

Comme les coefficients des diverses puissances de v doivent être égaux dans les deux membres, nous avons les équations :

$$\varphi_0^3 = \frac{ab}{\pi_0}, \quad 3\varphi_0^2 = \frac{a}{\pi_0}, \quad 3\varphi_0 = b + \frac{R\mathfrak{T}_0}{\pi_0}.$$

d'où l'on tire

$$\varphi_0 = 3b; \pi_0 = \frac{a}{27b^2}; \vartheta_0 = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}.$$

Les constantes a et b déterminent donc d'une façon simple le volume critique φ_0 , la pression critique π_0 et la température critique ϑ_0 ; ainsi nous obtenons les coordonnées du point k , ainsi que la température de l'isotherme sur laquelle il se trouve.

Pour l'acide carbonique, on calcule, d'après les valeurs de a et de b données précédemment, pour la température critique $273^\circ + 32^\circ 5$, tandis que la valeur observée directement par ANDREWS est $273^\circ + 30^\circ 9$; la pression critique calculée est 61 atm. et celle observée par ANDREWS est 70 atm.; le volume critique calculé est 0,0069 et celui qu'a trouvé ANDREWS est 0,0066. Inversement, des données relatives à l'état critique, on peut calculer a et b , ce qui est important pour les applications pratiques (1). Ce fait que, d'après les écarts de la loi de MARIOTTE présentés par les gaz, on peut calculer les données critiques avec une telle approximation, et beaucoup d'autres, nous forcent à reconnaître l'admirable fécondité de la théorie de VAN DER WAALS.

Si d'après les données critiques on calcule la valeur de $\frac{b}{4}$, on trouve cette règle simple, qu'au point d'ébullition sous la pression atmosphérique et *pour les liquides les plus différents* (eau, éther, hydrogène sulfuré, benzène, chlorure d'éthyle, acétate d'éthyle, anhydride sulfureux) *le volume occupé par les molécules est la fraction 0,3 du volume total* (voir aussi Chap. V, Paragraphe, Volume moléculaire).

Enfin calculons encore la pression superficielle moléculaire K qui fait équilibre à la force expansive provenant du mouvement thermique des molécules et d'après p. 239 est égale à

$$K = \frac{a}{v^2}$$

A $21^\circ 5$, l'acide carbonique liquide occupe environ la fraction 0,003 du volume qu'il occuperait à l'état gazeux à 0° sous la pression atmosphérique, et l'on trouve que K s'élève à 970 atmosphère; ce nombre montre combien sont énormes les forces dont il s'agit ici. Jusqu'ici ces forces de pression ont échappé à toute autre détermination directe.

(1) On doit à GUYE et FRIEDRICH un résumé précieux des valeurs numériques calculées d'après la pression et la température critiques (Arch. sciences phys. nat. **2**, 505 [1900]; ref. dans Ztschr. physik. Chem. **37**, 380 [1901]).

L'équation d'état réduite. — La combinaison de l'équation générale'

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

avec les relations que nous venons de déduire entre les données critiques d'une substance et les constantes a et b , nous conduit à un résultat très simple. Portons dans l'équation d'état les valeurs de a et b exprimées en fonction des grandeurs critiques, d'après les équations de la p. 250

$$a = 3\pi_0\varphi_0^3, \quad b = \frac{\varphi_0}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{\pi_0\varphi_0}{\vartheta_0},$$

nous obtenons.

$$\left(p + \frac{3\pi_0\varphi_0^3}{v^2}\right)\left(v - \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8}{3} \pi_0\varphi_0 \frac{T}{\vartheta_0},$$

et, en divisant les deux membres par $\frac{\pi_0\varphi_0}{3}$,

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^3}{v^2}\right)\left(3 \frac{v}{\varphi_0} - 1\right) = 8 \frac{T}{\vartheta_0}.$$

Posons maintenant

$$\pi = \frac{p}{\pi_0}, \quad \varphi = \frac{v}{\varphi_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0},$$

c'est-à-dire évaluons la pression en fractions de la pression critique, le volume en fractions du volume critique, la température en fractions de la température critique, alors l'équation d'état prend pour toutes les substances la forme identique

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta.$$

Pour des valeurs déterminées de ϑ portons en abscisses les valeurs de φ et en ordonnées les valeurs correspondantes de π , nous obtenons un réseau d'isothermes qui est le même pour toutes les substances; ces isothermes sont semblables aux courbes de la fig. 18; si l'on fait, par exemple, $\vartheta = 1$, pour $\varphi = 1$, on a aussi $\pi = 1$, c'est-à-dire que cette isotherme passe par le point critique.

Le quotient de la pression par la pression critique est ce que nous appellerons avec VAN DER WAALS la *pression réduite*, et de même *volume réduit*, *température réduite* les quotients du volume par le volume critique et de la température par la température critique. Des pressions réduites égales, des volumes réduits égaux ou des températures réduites égales sont dits *correspondants*, et l'on dit de deux substances dont les pressions, les volumes et les tempé-

ratures se correspondent dans le sens que nous venons d'indiquer, qu'elles sont en des *états correspondants*.

Il n'est pas très facile de se faire une idée de ce qu'on pourrait appeler la témérité de cette équation, qui prétend exprimer la façon de se comporter de toutes les substances homogènes liquides ou gazeuses vis-à-vis des variations de la pression, de la température et du volume (naturellement avec exception des cas où ces variations ont pour conséquence une réaction chimique, par exemple une dissociation ou une polymérisation). Il sera donc nécessaire de montrer quelques applications de cette formule afin de la faire mieux comprendre et aussi d'en vérifier la valeur par l'expérience.

Application de la théorie des états correspondants. — Résolvons l'équation

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta$$

par rapport à φ , nous avons

$$\varphi = f(\pi, \vartheta),$$

où la fonction f est la même pour toute substance fluide ; la dilatation à pression constante π produite par l'élévation de la température de θ_1 à θ_2 est

$$\varphi_2 - \varphi_1 = f(\pi, \vartheta_2) - f(\pi, \vartheta_1).$$

Divisons les deux membres de cette équation par

$$\varphi_1 = f(\pi, \vartheta_1),$$

en observant que $\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$, nous obtenons

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi, \vartheta_2) - f(\pi, \vartheta_1)}{f(\pi, \vartheta_1)},$$

v_1 et v_2 désignant les volumes spécifiques du liquide en mesure ordinaire, et le quotient $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$ est par conséquent la dilatation par unité de volume éprouvée par la substance en raison de l'élévation de la température. Le second membre de l'équation est indépendant de la nature particulière de la substance ; il en est donc de même du premier membre, c'est-à-dire *la dilatation par unité de volume qu'éprouvent les liquides (ou les gaz) les plus différents quand on les chauffe d'une température correspondante à une autre, est la même pour tous, si on les maintient à une pression correspondante.*

Cette relation permet de calculer le volume spécifique d'un liquide quelconque à toutes les températures, si l'on connaît sa température critique et un volume spécifique à une seule température, en le comparant à un autre liquide qui a été bien étudié, le fluorobenzène, par exemple, dont les volumes spécifiques ont été déterminés jusqu'au point critique ($\vartheta_0 = 560^\circ$).

Ainsi le volume spécifique de l'éther éthylique à 10° (à partir de la glace fondante) est 1,3794 ; nous allons en calculer la valeur à $33^\circ 8$; pour cela nous avons

$$\vartheta_1 = \frac{273 + 10}{467,4} = 0,6055 \text{ et } \vartheta_2 = \frac{273 + 33,8}{467,4} = 0,6564,$$

les deux températures absolues exprimées en fraction de la température critique ($467,4$). Les volumes spécifiques du fluorobenzène aux deux températures ϑ_1 et ϑ_2 , c'est-à-dire à

$$T_1 = 560 \vartheta_1 = 339,1 \text{ et } T_2 = 560 \vartheta_2 = 367,6,$$

à l'échelle absolue, sont 1,0339 et 1,0741 (p. 258), et l'accroissement relatif du volume du fluorobenzène par suite de l'élévation de la température de $339,1$ à $367,6$ (échelle absolue) s'élève à

$$\frac{1,0741 - 1,0339}{1,0339} = 0,0389.$$

C'est l'accroissement de volume cherché pour l'éther ; son volume spécifique à $33^\circ 8$ est donc

$$1,3794 \times 1,0389 = 1,4331,$$

valeur très voisine de celle qu'on a trouvée par l'expérience.

Les volumes spécifiques que nous venons de considérer ont tous été pris sous la pression atmosphérique, mais en toute rigueur ils n'ont pas été mesurés sous la même pression réduite ou correspondante ; comme la pression critique du fluorobenzène est d'environ 20 0/0 plus grande que celle de l'éther, on devrait prendre pour base du calcul les volumes spécifiques de la première de ces substances mesurés sous la pression de 1,20 atmosphères, ce qui du reste, vu la faible compressibilité du fluorobenzène, est sans importance en pratique. En général on peut sans grande erreur, dans de tels calculs sur les volumes à l'état liquide, *considérer la pression atmosphérique comme une pression correspondante pour tous les liquides.*

D'une façon exactement semblable on peut déduire ce résultat que la diminution de volume, rapportée à l'unité de volume, qu'éprouvent les substances les plus diverses, liquides ou gazeuses, est la même quand, à une température correspondante main-

tenue constante, on élève la pression d'une valeur correspondante à une autre également correspondante. Le coefficient de compressibilité (diminution de volume éprouvée par 1 cmc. d'une substance par élévation de la pression extérieure de 1 atmosphère) est, par exemple, pour l'éther à 0° 0,00011 ; d'après la proposition précédente, il doit être pour tous les liquides à des températures correspondantes inversement proportionnel à la température critique. Pour le chloroforme, par exemple, on calcule d'après cela pour le coefficient de compressibilité $0,00011 \times \frac{36}{55} = 0,000072$ (55 atm. et 36 atm. sont respectivement les pressions critiques du chloroforme et de l'éther), et cette valeur se rapporte à la température du chloroforme correspondante de celle de l'éther à 0°, c'est-à-dire à 40° environ, car la température critique du chloroforme est à peu près celle de l'éther augmentée de $\frac{1}{7}$ de sa valeur. L'observation a fourni à cette température 0,000076.

Nous devons à Amagat (Compt. rend. **123**, 30, 83, 1896) une vérification extrêmement frappante de la loi des états correspondants. Si l'on trace les isothermes pour deux substances en prenant pour unités de pression et de volume les valeurs critiques, les deux réseaux de courbes doivent se disposer de façon que toutes les courbes soient les unes entre les autres comme si elles appartenaient toutes à la même substance, en d'autres termes, deux isothermes réduites, si voisines qu'elles soient, ne se rencontrent pas. Sans connaître les grandeurs critiques, on peut vérifier ce fait en traçant les isothermes ordinaires (non réduites) de deux substances, et l'on examine s'il est possible de changer pour l'une d'elles les unités de volume et de pression de telle sorte que ses courbes s'interposent entre celles de l'autre sans qu'il y ait intersection réciproque. AMAGAT réalise ce changement de l'échelle des ordonnées et des abscisses d'une manière très simple : il projette au moyen de lumière presque parallèle l'un des réseaux sur l'autre ; si l'on fait varier convenablement la grandeur de l'image et qu'en même temps on fasse tourner le dessin à projeter autour de deux axes coordonnés rectangulaires, il sera possible de faire coïncider l'image du réseau de l'une des substances avec le réseau de l'autre.

C. RAVEAU obtient la même vérification d'une manière très ingénieuse et encore plus simple (Journ. de phys. [3], **6**, 432, 1897) en portant en coordonnées, au lieu de la pression et du volume, les logarithmes de ces grandeurs ; alors on peut changer très simplement les unités de volume et de pression en ajoutant aux logarithmes des grandeurs constantes ; par conséquent les réseaux d'isothermes de deux substances ainsi tracés peuvent par un simple déplacement se superposer sans que deux courbes viennent à se couper. C'est ce que l'on vérifie en dessinant l'un des réseaux sur du papier transparent que l'on place ensuite convenablement sur l'autre réseau.

AMAGAT et RAVEAU ont l'un et l'autre trouvé pour une série de substances (C²H⁴, CO² (C²H⁵)²O, air) une superposition satisfaisante des réseaux d'isothermes, et par conséquent une confirmation remarquable de la théorie des états correspondants.

Pour vérifier plus amplement si la forme spéciale donnée par VAN DER WAALS à la fonction $f(\pi, \varphi, \mathcal{S}) = 0$ correspond bien à la réalité, RAVEAU dessine un réseau d'isothermes d'après l'équation de VAN DER WAALS, en prenant au lieu de p et v les logarithmes de ces grandeurs comme coordonnées. Il se trouve que ce réseau ne peut pas se superposer à celui de l'acide carbonique ou de l'acétylène sans que des courbes viennent à se couper, ce qui a lieu même pour des isothermes assez éloignées. On démontre ainsi, conformément à ce que nous avons déjà vu, que la forme spéciale de l'équation de VAN DER WAALS ne donne qu'une approximation ; en général, les divergences seront, comme il est à prévoir, d'autant plus grandes que v sera plus petit et que les termes correctifs b et $\frac{a}{v^2}$ prendront plus d'importance.

Le théorème des états correspondants est vrai d'ailleurs, comme MESLIN l'a remarqué (Compt. rend. **116**, 135, 1893), pour toute équation d'état qui, comme celle de VAN DER WAALS, renferme autant de constantes qu'il y a de grandeurs déterminantes de l'état, c'est-à-dire trois (pression, volume, température), et embrasse les phénomènes critiques. Il sera toujours possible, en effet, de la même façon que nous l'avons fait (p. 231) pour la forme spéciale donnée par VAN DER WAALS à l'équation d'état, de ramener la forme générale

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0$$

contenant les trois constantes a , b et R , à la forme

$$f(p, v, T, \pi_0, \varphi_0, \mathcal{S}) = 0.$$

Maintenant, comme cette équation doit être valable quelles que soient les unités choisies et que, d'autre part, il n'est pas possible sans nouvelles stipulations d'exprimer l'une des trois grandeurs d'état par une autre ou par une combinaison quelconque des deux autres, il en résulte que l'équation précédente peut être mise sous la forme

$$f\left(\frac{p}{\pi_0}, \frac{v}{\varphi_0}, \frac{T}{\mathcal{S}_0}\right) = 0;$$

en plus des trois grandeurs d'état réduites, cette équation ne peut contenir que des facteurs numériques indépendants de la substance. — Au sujet de quelques conditions auxquelles cette équation doit satisfaire, voir BRILLOUIN (Journ. de phys. [3], **2**, 113, 1893).

Existence simultanée du liquide et de la vapeur. — L'équation d'état ordinaire, aussi bien que l'équation réduite, ne doit, comme nous l'avons déjà dit, s'appliquer qu'à une substance homogène, soit liquide, soit gazeuse ; sa validité cesse par une vaporisation ou une condensation partielles du fluide considéré, et par conséquent l'équation d'état ne nous dit plus rien lorsque la substance devient inhomogène par vaporisation ou condensation, c'est-à-dire que les grandeurs comme la tension de vapeur saturée, la température d'ébullition et le volume de la vapeur saturée sont en dehors du domaine de son applicabilité.

En effet, considérons une isotherme quelconque, par exemple celle qui dans la figure 18 p. 246 correspond à 13°1 et a été cons-

truite d'après la formule de VAN DER WAALS; c'est en vain que nous cherchons un point nettement marqué qui nous indique le commencement de la liquéfaction; nous savons seulement, d'après ce que nous avons vu, qu'à la tension de vapeur p_0 doivent correspondre trois points (α , γ , ϵ) de la courbe. Mais on peut par la thermodynamique déduire une proposition simple sur la position de la droite $\alpha\epsilon$. Nous pouvons évidemment amener la substance de l'état caractérisé par le point α à celui qui est caractérisé par le point ϵ par deux voies isothermiques et réversibles; l'une est la droite $\alpha\epsilon$, l'autre est la ligne sinueuse $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$. Les travaux à dépenser doivent (p. 23) être les mêmes dans les deux cas, ou bien, comme ces travaux sont donnés par l'expression $\int p dv$, le rectangle limité par les quatre droites αv_0 , $v_0 v_0'$, $v_0' \epsilon$, $\epsilon \alpha$, doit être égal à la figure limitée par les trois premières droites et par la courbe sinueuse $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$. *Cela exige que la droite $\alpha\epsilon$ ait une position telle que la portion de surface limitée par elle et la courbe $\alpha\beta\gamma$ soit égale à celle qui est limitée par cette même droite et par la courbe $\gamma\delta\epsilon$* (MAXWELL, 1875; CLAUSIUS, 1880). Il est vrai que nous ne pouvons pas considérer cette démonstration comme imposant une certitude absolue, pour cette raison que la réalisation du cycle est impossible; néanmoins le raisonnement rend la proposition très vraisemblable. Remarquons encore que nous introduisons ici un élément (purement thermodynamique) étranger dans une théorie purement cinétique par son origine.

L'égalité des deux portions de surface $\alpha\beta\gamma$ et $\gamma\delta\epsilon$ nous fournit une nouvelle relation indépendante de la substance

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0,$$

dans laquelle π est la pression de vapeur réduite, ϑ la température d'ébullition réduite, φ_1 et φ_2 les volumes réduits du liquide et de la vapeur saturée. Cette équation, comme celle qui a été établie p. 251, exprime une loi physique d'une grande généralité, puisqu'elle exige que la nature de la fonction $F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2)$ soit la même pour toutes les substances.

Bien que nous n'ayons pas à faire usage de la nature spéciale de cette fonction, nous allons, à cause de sa généralité, l'établir brièvement; l'égalité des deux portions de surface considérées exige que

$$\int_{v_0'}^{v_0} p dv = p(v_0 - v_0'),$$

ou bien, en posant, conformément à l'équation d'état,

$$p_1 = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

et en intégrant,

$$RT \operatorname{Lg} \frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p (v_0 - v_0').$$

Divisons les deux membres par $\pi_0 \varphi_0$, remplaçons R , a et b par les valeurs critiques et introduisons les quantités réduites, pressions, volumes et températures, l'expression précédente devient

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_0 \varphi_1} \right) (\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{8}{3} \mathfrak{S} \operatorname{Lg} \frac{3 \varphi_2 - 1}{3 \varphi_1 - 1},$$

équation où

$$\pi = \frac{p_0}{\pi_0}, \varphi_1 = \frac{v_0'}{\varphi_0}, \varphi_2 = \frac{v_0}{\varphi_0}, \mathfrak{S} = \frac{T}{\mathfrak{S}_0}$$

représentent les grandeurs réduites et par lesquelles est expliquée la nature de la fonction générale en question.

En plus de la relation

$$F(\pi, \mathfrak{S}, \varphi_1, \varphi_2) = 0, \tag{1}$$

l'équation d'état générale (p. 251) appliquée à la vapeur saturée, puis au liquide en équilibre avec celle-ci, fournit deux nouvelles relations :

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1^2} \right) (3 \varphi_1 - 1) = 8 \mathfrak{S}, \tag{2}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_2^2} \right) (3 \varphi_2 - 1) = 8 \mathfrak{S}. \tag{3}$$

De ces équations (1), (2) et (3) on peut tirer les trois équations :

$$\varphi_1 = f_1(\mathfrak{S}), \varphi_2 = f_2(\mathfrak{S}), \pi = f_3(\mathfrak{S}),$$

dans lesquelles les trois fonctions $f_1(\mathfrak{S})$, $f_2(\mathfrak{S})$, $f_3(\mathfrak{S})$ sont indépendantes de la nature de la substance.

En exprimant la température en fraction de la température critique, les volumes spécifiques de la vapeur saturée se trouvent être une même fonction de la température, si nous exprimons aussi les volumes en fraction du volume critique; la même chose a lieu pour les volumes des liquides et pour les pressions de vapeurs.

Nous pouvons encore exprimer cette proposition sous la forme suivante : à des températures d'ébullition réduites égales, les quotients du volume spécifique de la vapeur saturée par le volume critique, du volume spécifique du liquide par le volume critique et de la pression de vapeur par la pression critique, sont les mêmes pour toutes les substances.

D'après cette proposition les volumes spécifiques réduits des différentes substances doivent aussi être les mêmes, pour la

vapeur et pour le liquide, *si on les compare entre elles sous des pressions qui soient des fractions égales de leurs pressions critiques.*

Vérification par Young. — Ces propositions ont été soumises par YOUNG (1) à une vérification approfondie ; malheureusement notre cadre ne nous permet pas de présenter ici toutes les valeurs numériques que contient ce travail, qui peut être considéré comme un modèle de recherche expérimentale et mathématique d'un problème qui mérite d'autant plus l'attention, qu'il est d'une importance générale et fondamentale comme le sont peu de questions de la physique et de la chimie.

Fluorobenzène.

Poids moléculaire $M = 95,8$.

T	p	Mv ₀	Mv ₀ '	Dens. de vapeur observée
				Dens. de vapeur calculée
272,27	20	—	91,47	—
289,3	50	—	93,20	—
303,9	100	—	94,92	—
320,25	200	—	96,80	—
338,75	400	—	99,05	—
358,1	760	—	101,59	—
367,3	1.000	22.000	102,90	1,037
382,0	1.500	15.000	105,10	1,056
393,25	2.000	11.400	107,00	1,073
410,4	3.000	7.680	110,03	1,107
423,8	4.000	5.785	112,64	1,138
434,85	5.000	4.634	114,98	1,166
444,25	6.000	3.857	117,06	1,193
452,8	7.000	3.298	119,14	1,217
460,4	8.000	2.871	121,19	1,247
473,6	10.000	2.265	125,04	1,300
484,95	12.000	1.862	128,80	1,349
499,7	15.000	1.447	134,64	1,431
519,7	20.000	1.009	145,08	1,600
536,0	25.000	733	158,40	1,818
544,5	28.000	601	169,35	2,011
550,0	30.000	516	179,40	2,206
555,0	32.060	440	193,0	2,450
559,55	33.912	270,4	270,4	3,79

La voie suivie par YOUNG consistait à comparer les volumes spécifiques à l'état liquide et à l'état de vapeurs saturées, ainsi que les tensions de vapeurs, de diverses substances aux valeurs ana-

(1) Phil. Mag. **33**, 153 (1892).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

logues fournies pour des états correspondants par une matière choisie comme substance normale. Le fluorobenzène, spécialement bien étudié, se recommandait tout particulièrement; nous avons reproduit les données qui le concernent (p. 258), parce qu'elles fournissent un excellent point de départ pour d'autres recherches.

Dans le tableau qui précède, la pression de vapeur p est donnée en millimètres, les volumes moléculaires de la vapeur saturée Mv_0 et du liquide Mv'_0 sont évalués en centimètres cubes. Les quantités critiques des substances étudiées, déterminées soit par YOUNG seul, soit par YOUNG en collaboration avec RAMSAY (1), sont contenues dans le tableau suivant :

Grandeurs critiques

Substances	Formules	Poids moléc.	ϱ_c	π_c	φ_c
Fluorobenzène	C^6H^5F	95,8	559,55	33.912	2,822
Chlorobenzène	C^6H^5Cl	112,2	633	33.912	2,731
Bromobenzène	C^6H^5Br	156,6	670	33.912	2,059
Iodobenzène	C^6H^5I	203,4	721	33.912	1,713
Benzène	C^6H^6	77,84	561,5	36.395	3,293
Tétrachlorure de carbone	CCl^4	153,45	556,15	34.180	1,799
Chlorure d'étain	$SnCl^4$	259,3	591,7	28.080	1,347
Ether	$(C^2H^5)^2O$	73,84	467,4	27.060	3,801
Alcool méthylique	CH^3OH	31,93	513,0	59.760	3,697
Alcool éthylique	C^2H^5OH	45,90	516,1	47.850	3,636
Alcool propylique	C^3H^7OH	59,87	536,7	38.120	3,634
Acide acétique	CH^3COOH	59,86	594,6	43.400	2,846

Les volumes critiques n'ont pas été observés directement, mais ils ont été extrapolés d'après la règle de CAILLETET et MATHIAS (2), selon laquelle la moyenne arithmétique entre la densité de la vapeur saturée et celle du liquide décroît linéairement avec la température; en extrapolant cette valeur moyenne pour la température critique, on obtient la densité critique.

Le tableau de la p. 263 contient un extrait des résultats numériques de YOUNG. Les trois premières colonnes horizontales contiennent la comparaison de la substance indiquée avec le fluorobenzène *aux températures correspondantes*, qui sont inscrites sous ϱ , tandis que sous T sont inscrites *les températures absolues* du fluoroben-

(1) Phil. Mag. [5], 34, 505 (1892).

(2) Compt. rend. 102, 1202 (1886).

zène ; la première colonne contient le volume moléculaire de la vapeur saturée de la substance divisé par celui du fluorobenzène ; la seconde, le volume moléculaire de la substance liquide divisé par celui du fluorobenzène ; la troisième, la tension de vapeur de la substance, toujours divisée par celle du fluorobenzène. La quatrième colonne contient les températures d'ébullition de la substance sous la pression réduite π , divisée par celle du fluorobenzène qui se rapporte à la même pression réduite, tandis que sous ρ sont indiquées les tensions de vapeur réelles du fluorobenzène.

Par exemple, le volume moléculaire de la vapeur d'alcool saturée à la température absolue $T = 338,75$ est 45.700 cmc. ; la température réduite est donc

$$\vartheta = \frac{338,75}{516,1} = 0,656,$$

516,1 désignant la température critique de l'alcool. La température correspondante du fluorobenzène est

$$T = 559,55 \vartheta = 367^{\circ},3 ;$$

dans le tableau p. 263, on lit pour le volume moléculaire de la vapeur de fluorobenzène saturée à cette température le nombre 22000, et le quotient est ainsi

$$\frac{45\ 700}{22\ 000} = 2,076,$$

nombre que nous trouvons effectivement inscrit dans la première file de la première colonne, sous C^2H^5OH , comme se rapportant à $\vartheta = 0,656$.

De l'examen du tableau p. 235, il ressort que, pour ce qui concerne d'abord la comparaison *aux températures correspondantes*, les exigences de la théorie sont bien satisfaites pour les trois dérivés halogénés du benzène, ainsi que le montre la constance des séries verticales, mais que pour le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chlorure d'étain et l'éther, les nombres inscrits dans une même série verticale de chaque colonne ne sont pas constants, comme ils devraient l'être, qu'on y trouve des augmentations ou des diminutions régulières, et que pour l'acide acétique et les trois alcools les écarts sont encore plus grands ; ce n'est que pour les volumes moléculaires à l'état liquide que les exigences de la théorie sont remplies d'une façon satisfaisante. La comparaison des températures d'ébullition sous *des pressions correspondantes* nous fournit encore, en exceptant les trois dernières substances, un excellent résultat. On

d'ébullition sous des pressions correspondantes les quotients varient moins que dans la comparaison des tensions de vapeur aux températures correspondantes, c'est ce qui s'explique facilement, car les pressions diminuent environ dans le rapport de 16000 : 1, lorsque la température réduite s'abaisse de 1 à 0,5 environ ; c'est pourquoi les inexactitudes de la théorie doivent se montrer bien plus nettement lorsqu'on forme les quotients des pressions que ceux des températures.

Des équations p. 250 on déduit pour le volume critique φ_0 l'expression

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \frac{R\varrho_0}{\pi_0} ;$$

si la loi des gaz était valable jusqu'au point critique, l'expression de φ_0 devrait être

$$\frac{R\varrho_0}{\pi_0} ;$$

nous trouvons donc que pour chaque substance la véritable den-

Substances	Grandeurs réduites		
	ρ	φ_1	φ_2
Formiate de méthyle	0,7348	0,4007	29,4
Formiate d'éthyle	0,7385	0,4004	29,6
Acétate de méthyle	0,7445	0,3992	30,2
Formiate de propyle	0,7430	0,4010	29,4
Acétate d'éthyle	0,7504	0,4006	30,3
Propionate de méthyle	0,7485	0,4006	29,6
Acétate de propyle	0,7541	0,3994	29,75
Propionate d'éthyle	0,7540	0,3996	30,05
Butyrate de méthyle	0,7522	0,4005	29,5
Isobutyrate de méthyle	0,7502	0,4021	29,2
Alcool méthylique	0,7734	0,3949	34,2
Alcool éthylique	0,7794	0,4047	32,1
Alcool propylique	0,7736	0,4028	31,1
Acide acétique	0,7624	0,4106	25,5
Ether éthylique	0,7371	0,4044	28,2
Fluorobenzène	0,7334	0,4067	28,4
Chlorobenzène	0,7345	0,4046	28,65
Bromobenzène	0,7343	0,4041	28,4
Iodobenzène	0,7337	0,4042	28,45
Benzène	0,7282	0,4053	28,2
Tétrachlorure de carbone	0,7251	0,4072	27,4
Chlorure d'étain	0,7537	0,4021	28,1

sité critique de la vapeur est les $\frac{8}{3}$ de la densité théorique (c'est-à-dire calculée d'après la règle d'AVOGADRO).

Cette proposition se trouve vérifiée en ce que YOUNG (1) a trouvé effectivement (abstraction faite des alcools et de l'acide acétique) que, conformément aux volumes critiques indiqués p. 259, la densité de vapeur critique des substances étudiées, est un multiple par le même nombre de la densité théorique ; elle n'est pas $\frac{8}{3}$ ($= 2,67$), mais 3,7 à 3,8 fois la valeur théorique. *En général, le rapport de la densité de vapeur observée à la densité de vapeur calculée est assez exactement le même sous des pressions correspondantes (moins exactement à des températures correspondantes)* ; pour le fluoro-benzène les quotients sont calculés p. 258.

Dans un travail étendu et détaillé YOUNG et THOMAS (Trans. Chem. Soc. 1893, p. 4191) ont étudié la façon de se comporter d'une série d'éthers sels. Dans le tableau suivant (p. 261), on a réuni les températures et les volumes réduits pour ces substances ainsi que pour celles qui avaient été précédemment étudiées et appartenaient à la pression réduite 0,08846.

Dans chaque groupe le théorème des états correspondants est très bien vérifié pour les volumes liquides φ , et assez bien pour les températures ϑ et les volumes de vapeur φ_s . — La comparaison des grandeurs d'état réduites de l'isopentane avec celles du benzène a donné des résultats qui sont dans le sens du théorème des états correspondants (YOUNG, Proc. Phys. Soc. London, 1894-95, p. 602).

La forme spéciale de l'équation d'état donnée p. 257 pour la coexistence du liquide et de la vapeur n'est pas du tout d'accord avec les observations (voir RIECKE, Gott. Nachr. 1894, n° 2, et aussi KIRSTINE MEYER, Ztschr. physik. Chem., 32, 1, 1900), autre preuve que la forme spéciale de l'équation d'état de VAN DER WAALS pour la matière fortement comprimée se vérifie d'une façon qualitative mais non quantitative.

Volume au zéro absolu. — L'équation de VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

nous donne pour le volume au zéro absolu

$$v_0 = b = \frac{\varphi_0}{3}.$$

Selon GULDBERG (2), la valeur de v_0 peut s'obtenir en extrapolant le volume, soit pour le zéro absolu à pression constante, soit à température constante pour une pression infiniment grande.

(1) Phil. Mag. [5], 34, 507, (1892).

(2) Ztschr. physik. Chem., 32, 116 (1910).

T C_6H_6F	ρ	C_6H_6F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J	C_6H_6	CCl_4	$SnCl_4$	$(C_2H_5)_2O$	CH_3OH	C_4H_9OH	C_3H_7OH	CH_3COOH	Température correspondante		Pression correspondante	
														Volume moléculaire de la vapeur	Tension du liquide de la vapeur		Température d'ébullition
367,3	0,656	1,000	1,118	1,174	1,272	0,842	0,828	1,336	1,101	1,244	2,076	2,678	0,894			1,1278	
410,4	0,733	»	1,150	1,201	1,293	0,885	0,895	1,316	1,083	0,945	1,414	1,714	0,818			1,1151	
460,4	0,822	»	1,143	1,189	—	0,923	0,938	1,300	1,054	0,729	1,028	1,216	0,745			1,1045	
519,7	0,928	»	—	—	—	0,926	0,977	1,262	1,030	0,572	0,763	0,943	0,681			1,0905	
559,55	1,000	»	—	—	—	0,940	—	—	—	—	—	—	0,631			1,0718	
272,25	0,486	1,000	1,1247	1,1802	1,2761	0,9457	—	1,2657	1,0297	—	—	—	0,6215			1,0626	
358,1	0,639	»	1,1238	1,1805	1,2782	0,9487	1,0273	1,2744	1,0279	0,436	0,5971	0,7748	0,6198			0,9592	
410,4	0,733	»	1,1236	1,1793	1,2777	0,9489	1,0280	1,2775	1,0302	0,408	0,5861	0,7661	0,6191			0,9477	
460,4	0,822	»	1,1249	1,1824	—	0,9481	1,0287	1,2797	1,0302	0,407	0,5859	0,7711	0,6204			0,9360	
519,7	0,928	»	—	—	—	0,9499	1,0281	1,2913	1,0357	—	—	—	0,6310			0,9223	
559,55	1,000	»	—	—	—	0,9400	—	—	—	—	—	—	—			0,9092	
272,25	0,486	1,000	0,998	0,987	0,985	1,338	1,460	0,706	—	—	—	—	0,476			0,708	
358,1	0,639	»	1,005	0,998	0,998	1,200	1,206	0,778	0,740	0,678	0,409	0,323	0,708			0,785	
410,4	0,733	»	0,993	0,988	0,997	1,144	1,117	0,805	0,761	0,966	0,681	0,573	0,859			1,008	
460,4	0,822	»	1,000	1,007	—	1,114	1,066	0,821	0,785	1,239	0,962	0,810	1,008			1,190	
519,7	0,928	»	1,007	—	—	1,088	1,029	0,828	0,804	1,583	1,253	1,028	1,190			1,280	
559,55	1,000	»	—	—	—	1,073	1,008	0,828	0,798	1,762	1,411	1,124	1,280			—	
C_6H_6F	π																
20	0,006	1,000	1,1315	1,1985	1,2902	0,9890	0,9699	1,0679	—	1,0127	1,0494	1,0997	1,1278			1,0997	
760	0,023	»	1,1307	1,1980	1,2889	0,9932	0,9774	1,0633	0,8411	0,9859	1,0061	1,0432	1,1151			1,0432	
3.000	0,0885	»	1,1321	1,1988	1,1830	0,9993	0,9826	1,0607	0,8394	0,9667	0,9801	1,0117	1,1045			1,0117	
8.000	0,2360	»	1,1315	1,1965	—	0,9957	0,9864	1,0585	0,8370	0,9485	0,9577	0,9994	1,0905			0,9994	
20.000	0,5900	»	1,1300	—	—	1,0015	0,9910	1,0574	0,8373	0,9260	0,9347	0,9690	1,0718			0,9690	
33.912	1,0000	»	—	—	—	1,0035	0,9939	1,0575	0,8353	0,9168	0,9223	0,9592	1,0626			0,9592	

D. BERTHELOT calcule la même grandeur à l'aide de la règle du diamètre rectiligne de CAILLETET et MATHIAS (p. 259) en prolongeant simplement cette ligne jusqu'au zéro absolu ; comme ici la densité de la vapeur saturée devient infiniment petite, celle du liquide devient deux fois aussi grande que la densité moyenne trouvée par l'extrapolation précédente.

Dans le tableau suivant sont donnés les produits par les p ids moléculaires des volumes spécifiques de quelques substances au point critique et au zéro absolu.

Substances	$M\varphi_0$	Mv_0	Rapport
Oxygène	49,2	20,8	2,37
Azote.	70	25,0	2,80
Acide carbonique	96	25,5	3,77
Ether éthylique.	280	71,7	3,91
Benzène	256	70,6	3,63
Tétrachlorure de carbone	276	72,2	3,82
Acétate de propyle.	345	86,2	4,00

Le volume critique n'est donc pas partout le triple du volume au zéro absolu ; cependant le rapport ne s'éloigne pas beaucoup de la valeur théorique 3 et prend pour beaucoup de substances une valeur voisine de 4 (1).

La courbe de la tension de vapeur. — Le problème du calcul de la courbe de la tension de vapeur, déjà effleuré p. 71 recevrait une solution très simple si le théorème des états correspondants s'appliquait ; il serait alors possible de construire la courbe sans rien plus que la connaissance des données critiques, en s'aidant de la courbe de tension de vapeur d'une substance normale.

Si sur un système de coordonnées on porte les températures réduites en abscisses et les tensions de vapeur réduites en ordonnées, il devrait, dans le sens de l'équation

$$\pi = f_s(\vartheta) \quad (1)$$

p. 257, en résulter une courbe identique ; les calculs de la p. 260 nous ont déjà appris qu'il n'en est pas ainsi.

Nous obtenons une image très simple des relations qu'on doit trouver en portant en abscisses $\frac{\vartheta_0}{T} - 1$, au lieu de $\vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$, et en ordonnées $\log \frac{\pi_0}{p}$, au lieu de $\pi = \frac{p}{\pi_0}$; alors on obtient des courbes

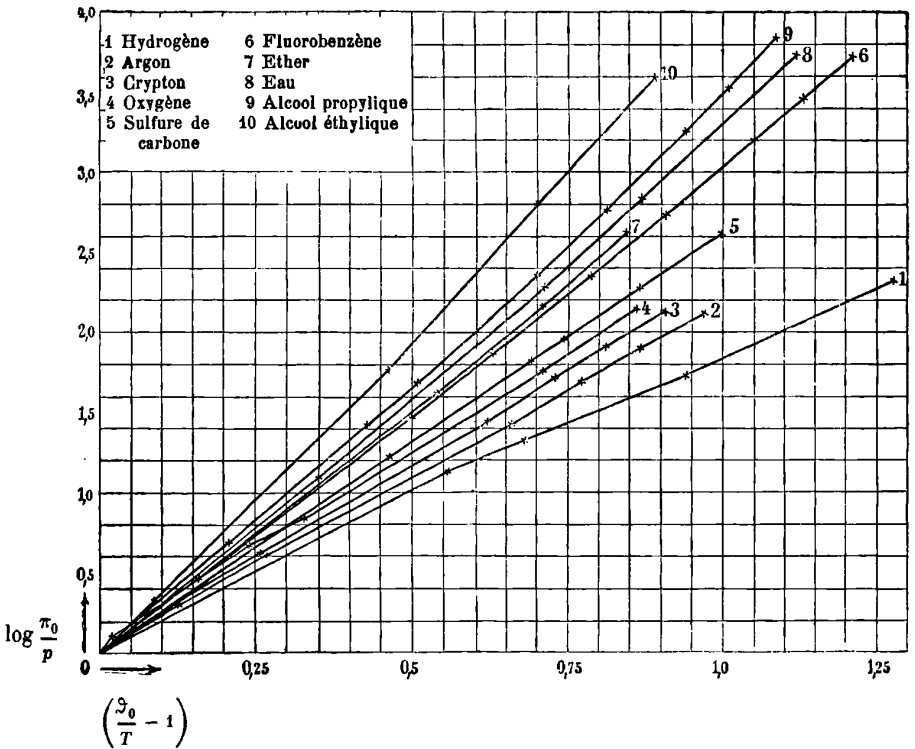
(1) Comp. VAN'T HOFF, Leçons de Chimie phys., III, p. 21 (trad. française).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui sont presque des lignes droites, comme l'avait déjà remarqué VAN DER WAALS (1), ou, en d'autres termes, on a

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{S_0}{T} - 1 \right), \quad (2)$$

où a est constant entre certaines limites. Mais tandis que VAN DER WAALS était d'avis que toutes les substances qui se comportent normalement dans le sens de l'équation (1) ont une même valeur pour a , cette opinion ne peut plus se maintenir en présence des nombreux résultats d'observation que l'on possède.

Fig. 19.



Comme le montrent, en effet, les courbes de la fig. 10 (2), ces lignes ont pour les diverses substances des directions très différentes ; laissons d'abord de côté les courbes 8 et 10, parce que les substances qu'elles indiquent (l'eau et l'alcool) sont probablement fortement polymérisées à l'état liquide, nous reconnaissons immédiatement que les courbes sont d'autant plus fortement inclinées

(1) Kontinuität, etc., p. 147.

(2) Les nombres pour H², A, Kr, O² sont dus à M. W. TRAVERS, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, Braunschweig, 1905.

vers l'axe des abscisses que le poids moléculaire est plus élevé et qu'il y a plus d'atomes dans la molécule. Dans le sens de cette règle le crypton et l'argon eux-mêmes diffèrent notablement, de sorte que le théorème des états correspondants ne s'applique pas même aux éléments monoatomiques.

Les substances qui, comme l'eau et l'alcool, ont à l'état liquide des molécules associées donnent des courbes relativement plus inclinées, mais également voisines de la ligne droite.

Nous reconnaissons donc maintenant (1) que la vérification de YOUNG (p. 258) pour le théorème des états correspondants s'est montrée en quelque sorte beaucoup trop favorable, parce qu'elle s'est bornée à des substances de poids moléculaires pas très différents et qui contenaient un trop grand nombre d'atomes dans la molécule; s'il avait pris pour ses recherches comparatives des éléments monoatomiques ou au moins H², O², N², etc., on aurait perçu immédiatement une autre image des relations existantes.

On peut exprimer ainsi le résultat précédent : Le théorème des états correspondants se vérifie au moins à peu près lorsqu'on compare des substances dont les températures critiques ne sont pas trop différentes, mais il tombe totalement en défaut lorsque ces températures diffèrent fortement.

Il est possible que dans ce cas une série d'autres régularités tombent aussi en défaut (p. 263 et 264).

J'ai essayé d'attaquer de la façon suivante (Gött. Nachr. 1906, fasc. 1) la question du calcul des courbes de tension de vapeur. Pour le fluorobenzène, on a, avec une approximation suffisante jusqu'à des pressions d'environ 20 atmosphères,

$$p_0(v_0 - v'_0) = RT \left(1 - \frac{p}{\pi_0} \right),$$

équation où p , v_0 et v'_0 désignent la tension de vapeur, le volume moléculaire de la vapeur saturée et du liquide. Comme le théorème des états correspondants se vérifie assez bien pour les relations volumétriques sous des pressions correspondantes, l'équation précédente est générale. L'équation de CLAUSIUS-CLAPÉRON (p. 69).

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v_0 - v'_0),$$

où λ désigne la chaleur moléculaire de vaporisation, devient par conséquent,

$$\lambda = RT^2 \frac{d \lg p}{dT} \left(1 - \frac{p}{\pi_0} \right),$$

Pour λ je trouve la formule empirique

(1) Voir NERNST, Gött. Nachr. 1906, fascicule I.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right),$$

où ϵ est une constante spécifique, et par suite

$$\lambda_0 + 3,5 T - \epsilon T^2 = RT^2 \frac{d \text{Lg } p}{dT};$$

en intégrant

$$\text{Lg } p = \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \text{Lg } T - \frac{\epsilon}{R} T + \text{const.}$$

Chaleur contenue dans les gaz comprimés et dans les liquides.

— Nous allons maintenant nous occuper de répondre dans le sens de la théorie cinétique de VAN DER WAALS à certaines questions concernant la quantité de chaleur que contiennent *les gaz et les liquides*. Faisons tout d'abord abstraction du travail produit à l'encontre de la pression extérieure, dont l'équivalent calorifique peut dans tous les cas être déterminé avec certitude et précision ; chez les gaz comme chez les liquides, la chaleur communiquée va, d'une part, élever la force vive des molécules et, d'autre part, par suite de la dilatation thermique qui écarte les molécules les unes des autres, la chaleur va produire un travail à l'encontre des forces moléculaires. Comme ces dernières augmentent beaucoup avec la condensation, elles doivent être beaucoup plus grandes pour les liquides que pour les gaz, chez lesquels elles deviennent même insensibles pour une assez grande raréfaction, et ainsi s'explique ce phénomène tout à fait général, que la chaleur spécifique d'un liquide est toujours plus grande que celle de sa vapeur (p. 68). Si pendant l'échauffement on maintenait un liquide à volume constant, sa chaleur spécifique (en admettant que la théorie de VAN DER WAALS soit rigoureusement applicable) serait égale à celle de la vapeur, celle-ci étant également prise à volume constant. La même conclusion est valable pour les gaz comprimés : MALLARD et LE CHATELIER ont en effet trouvé (p. 52) que, même à des pressions de 6000 à 7000 atmosphères, la chaleur spécifique à volume constant est indépendante du volume.

Le résultat suivant témoigne aussi en faveur de cette conclusion. De l'équation établie p. 64.

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

il résulte que pour $\frac{\partial C_v}{\partial v} = 0$, on a

$$p = AT + B,$$

en désignant par A et B deux constantes d'intégration. RAMSAY et

YOUNG (1) ont en effet trouvé que la pression d'une substance gazeuse ou liquide maintenue à *volume constant* varie linéairement avec la température, ou, en d'autres termes, que les *isochores* (courbes qui indiquent comment varie la pression lorsque le volume reste constant) sont des lignes droites. D'ailleurs on peut aussi tirer ce dernier résultat directement de l'équation d'état en l'écrivant sous la forme

$$p = \frac{R}{v-b} T - \frac{a}{v^2};$$

donc

$$A = \frac{R}{v-b}, \text{ et } B = -\frac{a}{v^2}.$$

Comme nous l'avons vu p. 56, le travail dépensé dans la compression d'un gaz idéal apparaît sous forme de chaleur; pour une compression plus forte, cette loi, de même que toutes les autres lois des gaz devient inexacte, et une question intéressante serait de savoir comment dans la théorie de VAN DER WAALS ces écarts peuvent s'expliquer.

La réponse est simple : lors du rapprochement des molécules par la compression, leur attraction réciproque produit un certain travail qui apparaît sous forme de chaleur et fait qu'ainsi il est développé par la compression une quantité de chaleur plus grande que celle qui correspond au travail dépensé. La mesure de ces forces d'attraction est la pression moléculaire

$$K = \frac{a}{v^2};$$

la chaleur développée par suite de ces forces dans la compression du volume v , au volume v_1 est donc

$$\int_{v_1}^{v_2} K dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right).$$

La théorie nous fournit aussi des indications sur la *chaleur de vaporisation*; d'abord on voit immédiatement qu'*au point critique cette chaleur doit tomber à zéro*, puisqu'alors toute différence entre le liquide et sa vapeur saturée disparaît. Cette proposition a trouvé une confirmation expérimentale dans les expériences effectuées par MATHIAS (2) sur l'acide carbonique et l'oxyde azoteux; c'est

(1) Ztschr. physik. Chem. **1**, 433 (1887); **3**, 49, 63 (1889).

(2) Ann. chim. phys. [6], **21**, 69 (1890).

aussi ce qui résulte nécessairement de la formule de CLAUSIUS,

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v_0 - v'_0),$$

qui au point critique, puisque $v_0 = v'_0$, donne $\lambda = 0$.

On peut encore aller plus loin et avec BAKKER (1) (1888) calculer la chaleur de vaporisation d'après les forces moléculaires. Si un gaz se condense sans apport d'un travail extérieur, les forces moléculaires produisent le travail calculé ci-dessus, qui doit apparaître sous forme de chaleur; calculons ce dernier pour un mol (p. 68); il vient

$$\lambda - p (v_0 - v'_0) = a \left(\frac{1}{v'_0} - \frac{1}{v_0} \right), \quad (1)$$

où v'_0 représente le volume du mol à l'état liquide et v_0 le volume à l'état gazeux. Comparons avec l'équation déduite p. 257.

$$RT \operatorname{Lg} \frac{v_0 - b}{v'_0 - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v'_0} = p (v_0 - v'_0) \quad (2)$$

il vient

$$\lambda = RT \operatorname{Lg} \frac{v_0 - b}{v'_0 - b}. \quad (3)$$

Des grandeurs critiques on calcule facilement d'après p. 251,

$$a = \frac{27 R^2 \alpha_0^2}{64 \pi_0}$$

s'il s'agit de la chaleur de vaporisation, v_0 est très grand par rapport à v'_0 et par suite $\frac{1}{v'_0}$ est très grand par rapport à v_0 , et de (1) nous trouvons pour la chaleur moléculaire :

$$\lambda = \frac{27 R^2 \alpha_0^2}{64 \pi_0 v'_0} + RT.$$

Pour le benzène :

$\alpha_0 = 561^\circ$, $\pi = 48$ atm., $v'_0 = 0,096$ litres; $T = 273 + 80$; faisons $R = 0,0821$ et nous obtenons λ en litres-atmosphère (p. 37); multiplions par 24,19 pour la réduction en calories, nous obtenons $\lambda = 5400$ au lieu de 7200 cal. Cette exigence de la théorie n'est donc qu'une approximation grossière; malgré cela il n'est pas sans intérêt de pouvoir, au moyen des grandeurs critiques, calculer la chaleur de vaporisation d'une manière si simple et si approchée, et de constater que la formule (1), d'accord avec l'expérience, indique une diminution progressive jusqu'au point critique, où elle-même donne une valeur nulle.

(1) Voir BAKKER, Ztschr. physik. Chem. **18**, 319 (1895).

De même on trouve pour

l'éther.	$\lambda = 4600$	au lieu de	6640	au point d'éb.
le tétrachlorure de carbone.	$\lambda = 5250$	»	7100	»
le tétrachlorure de zinc.	$\lambda = 6270$	»	7900	»
l'alcool éthylique	$\lambda = 5640$	»	10500	à 0°
l'acétate d'éthyle	$\lambda = 5500$	»	9000	»

Dans tous les cas l'expérience donne des valeurs plus élevées que celles qu'exige la théorie.

L'équation (3) obtenue par combinaison de l'équation (4), obtenue par voie purement cinétique, avec l'équation (2), obtenue par voie thermodynamique, peut aussi être établie directement d'une façon cinétique, ainsi que KAMMERLINGH ONNES l'a montré (Verh. d. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1881; Arch. Néerl. 30, 104, 1879; voir aussi W. VOIGT, Gött. Nachr. 1897, fasc. 3). Ce problème, qui est manifestement en relation étroite avec la base cinétique du second principe de la chaleur, a été traité d'une manière approfondie par BOLZMANN, Gas-theorie, II, p. 167.

Si l'on considère les molécules comme des points matériels et par suite la variation d'énergie interne liée à la condensation de la vapeur, comme l'équivalent du travail produit par l'attraction moléculaire, on devra avoir

$$\int_{v_1}^{v_2} K dv = \int_{r_1}^{r_2} \frac{A}{r^n} dr = \frac{A}{n-1} \left(\frac{1}{r_1^{n-1}} - \frac{1}{r_2^{n-1}} \right);$$

r_1 et r_2 sont les distances moyennes des molécules à l'état liquide et à l'état gazeux, et leur attraction réciproque est supposée en raison inverse de la n° puissance de la distance. Maintenant, comme le volume spécifique est proportionnel à la troisième puissance de cette distance moyenne, la validité de l'équation (4) exigerait $n - 1 = 3$ et, par suite, $n = 4$, et comme l'a développé J. W. MELLOR (Phil. Mag. [6] 3, 423, 1902), ceci serait d'accord avec la loi adoptée de SUTHERLAND.

Si l'on suppose, avec J. E. MILLS (Journ. chim. phys. 6, 209, 1902, et 8, 383 et 593, 1904) que la force, comme dans la gravitation ordinaire, est inversement proportionnelle au carré de la distance, on trouve facilement

$$\int_{v_1}^{v_2} K dv = \lambda - p(v_0 - v_0') = A \left(\frac{1}{\sqrt[3]{v_0'}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_0}} \right).$$

L'auteur trouve, en effet, que dans de larges limites de température le facteur A est constant pour une substance donnée, en supposant que celle-ci se comporte normalement, c'est-à-dire qu'elle ne se polymérise pas comme, par exemple, l'eau ou l'alcool à l'état liquide. Mais il n'est pas douteux que l'équation précédente, de même que l'équation (1) déduite plus haut, ne soit qu'une première approximation.

Effet Joule-Thomson. — Joule et Thomson (1854), au moyen d'un dispositif expérimental original, ont rendu mesurables les phénomènes thermiques qui se produisent dans la dilatation des gaz ordinaires, qu'ils forçaient par pression à passer dans un tube dans lequel se trouvait un tampon d'ouate ou d'une matière analogue. L'air passe si lentement par les pores étroits du tampon

que la force vive du courant gazeux est négligeable. Supposons le gaz entrant dans le tampon à la température absolue T , à la pression p_1 et sous le volume moléculaire v_1 , et partant avec les valeurs correspondantes T_2 , p_2 et v_2 ; alors il a été fourni au gaz, sous forme de travail extérieur, l'énergie

$$p_1 v_1 - p_2 v_2.$$

Pour déterminer les changements d'énergie interne qui accompagnent le phénomène, imaginons que le gaz sorte d'abord à la température T_1 et sous le volume v_2 , auquel cas le travail intérieur produit sera $\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$, et qu'alors seulement la température s'abaisse de T_1 à T_2 , en dégageant la quantité de chaleur $C_v (T_1 - T_2)$; le bilan de l'énergie donne

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} - C_v (T_1 - T_2). \quad (1)$$

Ecrivons l'équation de VAN DER WAALS sous la forme

$$p \left(1 + \frac{a}{v^2 p} \right) v \left(1 - \frac{b}{v} \right) = RT,$$

et observons que pour un gaz voisin de l'état gazeux idéal $\frac{a}{v^2 p}$ et $\frac{b}{v}$ sont petits vis-à-vis de 1, et que dans ces expressions, comme il s'agit de deux termes correctifs très petits, on peut introduire sans erreur sensible la simple équation des gaz; il vient alors

$$p v = \frac{RT}{\left(1 + \frac{a p}{(RT)^2} \right) \left(1 - \frac{b p}{RT} \right)},$$

ou, d'après les règles du calcul avec de petites grandeurs,

$$p v = RT \left[1 + p \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) \right]. \quad (2)$$

Portons cette valeur dans (1) et remarquant que $T_1 - T_2$ est très petit vis-à-vis de T_1 , nous trouvons

$$C_v (T_1 - T_2) = R (T_2 - T_1) + \left(\frac{2a}{RT_1} - b \right) (p_1 - p_2),$$

ou enfin, en introduisant la relation

$$C_p = C_v + R$$

(qui toutefois n'est qu'approximative pour un gaz non idéal), nous avons

$$C_p (T_1 - T_2) = \left(\frac{2a}{RT_1} - b \right) (p_1 - p_2).$$

Cette équation, comme VAN DER WAALS l'avait déjà montré, concorde bien avec les mesures de JOULE et THOMSON.

En règle générale

$$\frac{2a}{RT_1} > b,$$

de sorte qu'il doit se produire un refroidissement ; seul l'hydrogène se comporte d'une façon inverse (voir aussi p. 241) et JOULE et THOMSON ont observé un échauffement, mais au-dessous de -80° , l'inégalité précédente est vraie pour l'hydrogène.

C'est l'effet Joule-Thomson qui est le principe de la machine de LINDE pour la liquéfaction de l'air (1895). Dans cette machine, le gaz déjà refroidi et comprimé vers 200 atmosphères se détend sans production de travail et se refroidit de nouveau ; marchant en sens inverse du gaz qui arrive, il refroidit celui-ci, qui se détend à son tour ; ainsi la température s'abaisse de plus en plus jusqu'à ce que le point d'ébullition de l'air sous la pression de la détente soit atteint. D'après la remarque faite précédemment, l'hydrogène ne pourrait se liquéfier dans une telle machine, puisque le gaz s'échaufferait d'une façon continue par le phénomène de la détente. Ce n'est que lorsque le gaz est refroidi au-dessous de -80° que la liquéfaction peut se faire, comme l'ont montré DEWAR, RAMSAY, OLSZEWSKI, et autres.

Critique des résultats. — Il est prouvé par les valeurs numériques qui ont été reproduites plus haut que les propositions de VAN DER WAALS ne résistent pas à un examen expérimental rigoureux, mais que, tout en rendant bien compte au point de vue qualitatif de la façon dont se comportent les substances liquides ou gazeuses, elles donnent des résultats qui présentent avec ceux de l'expérience des différences numériques assez considérables.

On peut se demander si ces écarts sont tels qu'on doive abandonner toute la théorie, ou bien s'il serait possible, par une modification ou un développement de la théorie, d'expliquer les écarts observés. La réponse ne peut être douteuse : les succès de la théorie sont si évidents, le domaine qu'elle a la prétention de régir est si vaste, qu'il serait de la plus haute utilité d'étudier avec soin les divergences de ses résultats et de ceux de l'expérience et de chercher dans quel sens il conviendrait de l'étendre ou de la transformer. La recherche des modifications à apporter aux lois des gaz pour les mettre d'accord avec les faits a conduit VAN DER WAALS à ses plus admirables découvertes ; les efforts pour donner aux lois de VAN DER WAALS une plus grande exactitude ne seraient-ils pas de même couronnés de succès aussi surprenants et inattendus ?

Les résultats fournis jusqu'ici par la vérification de la théorie de VAN DER WAALS peuvent être précisés de la façon suivante : l'équation

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

n'est exacte que pour les gaz qui ne sont pas trop comprimés ; elle tombe déjà en défaut au voisinage du point critique. Le théorème des états correspondants, qui n'est nullement lié à la forme spéciale de l'équation d'état que nous avons admise, s'applique pour ce qui concerne les relations des volumes entre des limites assez éloignées ; il permet en particulier de déterminer avec exactitude le volume des liquides, ainsi que leur dilatation thermique et leur compressibilité ; mais il ne convient plus pour le calcul numérique de la coexistence du liquide et de la vapeur (pression et volume de la vapeur saturée). L'hypothèse que les aberrations sont dues à la polymérisation du liquide est, d'après les remarques faites p. 266, peu vraisemblable. Peut-être serait-il possible de caractériser la façon de se comporter d'une substance par l'introduction (en plus des valeurs critiques) d'une seule constante spécifique ; c'est au moins ce qu'il faudrait d'abord vérifier, dès lors que le théorème des états correspondants (possibilité de déterminer la façon de se comporter d'une substance simplement d'après les données critiques) se montre insuffisant ; voir à ce sujet le travail cité p. 262 de KIRSTINE MEYER, dans lequel deux nouvelles constantes spécifiques sont introduites. On doit à J.-P. KUENEN (« Die Zustands-gleichung », Braunschweig, 1907) une monographie remarquable sur ces deux questions.

Théorie cinétique de l'état solide. — Les essais pour pénétrer la constitution des corps solides par des considérations moléculaires théoriques en sont encore aux débuts. L'hypothèse selon laquelle l'énergie cinétique du mouvement de translation serait proportionnelle à la température absolue et indépendante de la nature de la molécule s'introduira peut-être aussi pour les solides, comme elle l'a fait pour les gaz et les liquides ; seulement il est probable que le mouvement thermique des molécules des corps solides consiste en une oscillation autour d'une position d'équilibre déterminée, à laquelle les maintiennent les forces de cohésion, et que chaque molécule en particulier ne peut pas, comme chez les gaz et les liquides, changer continuellement de position. De cette façon, les particularités de l'état solide deviennent, en effet, intelligibles.

D'après cela, la chaleur fournie à un solide peut agir de la manière suivante : 1° elle augmente la force vive des molécules et celle des atomes dans les molécules ; 2° par suite de 1° elle doit changer l'énergie potentielle réciproque des molécules ; 3° elle produit un travail à l'encontre des forces de cohésion ; 4° elle produit un travail contre la pression extérieure.

Cette dernière action, dans l'échauffement sous la pression ordinaire, peut toujours être négligée, vu la faible dilatation des solides ; la quantité d'énergie correspondant à 3° est aussi très petite,

comme le montre le calcul d'après l'équation (7) p. 64 (1). Pour les corps monoatomiques, on peut montrer que sous certaines conditions les quantités d'énergie correspondant à 1° et 2° sont de même grandeur. Considérons, en effet, le cas où les atomes tournent en cercles autour de leurs positions d'équilibre, et supposons que la force qui ramène les atomes à la position d'équilibre est proportionnelle à la distance à celle-ci, alors l'égalité de la force centrifuge et de l'attraction nous donne

$$\frac{m}{r} u^2 = Ar$$

(m masse, u vitesse, r rayon du cercle, A facteur de proportionnalité de l'action de la force). Si l'atome supposé en repos revenait à sa position d'équilibre, il y arriverait avec une force vive

$$\frac{m}{2} u_1^2 = A \int_0^r r \, dr = A \frac{r^2}{2};$$

de cette équation résulte immédiatement

$$\frac{m}{2} u^2 = \frac{m}{2} u_1^2,$$

c'est-à-dire que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont égales entre elles. Comme (p. 232) l'énergie cinétique d'un atome est $\frac{3}{2} R = 2,98$, on obtient pour la chaleur atomique d'un corps solide monoatomique

$$C_v = 2,98 \times 2 = 5,96.$$

D'après BOLTZMANN (2) cette relation serait valable en général pour des mouvements quelconques des atomes autour de leurs positions d'équilibre, et ainsi nous arrivons non seulement à cette proposition que la chaleur atomique des corps solides est constante, mais encore nous obtenons une valeur numérique très voisine de celle que donne la loi de DULONG et PETIT. Mais aussi longtemps qu'on ne peut rendre compte quantitativement des écarts si nombreux et si élevés (p. 194) de la règle précédente, on pourra douter de la valeur des considérations sur lesquelles elle est basée.

En présence de la diminution rapide de la chaleur spécifique aux très basses températures, il me semble improbable qu'on puisse conserver cette proposition, que les molécules possèdent à l'état solide la même énergie cinétique qu'à l'état gazeux.

(1) Voir pour cela GRÜNEISEN, *Ann. d. Phys.* [4], **26**, 393 (1908).

(2) *Wiener Sitzungsber.* **63**, 2^e div., p. 731 (1871).

Si l'on poursuit la conception exposée ci-dessus et si l'on invoque le secours de quelques hypothèses spéciales sur le genre des forces agissant entre les atomes, on aboutit avec MIE (1) et avec GRÜNEISEN (2) à quelques conclusions intéressantes qui peuvent être vérifiées par l'expérience et, dans les cas qui ont pu être abordés jusqu'ici, conduisent à une certaine concordance. Comme exemples mentionnons les propositions suivantes (3) : 1. Le produit du coefficient de tension et du volume atomique des corps monoatomiques est une fonction linéaire de la chaleur atomique. 2. Le coefficient de tension des corps solides et liquides monoatomiques est un multiple déterminé du nombre d'atomes contenus dans l'unité de volume. 3. Tous les corps monoatomiques solides et liquides éprouvent la même élévation de température pour une même compression adiabatique.

Enfin il convient encore de citer la proposition empirique que LEMMEL (4) ajoute à la règle de DULONG et PETIT : Les chaleurs atomiques sont presque constantes aux températures correspondantes, en appelant températures correspondantes des fractions égales de la température de fusion des corps considérés (mesurée à l'échelle absolue). Par exemple, on trouve pour les chaleurs atomiques des valeurs voisines de 9 aux environs du point de fusion.

Le phénomène de la cristallisation apparaît particulièrement remarquable au point de vue moléculaire théorique. Nous pouvons nous figurer que pour la formation d'un cristal (par exemple dans un liquide en surfusion ou dans une solution sursaturée) un nombre de molécules qui est assez considérable doivent se rencontrer en un point et y former une constellation capable de donner un cristal ; il est extrêmement probable que même le plus petit individu cristallin capable d'une existence séparée est formé d'un très grand nombre de molécules. Nous voyons donc que la probabilité de la formation de cristaux peut devenir très faible, et l'expérience nous apprend que conformément à cela il faut quelquefois longtemps, même dans les liquides en surfusion, avant d'obtenir la cristallisation, et que les précipités cristallins consistent en un nombre toujours extrêmement faible de centres de cristallisation (Kristallisationsflitterchen) relativement au nombre des molécules cristallisantes.

(1) Ann. de Phys. [4], **11**, 637 (1903).

(2) Ann. de Phys. [4], **26**, 393 (1908).

(3) GRÜNEISEN, l. c.

(4) Ann. de Phys. [4], **16**, 551 (1905).

Cette circonstance que dans des liquides ou dans des solutions en apparence parfaitement homogènes la formation de cristaux peut avoir lieu en des points isolés, est encore une preuve très frappante de l'utilité de la théorie moléculaire cinétique, qui seule nous permet de comprendre que, par suite de constellations particulières des mouvements moléculaires, il se produise, même dans des liquides en apparence homogènes, certaines diversités en des endroits très distants les uns des autres, relativement aux dimensions moléculaires.

D'après TAMMANN (*Ztschr. physik. Chem.* **25**, 441, 1898) le nombre des points d'où part la cristallisation dans un liquide en surfusion, même dans les conditions les plus favorables, ne dépasserait guère 4.000 par minute et par millimètre cube. Par sous-refroidissement croissant, leur nombre augmente d'abord (ce qu'on nomme le « nombre des noyaux », Kernzahl), pour diminuer ensuite et tomber pratiquement à zéro pour un refroidissement considérable (voir aussi p. 409).

L'explication par la théorie moléculaire de ce fait surprenant me paraît être la suivante: Plus fort est le sous-refroidissement, plus petit est le volume à partir duquel l'individu cristallin est capable d'existence et plus grande devient la probabilité d'un assemblage de mouvements moléculaires appropriés à sa formation. D'autre part, la vivacité du mouvement moléculaire décroît en même temps que la température s'abaisse, ce qui rend plus difficile la réalisation de la constellation nécessaire à la formation d'un cristal, et au zéro absolu, cette formation devient impossible. L'action simultanée des deux facteurs produit évidemment le résultat observé par TAMMANN. — Voir aussi à ce sujet KÜSTER, *Ztschr. anorg. Chem.*, **33**, 363 (1903).

Théorie cinétique des mélanges. — Jusqu'ici dans nos considérations moléculaires théoriques, nous avons presque toujours eu en vue une substance chimique unitaire, c'est-à-dire une substance formée de molécules de même espèce. Maintenant la question qui se pose est de savoir comment ces considérations doivent être modifiées lorsqu'il s'agit d'un mélange. Ici deux cas sont à distinguer: les molécules d'espèces différentes du mélange peuvent réagir chimiquement, ou bien rester indifférentes les unes vis-à-vis des autres. Dans le premier cas, il est à remarquer que l'état d'équilibre qui s'établit dans le mélange varie en général avec la pression, le volume et la température; par exemple, un tel mélange est l'acide acétique, qui est formé en partie de molécules doubles et en partie de molécules normales, dont le rapport varie avec les conditions extérieures. Dans la théorie de l'affinité nous occuperons de ces mélanges avec quelques détails; en conséquence, les remarques suivantes ne se rapporteront qu'aux mélanges formés de molécules chimiquement indifférentes.

Il est évident qu'à un tel mélange, liquide ou gazeux on peut appliquer l'équation d'état de VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

En effet, cette équation s'applique aussi bien à l'air atmosphérique fortement comprimé qu'à un gaz unitaire ; seules les valeurs des constantes a et b sont un peu différentes de celles qui se rapportent à une substance pure, et elles varient avec la proportion des composants du mélange.

VAN DER WAALS (Ztschr. physik. Chem. **5**, 134, 1890) donne pour la détermination des constantes a_x et b_x d'un mélange formé de $1 - x$ mols de l'un et de x mols de l'autre composant les équations

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 (1 - x)^2 + 2a_{1,2}x (1 - x) + a_2x^2, \\ b_x &= b_1 (1 - x)^2 + 2b_{1,2}x (1 - x) + b_2x^2, \end{aligned}$$

a_1 et b_1 sont les constantes pour la première substance, a_2 et b_2 pour la seconde substance ; $a_{1,2}$ est la constante d'attraction entre les deux, et $b_{1,2}$ est la constante du volume pour le mélange. Pour $b_{1,2}$ on a l'équation

$$\sqrt[3]{b_{1,2}} = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \right\}$$

D'après cela les propriétés des mélanges se calculeraient de celles des composants à l'aide d'une nouvelle constante, la constante d'attraction.

La question de la coexistence des phases liquide et gazeuse ne peut se traiter pour les mélanges comme pour les substances unitaires, parce qu'en général la composition du liquide et celle de la vapeur sont différentes. Nous avons déjà vu, p. 256, que même pour les substances unitaires cette question n'a jamais pu jusqu'ici être traitée d'une façon purement cinétique ; à plus forte raison doit-il en être ainsi pour les mélanges, aussi le travail que nous avons cité de VAN DER WAALS, malgré son titre « Théorie moléculaire d'un corps formé de deux substances différentes », est-il une véritable étude thermodynamique dont la discussion n'appartient pas à ce chapitre. Disons seulement qu'à côté de la recherche de la coexistence du liquide et de la vapeur surgit la question de la coexistence de divers liquides composés (solutions réciproquement saturées) (1).

Théorie cinétique des solutions. — Dans le dernier chapitre du livre I, nous avons vu ce fait d'expérience que les lois des gaz sont

(1) Voir les nouveaux travaux de J. P. KUENEN, en particulier Ztschr. f. physik. Chem. **24**, 667 (1897) ; **41**, 43 (1903) et aussi la seconde partie de « Continuité » de VAN DER WAALS ; Leipzig, 1900.

applicables à une substance dissoute et qu'il existe une grande analogie entre la matière à l'état de gaz et à l'état de solution diluée. Il est naturel d'étendre cette analogie à l'état moléculaire même, et l'idée qui se présente, c'est que la pression osmotique d'une solution est, comme la pression d'un gaz, de nature cinétique, qu'elle est la conséquence du choc des molécules de la substance dissoute contre la paroi semi-perméable. Des essais (d'un caractère provisoire) ont été tentés par BOLTZMANN (1), RIECKE (2) et LORENTZ (3), pour déduire les lois des solutions étendues du simple jeu des forces et des mouvements moléculaires, sans le secours de la thermodynamique.

Chacun de ces chercheurs admettait que *la force vive du mouvement de translation des molécules dissoutes est la même que celle des molécules d'un gaz à la même température que la solution*. Cette hypothèse est d'autant plus plausible qu'elle a déjà été appliquée avec succès aux liquides par la théorie de VAN DER WAALS. Dans le calcul de la pression osmotique, il faut, selon BOLTZMANN, en plus des actions réciproques entre la paroi et les molécules choquantes et rebondissantes, tenir compte des actions réciproques entre les molécules dissoutes et celles du dissolvant ; mais quant à savoir comment le faire, c'est un problème difficile, dont l'avenir seul pourra donner une solution satisfaisante. En admettant, d'une part, que la distance des centres de deux molécules salines voisines est très grande vis-à-vis de celle de deux centres de molécules du liquide et, d'autre part, que l'espace qui se trouve modifié par la présence du corps dissous est très petit vis-à-vis du volume total du liquide, BOLTZMANN arrive à ce résultat final, que *la pression osmotique exercée par une substance dissoute sur une paroi semi-perméable est égale à la pression gazeuse correspondante*. LORENTZ suppose que la substance dissoute éprouve de la part du dissolvant une attraction qui est égale et opposée à la force qui agirait sur la quantité de liquide déplacée, et RIECKE part de cette idée que le nombre des chocs qui ont lieu entre les molécules de la substance dissoute est insignifiant par rapport au nombre des chocs des molécules du dissolvant entre elle ; les deux auteurs en déduisent la même conclusion.

BOLTZMANN et RIECKE montrent qu'on arrive de cette façon, pour la diffusion des substances dissoutes et particulièrement des élec-

(1) Ztschr. physik. Chem. **6**, 474 (1890) ; **7**, 88 (1891).

(2) Ibid., **6**, 564.

(3) Ibid., **7**, 36.

trolytes, aux mêmes résultats que ceux que j'ai obtenus (voir p. 177) indépendamment des conceptions cinétiques. RIECKE essaye même de déduire de la vitesse de diffusion des substances le *parcours moyen* de leurs molécules, pour lequel il trouve l'expression

$$L = \frac{3 D}{8,64 \times 10^4 u},$$

où D représente le coefficient de diffusion (p. 174) et *u* ce que l'on a appelé (p. 233) la vitesse moyenne des molécules. De cette façon, on trouve pour les libres parcours des molécules les valeurs suivantes, à la température de 8 à 10°.

Substance	D	Chemin moyen
Urée	0,81	0,68 × 10 ⁻⁸ mm
Hydrate de chloral	0,55	0,94 × 10 »
Mannite	0,38	0,68 × 10 »
Sucre de canne	0,31	0,77 × 10 »

Les parcours moyens ainsi calculés sont excessivement petits par rapport aux dimensions des molécules, ce qui n'est pas sans soulever quelques doutes (voir Chap. 12 de ce livre). On ne peut contester que les considérations cinétiques n'ont pas la même simplicité convaincante pour les solutions que pour les gaz parfaits ; pour certaines propositions, par exemple pour la proposition fondamentale concernant la diminution relative de la tension de vapeur du dissolvant (p. 166), on n'a pas encore donné de démonstration cinétique suffisamment plausible.

L'explication donnée par J.-H. Poynting (Phil. Mag. 42, 289, 1896), selon laquelle l'abaissement relatif de la tension de vapeur serait dû à l'association des molécules du corps dissous avec celles du dissolvant, est une hypothèse tout à fait arbitraire et créée *ad hoc* ; on n'a pas encore montré que cette hypothèse puisse interpréter autre chose que l'objet pour lequel elle a été imaginée, par exemple les phénomènes de conductivité électrique, dont l'hypothèse de la dissociation électrolytique rend parfaitement compte, ce que ne peut faire l'hypothèse de l'association, qui est en contradiction avec elle.

Je dois enfin attirer l'attention sur un point qui ne me paraît pas dénué d'importance. Nous avons vu que chez beaucoup de liquides, par exemple l'éther à la température ordinaire, le volume réellement occupé par les molécules est environ la fraction 0,3 du volume apparent. Dissolvons dans l'éther une substance quelconque ; l'espace à la disposition des molécules animées d'un mouvement

de va-et-vient est en tout cas notablement plus petit que le volume de la dissolution, et l'on pourrait penser que cette « correction de volume » doit augmenter la pression osmotique dans une égale proportion ; il semble incompréhensible que la pression osmotique soit si voisine de la pression gazeuse. Mais en y réfléchissant, on voit que *dans les méthodes employées jusqu'ici pour mesurer la pression partielle de la substance dissoute, cette correction disparaît d'elle-même*. En effet, ces méthodes nous fournissent toujours le travail osmotique P , c'est-à-dire le travail qu'il faut pour éloigner de la dissolution l'unité de volume du dissolvant, et cette valeur de la pression s'est toujours trouvée égale à la pression gazeuse. Mais admettons maintenant que la pression de la substance dissoute, par suite de la correction de volume, soit augmentée dans le rapport $1 : (1 - \beta)$, où β est la fraction de l'unité de volume dont est diminué l'espace offert au mouvement des molécules ; la pression serait $\frac{P}{1 - \beta}$, et le travail osmotique à fournir pour enlever l'unité de volume du dissolvant serait :

$$\text{Pression} \times \text{Volume} = \frac{P}{1 - \beta} \times (1 - \beta) = P,$$

parce que le volume sur lequel s'exerce cette pression est, pour la même raison, diminué dans le rapport $1 - \beta : 1$. Cette correction de volume disparaît complètement dans les méthodes actuelles de mesure osmotique de la pression ; mais il serait d'un grand intérêt de trouver une méthode permettant de mesurer directement la pression réelle, $\frac{P}{1 - \beta}$, de la substance dissoute.

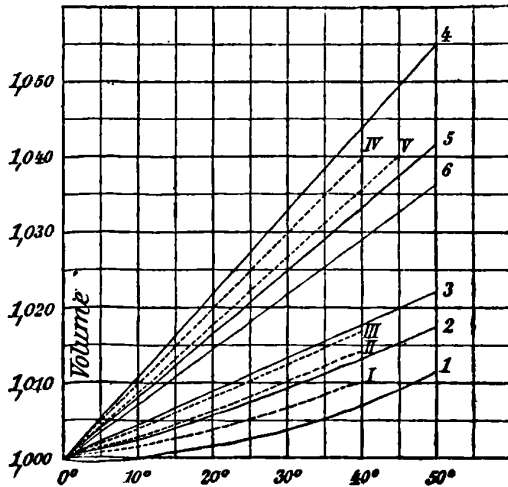
Théorie de Tammann pour les solutions concentrées. — TAMMANN a donné une théorie très simple de la façon dont se comportent les solutions vis-à-vis de la température et de la pression (1). Il trouva, en effet, que l'équation d'état d'un dissolvant sous une pression déterminée est la même que celle d'une solution de concentration déterminée. On peut encore exprimer le même fait avec TAMMANN en disant que, par la dissolution d'une substance le dissolvant arrive à une certaine pression et que, par conséquent, la solution se comporte comme le dissolvant seul se trouvant sous une certaine pression qui dépend de la nature et de la concentration de la substance dissoute.

(1) Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg, 1907.

En effet, au point de vue de la théorie de VAN DER WAALS, une variation de la pression intérieure $\frac{a}{v^2}$ dans le terme $p + \frac{a}{v^2}$ peut être compensée par une pression extérieure, de telle façon que l'équation d'état du dissolvant et de la solution deviennent identiques.

Parmi les nombreux exemples donnés par TAMMANN pour démontrer l'applicabilité de sa théorie, nous citons la comparaison de la dilatation thermique de l'eau et de l'alcool sous diverses pressions avec la dilatation de solutions diversement concentrées de chlorure de calcium dans ces deux dissolvants. Dans la figure 20, les trois courbes en trait plein 1, 2, 3 se rapportent à l'eau sous

Fig. 20.



des pressions de 1, 1000 et 3000 atmosphères ; les trois courbes ponctuées I, II, III, se rapportent à des solutions aqueuses de chlorure de calcium à 10, 20 et 30 0/0. On voit immédiatement que cette seconde série de courbes s'intercale parfaitement dans la première ou, en d'autres termes, que pour chaque concentration du chlorure de calcium dans l'eau il est une pression sous laquelle la dilatation thermique de l'eau est la même que celle de la solution correspondante.

Les courbes 4, 5, 6 représentent la dilatation de l'alcool sous des pressions de 1, 500 et 1000 atmosphères ; les courbes ponctuées IV et V représentent la dilatation de solutions de chlorure de calcium dans l'alcool concentrées à 8,6 et à 25,1 0/0 respectivement. Ici encore les courbes de la solutions se placent entre cel-

les du dissolvant pur. On remarque aussi particulièrement que pour l'alcool, qui sous pression a une dilatation thermique moindre, la dilatation diminue par suite de la dissolution du chlorure de calcium, tandis que c'est l'inverse pour l'eau, dont la dilatation thermique augmente par la pression comme par la dissolution. Pour rendre les courbes facilement comparables on a fait dans le dessin le volume à 0° égal à 1.

La pression à laquelle on doit soumettre le dissolvant pur pour qu'il ait la même dilatation thermique que la solution sous la pression atmosphérique est appelée par TAMMANN la *pression intérieure de la solution* (Binnendruck der Lösung). Elle est assez exactement proportionnelle à la concentration jusqu'à des concentrations assez fortes, mais elle varie d'une substance à une autre.

L'examen de la compressibilité conduit à des résultats semblables, et en particulier les valeurs numériques de la pression intérieure de la solution sont les mêmes, qu'on les déduise de la dilatation thermique ou de la compression, ce qui naturellement est une nouvelle et frappante vérification de la théorie. Ce n'est que pour les solutions fortement concentrées qu'apparaissent des divergences.

TAMMANN déduit de la pression intérieure des solutions une série de conclusions remarquables au sujet de la chaleur spécifique, de la viscosité, de la conductivité électrique et du pouvoir rotatoire des solutions correspondantes ; ainsi, par exemple, s'explique le fait depuis longtemps observé que la chaleur spécifique d'une solution est souvent plus faible que celle de l'eau qui y est contenue, tout simplement parce que la chaleur spécifique de l'eau est diminuée par la pression.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE

Poids moléculaire des substances gazeuses. — Il n'y a pas encore bien longtemps on ne savait déterminer directement le poids moléculaire que pour les corps gazeux, et ce n'est qu'à une époque encore récente qu'on a trouvé la possibilité d'obtenir la même grandeur pour les substances en solutions diluées. Les considérations théoriques qui servent de base aux méthodes employées ont été développées lorsque nous avons traité de la théorie des gaz et de celle des solutions, de sorte que l'objet principal de ce chapitre sera la pratique expérimentale de ces méthodes.

Puisque selon la loi d'Avogadro (p. 229) les différents gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent par litre le même nombre de molécules, *les densités de deux gaz sont entre elles comme leurs poids moléculaires*. D'ordinaire on rapporte la densité D d'un gaz à celle l'air atmosphérique sec, à la même température et à la même pression ; comme la densité de l'air à 0° sous la pression atmosphérique et à la latitude de 45° est 0,0012932 rapportée à l'eau à 4° , la densité du gaz considéré sera, dans les mêmes conditions

$$0,0012932 D ;$$

comme, d'autre part (p. 48), un mol d'un gaz idéal occupe dans les conditions normales un volume de 22412 cmc., un gaz de poids moléculaire M a une densité

$$\frac{M}{22412} ,$$

il vient

$$M = 0,0012932 \times 22412 D = 28,983 D,$$

ou bien, avec une exactitude suffisante

$$M = 29,0 \text{ D.}$$

La plupart des méthodes employées pour la détermination des densités gazeuses consistent en ceci : on cherche la masse du gaz qui dans des conditions connues de température et de pression remplit un volume mesuré, ou bien on mesure le volume qu'occupe une quantité connue de la substance volatilisée, ou encore on détermine l'augmentation de pression produite dans un volume connu et à une température donnée par la vaporisation d'une quantité pesée de la substance étudiée. D'ailleurs la pratique du laboratoire veut qu'on apprécie l'utilité d'une méthode de détermination de la densité de vapeur, moins par le degré de précision dont elle est susceptible que par la simplicité et la sûreté de l'exécution, car lorsque la composition d'une substance est donnée par l'analyse élémentaire, il suffit de connaître la densité de vapeur à quelques centièmes près, pour être à même de choisir, parmi les poids moléculaires possibles, celui qui est le vrai.

Méthode de Regnault. — Pour déterminer la densité d'une substance qui dans les conditions ordinaires de température et de pression est à l'état gazeux, REGNAULT se servait de deux ballons de verre ayant à peu près le même volume, qu'il suspendait aux deux extrémités du fléau d'une balance sensible. L'un des ballons, où l'on avait d'abord fait le vide, était rempli à une pression connue du gaz étudié, et ensuite était pesé ; le second ballon ne servait qu'à compenser la poussée de l'air et éviter la correction considérable qu'elle aurait exigé (1). On sait que de cette façon Regnault a pu déterminer avec la précision désirable la densité des gaz permanents (p. 49). Cependant on n'utilise guère dans les laboratoires que les méthodes qui ont été créées pour les substances qui sont liquides ou solides dans les conditions ordinaires.

Méthode de Dumas (1827). — On emploie un léger ballon de verre d'environ 0,25 l. de capacité, terminé par une longue tige effilée ; après avoir pesé ce ballon, on le chauffe légèrement et on en plonge la pointe dans le liquide à étudier, et lors du refroidissement la pression extérieure fait pénétrer quelques grammes de ce liquide ; on chauffe ensuite le ballon dans un bain-marie qu'on maintient à une température constante et mesurée, supérieure au point d'ébullition du liquide à vaporiser, et lorsque

(1) Dans ces derniers temps cette méthode a été perfectionnée par RAYLEIGH, CRAFTS, LEDUC, MORLEY et autres ; voir à ce sujet MORLEY, *Ztschr. physik. Chem.* 17, 87 (1895) ; 20, 68 et 242 (1896).

tout ce liquide est vaporisé et que l'air a été expulsé avec l'excès de vapeur, on ferme la pointe au chalumeau. Le ballon refroidi et bien nettoyé et essuyé est pesé, puis en brisant la pointe sous l'eau on le remplit de ce liquide; l'expérience ne peut être considérée comme réussie que s'il se remplit presque complètement, s'il n'y est resté que des traces d'air; une pesée du ballon plein d'eau (y compris le fragment de verre qu'on avait séparé en brisant la pointe) fait connaître sa capacité.

Désignant par m , m' et M les poids du ballon rempli d'air, de vapeur et d'eau, respectivement, par t et b la température et la pression barométrique lors de la première pesée, par t' et b' les mêmes quantités au moment de la fermeture du ballon, par λ le poids d'un centimètre cube d'air correspondant à la pression b et à la température t , on a

$$D = \left(\frac{m' - m}{M - m} \frac{1}{\lambda} + 1 \right) \frac{b}{b'} \cdot \frac{1 + 0,00367 t'}{1 + 0,00367 t}.$$

Comme 1 cmc. d'air atmosphérique à 0° et sous la pression de 760 mm. pèse 0,001293 gr., la valeur de λ est

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367 t} \frac{b}{760}.$$

Méthode de Gay-Lussac modifiée par Hofmann (1868). — On fait pénétrer dans la chambre barométrique d'un gros baromètre à mercure une quantité pesée m du liquide, contenue dans un très petit flacon fermé par un bouchon de verre; le tube barométrique est entouré d'un manchon de verre dans lequel on fait circuler la vapeur d'un liquide dont le point d'ébullition est assez élevé pour que tout le liquide introduit dans le baromètre soit vaporisé.

D'après le volume v occupé à la température t par la substance vaporisée, on calcule la densité D de la vapeur :

$$D = \frac{m}{v} \frac{1}{\lambda},$$

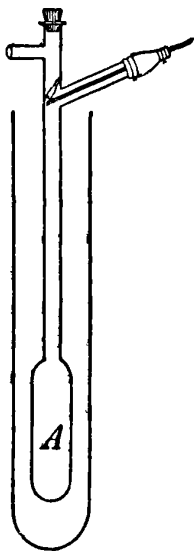
λ étant le poids d'un cmc. d'air pris dans les conditions de température et de pression de la substance vaporisée,

$$\lambda = \frac{0.001293}{1 + 0,00367 t} \frac{b - h - e}{760},$$

puisque la pression sous laquelle se trouve cette substance est donnée par la hauteur barométrique ramenée à 0°, b , diminuée de la hauteur de la colonne de mercure également ramenée à 0°, h , et de la tension e de la vapeur de mercure à t °.

Méthode de Meyer (1878). — Les méthodes précédentes sont bien inférieures sous le rapport de la simplicité et de la sûreté à celle que nous allons décrire, qui partage d'ailleurs avec la méthode de Hofmann l'avantage de n'exiger qu'une faible quantité de matière. Un vase allongé A, la « poire » ou le réservoir de l'appareil, est chauffé à l'aide de la vapeur d'un liquide convenable (1), ou par tout autre moyen, à une température constante, qu'il n'est d'ailleurs pas besoin de connaître, mais qui doit être supérieure au point d'ébullition de la substance dont on cherche la densité de vapeur. La poire est prolongée par un long tube assez étroit; celui-ci, vers sa partie supérieure, porte deux tubes à dégagement, dont l'un communique avec une cuve pneumatique ou avec une éprouvette à gaz, et dans l'autre pénètre une baguette de verre qui, maintenue par une ligature, traverse une

Fig. 21.



membrane de caoutchouc fermant l'ouverture de ce tube, c'est le dispositif qui sert à faire tomber la substance dans la poire A (fig. 21). Sur la baguette de verre on fait reposer une petite quantité pesée de la substance à vaporiser, enfermée, si elle est liquide, dans un tout petit flacon fermé par un bouchon de verre, ou bien, si elle est solide, moulée en un petit cylindre par coulée dans un tube de verre. Lorsque l'équilibre de température s'est établi, ce que l'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus de bulles gazeuses par le tube qui plonge dans la cuve pneumatique, on tire un peu la tige de verre, qui après la chute de la substance revient à sa position première, grâce à l'élasticité du caoutchouc; la substance arrive au fond de la poire où, pour éviter la rupture par le choc, on a eu soin de mettre, soit un peu d'amiante, soit une spirale de fil métallique,

du mercure ou d'autres corps; la vapeur formée déplace l'air qui est au-dessus d'elle et, comme la vaporisation se fait en un temps très court, elle en fait sortir une certaine quantité avant qu'elle ait pu elle-même pénétrer par diffusion dans les parties froides de l'appareil; il est évident que le volume d'air sorti et qu'on recueille dans une éprouvette graduée reposant sur la cuve

(1) Voir pour la description d'un bain de chauffage simple V. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1861, (1886).

pneumatique est égal à celui qu'occuperait à l'état de vapeur la substance dans les conditions de température et de pression où l'air est mesuré. On trouve ainsi

$$D = \frac{m}{b} \frac{760}{0,004293} \frac{1 + 0,004 t}{v} = 587800 \frac{m}{bv} (1 + 0,004 t);$$

m représente la quantité de substance employée évaluée en grammes; b est la pression en millimètres et t la température sous lesquelles est mesuré le volume d'air expulsé v (en centimètres cubes); on a pris le facteur 0,004 au lieu du coefficient de dilatation 0,00367, pour tenir compte de l'humidité de l'air.

On pourrait d'ailleurs faire tomber la substance dans la poire simplement en la mettant dans l'appareil qu'on débouche pendant un temps très court. Lorsqu'on n'emploie pas de températures trop élevées, l'appareil et l'enveloppe servant au chauffage sont faits en verre.

Il est à remarquer que la *pression partielle* sous laquelle se trouve la vapeur de la substance n'est ni *déterminée ni constante*, mais qu'à partir du fond, où la substance n'est que peu mélangée à l'air et possède par conséquent une pression voisine de celle de l'atmosphère, jusqu'à la partie supérieure où elle tombe à zéro, la pression partielle varie constamment par le phénomène de la diffusion. La variation de cette pression par suite de la dilution de la vapeur par l'air qui est au-dessus d'elle ne peut être sans influence sur la mesure (sur le volume de l'air expulsé) *qu'autant que la vapeur formée se comporte comme un gaz idéal et obéit à la loi de MARIOTTE*, car ce n'est que dans ce cas que le volume de l'air expulsé est le même que s'il n'y avait eu aucun mélange par diffusion. Il en serait tout autrement si la substance se trouvait en état de dissociation (Chap. 6) et par conséquent se dissociait de plus en plus à mesure que sa pression partielle diminue. Alors la quantité d'air expulsé est d'autant plus grande que le mélange de l'air et de la vapeur se fait plus rapidement, et les nombres obtenus ne sont plus susceptibles d'une signification simple, car on ne sait pas dans quelles proportions le mélange s'est fait pendant la mesure ni dans quelles conditions de pression partielle se trouvait la substance vaporisée. Cette méthode, qui repose sur la mesure du volume de l'air expulsé, permet bien de décider qualitativement si la substance se comporte d'une façon normale, ou bien si elle est en état de dissociation, mais, dans ce dernier cas, on ne peut l'utiliser pour des déterminations exactes et elle ne fournit que des résultats approximatifs (voir Livre III, Chap. 2, paragr. « Influence des gaz indifférents »).

Détermination de la densité de vapeur aux températures élevées.

— La méthode de Hofmann ne convient plus aux températures élevées pour diverses raisons, dont la principale est la tension de vapeur du mercure; celle de Dumas devient d'une application difficile, parce qu'on ne peut plus employer de ballons de verre

(au-dessus de 650°) et que, suivant l'exemple de DEVILLE et TROOST (1860), il faut se servir de ballons de porcelaine dont on ferme le col au moyen du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Au contraire, la méthode par expulsion de l'air peut être utilisée jusqu'à de très hautes températures (2000°).

Pour le chauffage, on se sert de divers bains : soufre bouillant (444°), pentasulfure de phosphore bouillant (518°), chlorure d'étain bouillant (606°), et, pour des températures plus élevées, on emploie un four à charbon ou bien le four à gaz de PERROT dans lequel est injecté un courant d'air. Comme l'ont montré les expériences de NILSON et PETERSON (1889), ainsi que celles de BILTZ et MEYER (1889), on peut obtenir pendant l'exécution de la mesure une température suffisamment constante, qu'il est facile de régler par l'arrivée du gaz et qui peut s'élever jusqu'à 1730° .

Si dans le four PERROT on emploie le gaz de l'eau, la température peut s'élever, d'après BILTZ (1), à 1930° ; mais ce qui nous manque jusqu'ici, ce sont des vases capables de supporter ces hautes températures (voir plus loin).

Pour éviter toute soudure par un métal étranger, la poire et le tube de l'appareil de Meyer sont faits de platine ou bien de porcelaine vernissée à l'intérieur et à l'extérieur; cette dernière substance présente cet avantage qu'elle peut être exposée directement aux gaz de la flamme, tandis que le platine, en raison de sa grande perméabilité à haute température, doit être protégé par une enveloppe de porcelaine contre le contact direct de la flamme. Comme les vases de porcelaine commencent à se ramollir vers 1700° , on recommande de les entourer de lames de platine épaisses pour augmenter leur résistance. Le dispositif pour faire tomber l'ampoule et le tube abducteur qui se rend à l'éprouvette à gaz sont toujours en verre; ils sont joints par des caoutchoucs à la partie supérieure du tube qui prolonge la poire et qui dépasse le four d'une longueur suffisante; on les protégera par des écrans contre un trop fort échauffement. Du reste l'exécution des mesures n'est nullement différente de ce que l'on fait à des températures moins élevées, si ce n'est qu'en raison de la grande facilité avec laquelle l'oxygène réagit à haute température avec un grand nombre de corps, on ne vaporisera pas la substance dans l'air atmosphérique, mais avant l'expérience on remplira la poire et le tube d'un gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique.

Bien que, comme nous l'avons déjà dit, la connaissance des

(1) Zeitschr. physik. Chem., **19**, 385 (1896).

températures auxquelles s'est faite la vaporisation ne soit pas indispensable, elle a cependant une grande importance pour les substances dont l'état moléculaire peut changer avec la température. En fait, NILSON et PETERSON, V. MEYER et autres ont réussi sans grande complication de l'appareil à joindre à la détermination de la densité de vapeur une détermination suffisamment exacte de la température.

Le premier procédé consiste à employer l'appareil en même temps comme thermomètre à air en déterminant la quantité d'air qui en est expulsée lorsqu'on le chauffe à partir d'une température mesurée (0° ou bien la température ordinaire); connaissant le coefficient de dilatation des gaz, on peut en déduire la température finale; comme correction il faut introduire la dilatation du réservoir que l'on calcule d'après le coefficient de dilatation cubique de la matière dont il est formé. Mais il est à remarquer que le réservoir se trouve seul à la température qu'on veut mesurer, la température dans le tube qui le prolonge diminuant progressivement depuis la base jusqu'au sommet. Comme la correction à introduire de ce chef est difficile à calculer, on la détermine directement au moyen du *compensateur*, tube fermé à sa partie inférieure, de même matière et de même forme que le tube de l'appareil avec ses annexes, fixé très près de ce dernier et parallèlement à lui. Si du volume d'air sorti de l'appareil on retranche celui qui est sorti du compensateur, on obtient celui qui est expulsé de la poire par l'élévation de la température; soient v ce volume réduit à 0° et à 760 mm, V le volume de la poire (= volume de l'appareil moins celui du compensateur), α le coefficient de dilatation des gaz (0,00367), γ le coefficient de dilatation cubique de la matière de la poire (0,0000108 pour la porcelaine et 0,000027 pour le platine); un calcul très simple donne pour la température

$$t = \frac{v}{V(\alpha - \gamma) - v\alpha}.$$

Aux très hautes températures, où la quantité d'air qui reste dans l'appareil n'est plus qu'environ le 1/7 de celle qui y était primitivement contenue, la mesure perd de sa précision, car une élévation considérable de la température ne provoque la sortie que d'une petite quantité d'air.

Le second procédé, qui a été employé en même temps par CRAFTS et par V. MEYER (1), donne des résultats plus précis, mais

(1) CRAFTS et MEYER, C. R. 90, 606 (1880); V. MEYER et ZÜBLIN, Ber. deutsch. IRIS NEMETAB - Université Lille 1 49

il exige un dispositif plus minutieux : il consiste à expulser à la température de l'expérience, au moyen d'un courant d'acide carbonique ou d'acide chlorhydrique, la quantité d'air (ou d'azote) contenue dans l'appareil, dont le volume avait été mesuré à la température ordinaire ; cet air expulsé est recueilli dans une burette à gaz fermée par un liquide (eau ou lessive de potasse) qui absorbe le gaz employé pour chasser l'air. Ce gaz est amené par un tube étroit soudé à la partie inférieure de la poire ; il est introduit de la même façon dans le compensateur. Ce dispositif est très difficile à réaliser quand on emploie des poires en porcelaine, mais il convient parfaitement pour des poires en verre ou en platine. Désignons par V la capacité du réservoir à 0° et 760 mm., par v le volume de l'azote, supposé sec et mesuré à 0° et à 760 mm., contenu dans l'appareil à la température élevée de l'expérience, on a pour cette température l'expression

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma} ;$$

V et v doivent naturellement être corrigées en en retranchant les quantités correspondantes d'air expulsé du compensateur.

Dans ces derniers temps (1), l'auteur a réussi, d'une part, à simplifier les procédés précédents, qui restent toutefois d'une pratique un peu délicate, et, d'autre part, à reculer jusque vers 2000° l'intervalle de température accessible à la mesure. Une petite poire en iridium d'environ 3 cmc. de capacité est chauffée électriquement par un petit tube aussi en iridium (l'appareil est construit par HERÆUS, à Hanau) ; la quantité d'air, naturellement très petite, qui en est expulsée et mesurée par le déplacement d'un index de mercure dans un tube capillaire calibré. Pour la pesée de la substance à vaporiser, dont la quantité s'évalue le plus souvent en fractions de milligramme, on emploie une balance micrométrique construite à la façon d'un pèse-lettres dont le fléau est fixé perpendiculairement à un fil de quartz tendu horizontalement. La température est déterminée par la lumière émise par le fond de la poire d'iridium, lumière que l'on compare à celle d'une tige maintenue incandescente par un courant électrique et qui a été photométrée. Avec

chem. ges. **13**, 2021 (1880). — Voir aussi LANGER et V. MEYER, *Pyrochemische Untersuchungen*, Braunschweig, 1885 ; MENSCHING et V. MEYER, *Zeitschr. physik. Chem.* **1**, 145 (1887).

(1) W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 1903, p. 622 ; voir en outre LÖWENSTEIN, *Zeitschr. physik. Chem.* **54**, 707 (1906) et v. WARTENBERG, *Ber. Chem. Ges.* **39**, 381 (1906) ; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **54**, 320 (1908).

cet appareil on peut, d'une façon relativement simple et rapide, effectuer des mesures suffisamment exactes.

Détermination de la densité de vapeur sous pression réduite.
— A côté de l'élévation de la température, la diminution de la pression est un moyen efficace de vaporisation d'une substance; ce moyen est parfois le seul applicable lorsque l'élévation de la température produit la décomposition de la substance et rend impossible la détermination de son poids moléculaire. Des méthodes que nous avons décrites, celle de HOFMANN est la seule où le corps étudié se vaporise dans le vide et qui, par conséquent, permette d'effectuer la détermination sous une pression aussi faible que l'on veut. Si l'on relie à une trompe et à un manomètre le ballon employé dans la méthode de DUMAS (1), on peut encore amener la substance sous une pression très faible, mais, comme on le voit facilement, la pesée de la petite quantité de matière qui reste dans le ballon perd en précision. V. MEYER (2) a montré comment on peut, dans son procédé, effectuer des déterminations de densités de vapeur des températures inférieures de 20° à 40° au point d'ébullition de la substance étudiée, quand on réalise une vaporisation rapide. Pour cela il faut répartir brusquement la substance sur le fond de la poire; on y arrive pour les corps solides en les moulant en petits bâtonnets, et pour les liquides en les enfermant dans de petites capsules en alliage de Wood, qui fondent aussitôt qu'elles arrivent au fond du réservoir, où on les fait tomber; il est encore avantageux, pour la vitesse de vaporisation, de remplacer l'air de l'appareil par de l'hydrogène, gaz où la diffusion se fait plus rapidement.

Enfin on a encore indiqué pour la détermination des densités de vapeur sous faible pression un certain nombre de méthodes particulières: MALFATTI et SCHOOP (3), de même EYKMANN, avec quelque légère modification (4), puis BLEIER et COHN (5), mesurent l'augmentation de pression dans un espace presque vide et de volume connu produite par la vaporisation d'une quantité pesée de substance; SCHALL (6) compare cette augmentation de pression à celle qui est produite par la rentrée d'une quantité d'air connue,

(1) HABERMANN, Lieb. Ann. **187**, 341 (1877).

(2) DEMUTH et MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 311 (1890); KRAUSE e V. MEYER, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 5 (1890).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 159 (1887).

(4) Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2754 (1889).

(5) Monatshefte f. Chem. **20**, 909 (1900).

(6) Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 141; **23**, 909, 1701 (1892).

ou par le dégagement d'acide carbonique provenant de la décomposition d'un poids connu de carbonate de sodium ; alors on n'a plus besoin de connaître le volume de l'appareil. LUNGE et NEUBERG (1) ont donné un dispositif qui consiste en la réunion de l'appareil de MEYER et de la burette à gaz de LANGE et qui permet un réglage très élégant de la pression sous laquelle on veut vaporiser la substance. De même dans le procédé par déplacement, mais en mesurant l'accroissement de pression à volume constant on peut, au moyen du baroscope à gaz de BODLAENDER (2), déterminer la densité de vapeur sous la pression ordinaire ou sous une pression réduite ; de cette façon on a l'avantage d'éviter le calcul minutieux qu'il faudrait effectuer pour ramener au volume normal.

Calcul des poids atomiques d'après les densités gazeuses. — Comme nous l'avons déjà expliqué p. 193, on peut déduire les poids atomiques des poids moléculaires calculés sur la base de la loi d'AVOGADRO ; en général, dans ce procédé, on se contente d'une détermination approximative des poids atomiques, les valeurs exactes s'obtiendront des poids de combinaison ou poids équivalents fournis par l'analyse (p. 191).

Selon toute probabilité la loi d'AVOGADRO n'est complètement exacte que pour un gaz parfait ; cependant si l'on pouvait ramener les mesures effectuées sur les gaz réels à ce qu'elles seraient pour le gaz idéal, on pourrait déterminer les poids atomiques d'après les densités gazeuses, c'est-à-dire par une méthode purement physique.

C'est cette voie qu'a ouverte avec succès DANIEL BERTHELOT (3).

Désignons par v_0 le volume qu'occupe effectivement un mol d'un gaz dans les conditions normales, et par V_0 celui qu'il occuperait dans l'état idéal, on a, p. 243

$$V_0 = v_0 \left(1 - \frac{b}{v_0} + \frac{a}{v_0^2} \right) ;$$

la densité mesurée du gaz pourra donc être ramenée à l'état idéal en multipliant par le facteur

$$\frac{v}{V_0} = \left(1 + \frac{b}{v_0} - \frac{a}{v_0^2} \right),$$

et l'on obtiendra ainsi le poids moléculaire exact.

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 724 (1891).

(2) Ibid. **27**, 2263 (1894).

(3) Journ. de Phys. (3), **8**, 263 (1899) ; voir aussi GUYE, Bull. Soc. chim. (3),

C'est la mesure de la compressibilité des gaz qui nous fournira de la manière la plus simple la valeur de l'expression entre parenthèses. Comme les grandeurs $\frac{a}{v^2}$ et $\frac{b}{v}$ de la formule de VAN DER WAALS sont très petites vis-à-vis de 1 pour tous les gaz qui s'approchent beaucoup de l'état parfait, les seuls dont il s'agisse ici, on aura, avec une approximation suffisante (voir p. 271) :

$$pv = RT \left[1 + p \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) \right],$$

c'est-à-dire que, la température étant maintenue constante, le produit pv varie linéairement avec la pression p . Si donc on mesure pv pour diverses pressions, on pourra, par une extrapolation rectilinéaire, ramener à l'état où $p = 0$, c'est-à-dire à l'état gazeux idéal et calculer ainsi V_0 . De cette façon D. BERTHELOT a trouvé les poids moléculaires suivants :

	H ²	N ²	CO	O ²	CO ²
<i>d</i>	0,062865	0,87598	0,87495	1,0000	1,38324
A	-0,064	+0,038	0,046	0,076	0,674%
M	2,0145	28,013	28,007	32,000	44,000
	N ² O	HCl	C ² H ²	SO ²	
<i>d</i>	1,38450	1,14836	0,81938	2,04835	
A	+0,761	0,790	0,840	2,358	
M	44,000	36,486	26,020	64,050	

La lettre A désigne les corrections pour 100, obtenues de la façon indiquée, dont les densités observées doivent être diminuées pour donner les poids moléculaires exacts. De là ont été déduits les poids atomiques (I) du tableau suivant, les poids atomiques (II) sont ceux du tableau général, p.

	O	H	C	N	S	Cl
(I)	16,000	1,0075	12,004	14,005	32,050	35,479
(II)	16,000	1,008	12,00	14,01	32,06	35,45

La concordance remarquable de ces deux séries de nombres est une preuve sérieuse que la règle d'AVOGADRO est une loi limite d'une exactitude très grande ou même parfaite.

Détermination des poids moléculaires d'après la pression osmotique des substances en dissolution. — La possibilité de la détermination des poids moléculaires des substances dissoutes dans un solvant quelconque, mais avec une concentration qui n'est pas trop grande, résulte de la généralisation de la règle d'AVOGADRO

par VAN'T HOFF, d'après lequel *la pression osmotique dans une solution, de même que la pression d'un gaz, est indépendante de la nature des molécules, est simplement proportionnelle à leur nombre et de même valeur que la pression gazeuse correspondante* (voir p. 173). Si donc 1 litre d'une solution quelconque contient c grammes d'une substance dissoute et que la pression osmotique exercée sur une paroi perméable au dissolvant seul est p atmosphères à la température t , on a pour le poids moléculaire de la substance dissoute

$$M = 22,41 \left(1 + 0,00367 t \frac{c}{p} \right) ;$$

car, d'après ce qui a été dit p. 48, un mol d'un gaz quelconque contenu dans un volume de 1 litre exerce à 0° une pression de 22,41, et à t ° une pression de $22,41 (1 + 0,00367 t)$ atmosphères, et la pression osmotique est égale à celle-ci multipliée par le rapport du nombre de molécules $\frac{c}{M} : 1$, d'où la formule précédente.

Maintenant la détermination directe de la pression osmotique se heurte à de grandes difficultés expérimentales ; c'est pourquoi les mesures osmotiques n'ont été employées qu'exceptionnellement pour la détermination des poids moléculaires ; ainsi on a obtenu le poids moléculaire du raffinose par la méthode de la plasmolyse, en comparant la pression osmotique connue d'une cellule végétale avec celle d'une solution de ce sucre (1). Par contre nous sommes en possession de plusieurs méthodes indirectes de mesure de la pression osmotique, dont la découverte est due principalement à RAOULT et qui conduisent au but plus simplement et plus exactement. Comme les abaissements du point de congélation, de la tension de vapeur et de la tension de dissolution qu'éprouve un dissolvant par addition d'une substance étrangère sont proportionnels à la pression osmotique, la mesure de ces abaissements nous fournit immédiatement la détermination de ces poids moléculaires.

Abaissement du point de congélation. — Si l'addition de m gr. d'une substance à 100 gr. d'un dissolvant abaisse de t ° le point de congélation de ce dernier, on a pour le poids moléculaire du corps dissous (p. 167) la valeur

$$M = E \frac{m}{t} ;$$

(1) DE VRIES, *Compt. rend.* 106, 734 (1888).

E, l'abaissement moléculaire du point de congélation, est donné par la chaleur de fusion w d'un gramme de la substance, exprimée en calories, et par la température absolue de fusion T :

$$E = R \frac{T_0^3}{100w} = 0,02 \frac{T^3}{w} .$$

Le tableau de la p. 169 donne les abaissements moléculaires du point de congélation pour les principaux dissolvants employés jusqu'ici. La formule suppose que lors de la congélation le dissolvant se solidifie seul et non mélangé au corps dissous (p. 187).

Pour la mesure de l'abaissement du point de congélation, on a donné un grand nombre d'appareils qui ne sont guère différents en principe (1) ; nous indiquerons celui de BECKMANN (2), qui s'est très vite répandu et, malgré sa simplicité, fournit avec une grande exactitude la mesure de la dépression du point de congélation. Le vase A (fig. 22) destiné à recevoir le dissolvant consiste en un tube à essai à parois épaisses portant une branche latérale. Après y avoir versé 15 à 25 gr. du dissolvant, pesé ou mesuré avec une pipette, on y introduit l'agitateur formé d'un gros fil de platine et le thermomètre D qu'on fixe au moyen d'un bouchon. Ce tube à essai est lui-même maintenu à l'intérieur d'un autre tube plus large, ce qui forme ainsi un manteau d'air, et l'ensemble plonge dans un vase de pile rempli du liquide réfrigérant, dont la température, pendant toute la durée de l'expérience, est avec le plus grand soin maintenue constante à environ 4° au-dessous du point de congélation du dissolvant.

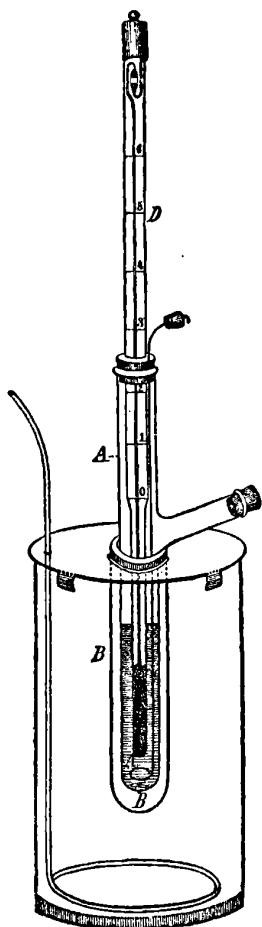
Pour effectuer la mesure proprement dite, on plonge d'abord directement dans le liquide réfrigérant le tube à essai rempli du dissolvant, et on agite continuellement ce liquide ainsi sous-refroidi jusqu'à ce qu'il se forme de petits cristaux de glace, ce qui fait remonter le thermomètre au point de congélation ; alors on protège le tube contre un refroidissement trop rapide par le manteau d'air et l'on fait la détermination exacte de la température de solidification du dissolvant seul. Ensuite on introduit par le tube latéral un poids connu de la substance à étudier et, après avoir fait fondre la glace par un réchauffement ménagé, on détermine le point de solidification de la solution comme on l'a fait

(1) RAOULT, Ann. chim. phys. [6], 2, 93 (1884) ; 8, (1886) ; Zeitschr. physik. Chem. 9, 343 (1892) ; HOLLEMANN, Ber. deutscher chem. Ges. 21, 860 (1888) ; AUWERS, ibid. 704 ; EYKEMANN, Zeitschr. physik. Chem. 4, 497 (1889) ; FABINYI, ibid. 2, 964 (1888) ; KLOBUKOW, ibid. 4, 10 (1889).

(2) Ibid. 2, 638 (1888) ; voir spécialement G. FUCHS, Anleitung zu Molekulargewichtsbestimmungen, Leipzig, 1895 chez W. ENGELMANN.

pour le dissolvant pur. Avec un peu d'habitude on peut toutefois opérer plus rapidement et avec une exactitude suffisante en plongeant le tube à essai, après introduction de la substance, pendant quelques instants dans le bain réfrigérant. La différence des deux points de solidification observés est l'abaissement cherché. Bien que l'on ait ainsi obtenu toutes les données nécessaires pour le calcul du poids moléculaire de la substance dissoute, il est bon d'effectuer une série de déterminations par

Fig. 22.



l'introduction de nouvelles quantités de substance, pour voir si le poids moléculaire est indépendant de la concentration ou bien si la matière est dans un état de dissociation variable avec la concentration.

Dans l'étude des solutions un peu concentrées, il faut faire en sorte que la quantité de glace qui se sépare soit aussi faible que possible, afin que la variation de concentration qui en résulte ne produise pas une erreur trop grande ; on y arrive facilement avec un peu d'habitude. Pour introduire la substance solide, on se sert d'un tube de verre fermé à une extrémité ; pour les liquides on peut employer une sorte de pipette construite sur le modèle du pycnomètre de SPRENGEL-OSTWALD. — BECKMANN a en outre indiqué un dispositif simple permettant même l'emploi de dissolvants très hygroscopiques (1).

Comme on peut avec un peu d'exercice déterminer les points de solidification à un millième de degré près, il convient d'employer un thermomètre divisé en centièmes de degré. Pour rendre l'instrument utilisable entre des limites de température assez écartées, BECKMANN prolonge par un petit réservoir à mercure l'extrémité de la tige du thermomètre recourbée vers le bas, comme le montre la fig. 22. Selon que l'on opère avec des dissolvants à points de soli-

(1) Zeitschr. physik. Chem. 7, 323 (1891) ; *ibid.* 22, 616 (1897).

dification plus ou moins élevés, on fait, en chauffant avec précaution et donnant quelques légers chocs, passer une plus ou moins grande quantité de mercure de la tige dans la partie inférieure du réservoir du haut. La valeur de chaque division du thermomètre, la seule qu'on ait à considérer, puisqu'on ne mesure que des différences de température, n'est pas sensiblement modifiée.

Une méthode de détermination du point de congélation des solutions, s'appliquant surtout aux solutions de grande concentration, a été proposée par l'auteur et perfectionnée par M. ROLOFF (1). Le principe du procédé consiste à déterminer la composition d'une solution qui à une température donnée est en équilibre avec le dissolvant solidifié, ce qu'on peut aussi considérer comme la détermination de la solubilité du dissolvant solide dans la solution. Ce qui parut d'abord difficile dans l'élaboration de la méthode, c'est l'obtention de températures basses suffisamment constantes. Les « cryohydrates » fournis par le mélange mécanique de neige et de sels ne sont jamais assez finement répartis pour fournir des températures réellement constantes. Si, au contraire, on les prépare par la congélation de solutions salines saturées, ils conservent assez exactement la température cryohydratique jusqu'à ce que la solidification soit totale. Par le mélange approprié de divers sels, on peut obtenir toutes les températures voulues entre 0° et — 30°. Le principe de cette méthode peut s'exprimer en disant qu'au lieu de chercher le point de congélation d'une solution donnée, on détermine la composition de la solution qui se solidifie à une température donnée.

Comme dissolvants, on emploie surtout l'eau, l'acide acétique glacial et le benzène. Selon LÖWENHERZ, le sel de GLAUBER a fourni en qualité de dissolvant des résultats remarquables (Zeitschr. physik. Chem. **18**, 70 (1895)).

Détermination du point de congélation des solutions très étendues. — Il est important de pouvoir mesurer d'une façon assez précise la température de congélation des solutions très étendues, parce que ces solutions sont à considérer, tant au point de vue théorique que dans la pratique de la détermination des poids moléculaires des substances peu solubles. De nombreux observateurs ont trouvé des valeurs passablement inexactes dans l'étude des solutions aqueuses très étendues, dont il était surtout question ;

(1) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 572 (1865). — La méthode décrite plus tard par TH. W. RICHARDS (Journ. Americ. Chem. Soc., **25**, 291, 1903) lui est complètement identique.

mais il semble que dans ces derniers temps on a obtenu dans ce domaine des résultats dignes d'attention.

Il a d'abord été établi que l'influence du bain réfrigérant, de même que celle de la chaleur dégagée par l'agitation, peut produire des erreurs de quelques millièmes de degré et plus, erreurs qui, à la vérité, sont de peu d'importance, même dans les travaux soignés pour la détermination des poids moléculaires des substances en dissolutions pas trop étendues, mais qui cependant doivent et peuvent être évitées pour les solutions très diluées.

Dans ce qui suit nous allons exposer rapidement la théorie de l'établissement de l'équilibre par la congélation (NEANST et ABERGG; Zeitschr. physik. Chem. **15**, 689, 1894). Soit donnée une grande quantité d'un liquide en voie de solidification; désignons par T_0 la température vraie de solidification, c'est-à-dire la température pour laquelle le solide déjà formé et le liquide restant sont en équilibre; soit t la température à l'époque x . Alors t variera dans un sens tel qu'il se rapproche de T_0 , soit que du solide fonde ou que du liquide se solidifie, parce que l'absorption ou le dégagement de chaleur qui accompagne le changement d'état abaisse ou élève la température du liquide selon que t est supérieur ou inférieur à T_0 . Nous laissons de côté l'influence de la température extérieure, car nous supposons une grande quantité de liquide.

D'après l'expérience acquise sur la dissolution des corps solides (voir Livre III, Chap. B), nous pouvons admettre que la vitesse de dissolution du dissolvant solide, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la distance au point d'équilibre, c'est-à-dire, puisque la chaleur absorbée est proportionnelle à la quantité dissoute, que nous pouvons à chaque instant considérer la variation de la température comme proportionnelle à la distance à la température vraie de congélation. Ainsi, on a

$$dt = K(T_0 - t) dx. \quad (1)$$

Nous n'avons pas à chercher ici la signification de la grandeur K ; il nous suffit de remarquer qu'elle est proportionnelle à la surface totale du dissolvant solide et à sa chaleur de fusion. L'intégration fournit pour les températures t_1 et t_2 correspondant aux époques x_1 et x_2

$$K(x_2 - x_1) = \text{Lg.} \frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2} \quad (2)$$

En réalité, les dimensions de la masse de la solution étant limitées, il se produira, par suite du rayonnement et autres causes, un échange de chaleur avec le milieu ambiant, et en outre de la chaleur sera dégagée par l'agitation. Représentant par t_0 la température vers laquelle tiendrait la dissolution si aucune solidification n'avait lieu (on la désignera convenablement sous le nom de *température de convergence*), la marche de la température, dans le cas où il n'y a pas de solidification est indiquée par l'équation bien connue de Newton :

$$dt = k(t_0 - t) dx, \quad (3)$$

dont l'intégration nous donne

$$k(x_2 - x_1) = \text{Lg} \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}. \quad (4)$$

Ici encore nous n'avons pas à nous préoccuper de la signification physique de k ; remarquons seulement que sa grandeur est d'autant moindre que le rapport de la capacité calorifique de la masse de la solution à sa surface est plus grand.

La marche réelle de la température dans la congélation d'une quantité limitée de solution est donnée par la superposition des équations (1) et (3); c'est-à-dire que l'on a

$$dt = [K(T_0 - t) + k(t_0 - t)] dz, \quad (5)$$

dont l'intégrale est

$$(K + k)(x_2 - x_1) = Lg \frac{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_1}{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_2} \quad (6)$$

La température finale t' , que nous pouvons appeler la *température apparente de congélation* du liquide, se déduit de l'équation

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t') + k(t_0 - t') = 0,$$

et sa valeur est

$$t' = T_0 - \frac{k}{K} (t_0 - t_0). \quad (7)$$

Le thermomètre se fixe donc finalement, non à la température T_0 , mais à la température plus ou moins différente t' ; cette dernière est d'autant plus voisine de la première que la température de convergence t_0 est moins différente de la température vraie de congélation T , et que K est plus grand par rapport à k . La concordance de la température apparente et de la température vraie de congélation ne peut avoir lieu que si

$$t_0 = t'$$

ou bien

$$K = \infty,$$

Pour obtenir des valeurs exactes, il faut, ou bien régler la température du bain avec un soin tel que la température de convergence soit assez proche de la température finale indiquée par le thermomètre, ou bien déterminer par des essais spéciaux la valeur de la correction $\frac{k}{K}(t' - t_0)$ (voir tout particulièrement les travaux d'ABEGG et de RAOULT, déjà cités p.). Il est encore à remarquer que dans les électrolytes la valeur de K (qui dépend naturellement dans une large mesure du mode de séparation) est le plus souvent d'une grandeur telle que le montant de la correction précédente est négligeable, comme c'est le cas pour l'eau; il en est autrement chez les non-électrolytes, par exemple le sucre de canne, pour lequel RAOULT lui-même (Zeitschr. physik. Chem., 9, 343 1892), JONES (ibid. 11, 529 et 12, 623, 1893) et autres ont trouvé des valeurs absolument fautes qui n'ont été rectifiées que grâce aux expériences effectuées par ABEGG et par moi d'après la théorie précédente. Ce n'est que plus tard que RAOULT (l. c.) et LOOMIS (Zeitschr. physik. Chem. 32, 584, 1900) ont adopté notre point de vue. — Par le perfectionnement de la mesure de la température, HAUSNATH (Wied. Ann. N. F. 9, 522, 1902) a réussi à déterminer le point de congélation des solutions très étendues avec une précision de 0.00001. BECKMANN (Zeitschr. physik. Chem., 44, 161, 1903) montre comment on peut, en tenant compte

des corrections précédentes, augmenter l'exactitude des mesures des points de congélation.

Abaissement de la tension de vapeur. — La proposition établie théoriquement par VAN'T HOFF et expérimentalement par RAOULT, que l'abaissement relatif de tension de vapeur qu'éprouve un dissolvant par addition d'une substance non volatile est égal au quotient du nombre des molécules du corps dissous par celui des molécules du dissolvant, conduit immédiatement à un mode de détermination des poids moléculaires. Soit p la tension de vapeur du dissolvant pur à une température quelconque, p' celle que présente à la même température une solution où l'on a dissous m gr. de substance dans 100 gr. de dissolvant; on a, d'après la proposition précédente,

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{m M_0}{M 100},$$

équation où M représente le poids moléculaire du corps dissous, et M_0 , celui du dissolvant, tel qu'on l'obtient par la densité de vapeur. Il semble donc qu'on puisse exprimer M simplement en fonction de grandeurs accessibles à la mesure directe :

$$M = M_0 \frac{mp'}{100(p - p')}.$$

Mais d'assez grandes difficultés expérimentales viennent faire obstacle à l'application pratique de cette formule. Pour diverses raisons la mesure exacte de la tension d'une solution n'est pas chose très simple, et comme dans la formule précédente il entre la différence de deux tensions de vapeur qui ne s'écartent que de quelques centièmes, il faut, pour le succès de l'application, mesurer les tensions de vapeur avec une grande précision. Aussi le choix d'un dispositif permettant de mesurer d'une façon simple et exacte la différence des tensions de vapeur du dissolvant et de la solution n'a-t-il pu s'imposer jusqu'ici (1). Ce n'est que plus tard que BECKMANN (2) est arrivé au but par une voie détournée, en déterminant, à l'exemple de RAOULT, *non les abaissements de la tension de vapeur, mais les élévations du point d'ébullition, qui leur sont proportionnelles*. Faisons dans l'éq. (6), p. 156, la même transformation que p. 158, il vient

$$M = E \frac{m}{t},$$

(1) RAOULT, Ann. chim. phys. [6], 20 (1890); WILL et BREDIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1084 (1888); BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. 4, 532 (1889).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 4, 532 (1889) et 6, 437 (1890). Voir aussi RAOULT, C. R. 87, 167 (1878).

où m a la signification primitive et t est l'élévation observée du point d'ébullition. E , « l'élévation moléculaire du point d'ébullition », se calcule de la chaleur de vaporisation l de 1 gr. du dissolvant et de sa température absolue d'ébullition T , d'une façon analogue à ce qu'on fait pour l'abaissement moléculaire du point de congélation :

$$E = \frac{0,02T^3}{l} .$$

Cette élévation moléculaire du point d'ébullition, que l'expérience et le calcul fournissent avec une concordance satisfaisante, est donnée dans le tableau suivant pour les plus importants des dissolvants qu'on ait employés :

	E	T - 273		E	T - 273
Benzène	26,7	80	Alcool éthylique .	11,5	78
Chloroforme . . .	36,6	61	Acétate d'éthyle .	25,1	75
Bromure d'éthylène	63,2	132	Ether éthylique .	21,2	35
Sulfure de carbone.	23,7	46	Acétone	16,7	56
Acide acétique . .	25,3	118	Aniline.	32,2	182
Phénol	30,4	132	Eau	5,2	100
Nitrobenzène . . .	50	205			

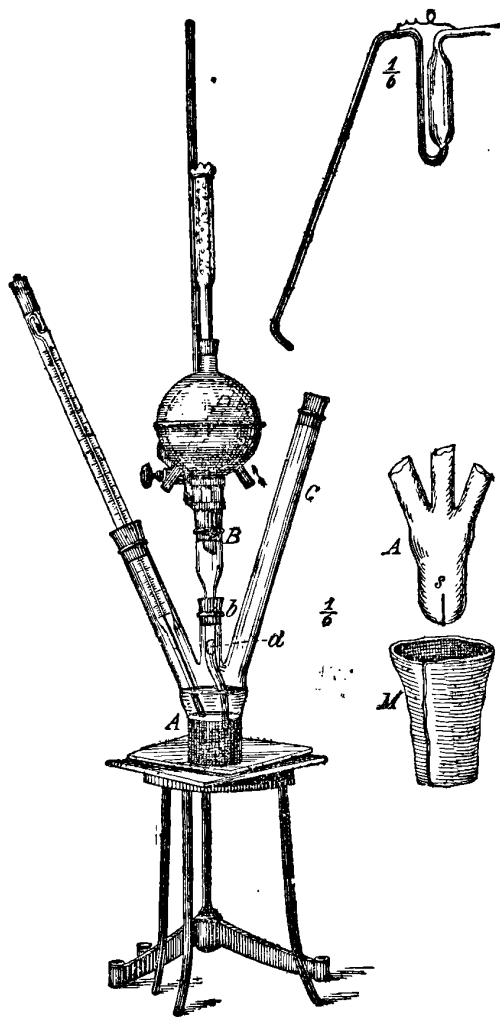
La mesure de l'élévation du point d'ébullition peut se faire avec une grande précision au moyen de l'appareil représenté fig. 23 (1). Le vase où se fait l'ébullition est un petit ballon à trois tubulures A dont le fond est traversé par un gros fil de platine soudé dans le verre et qui est rempli à moitié de perles de verre. Le thermomètre est introduit dans une des tubulures ; comme dans l'appareil pour le point de congélation, il est muni d'un petit réservoir à mercure à sa partie supérieure, ce qui permet de l'utiliser entre de larges limites de température. Dans la tubulure médiane b est fixé un tube à reflux B pourvu d'un trou d qui laisse à la vapeur la voie libre pour arriver au réfrigérant à reflux ; pour celui-ci, ce qui convient le mieux, en raison de sa réfrigération énergique, c'est le dispositif indiqué par SOXHLET ; pour éviter l'accès de l'humidité de l'air on le ferme au moyen d'un tube à chlorure de calcium. La troisième tubulure sert à l'introduction de la substance à dissoudre. Pour effectuer une détermination, on met dans le ballon

(1) BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 543 (1889) ; voir particulièrement la petite monographie de FUCHS, déjà citée p. 293, et en outre BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. **40**, 129 (1902) ; **44**, 161 (1905).

une quantité de dissolvant pesée ou mesurée avec une pipette ; on entoure le ballon d'un manchon d'amiante M, pour éviter une variation trop brusque de la température, et l'on chauffe au moyen

Fig. 23.

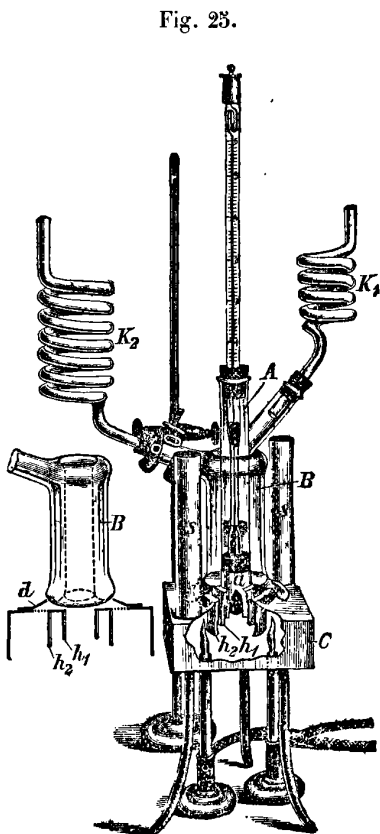
Fig. 24.



d'une flamme de gaz constante et convenablement réglée ; on fait en sorte qu'une goutte de liquide retombe du réfrigérant à reflux B à chaque 10 ou 20 secondes. Pour protéger les parties supérieures de l'appareil contre l'échauffement, on supporte celui-ci par deux plaques d'amiante dont la plus haute est percée d'une ouverture circulaire. L'apport de chaleur se fait en majeure partie par le fil de platine soudé dans le fond du ballon et qui touche la plaque

d'amiante inférieure ; par suite les bulles de vapeur se dégagent à l'extrémité de ce fil et, à cause des perles de verre qui remplissent le vase en partie, elles traversent le liquide en serpentant et ont ainsi le temps de prendre l'équilibre de température correspondant à la pression extérieure et à la concentration de la solution. Lorsque la température est devenue constante à quelques millièmes de degré près, on introduit par la tubulure C la quantité pesée du corps à dissoudre ; si le corps est solide, on le prend en fragments de grosseur convenable ou bien moulé en pastilles ; pour les liquides on se sert de la pipette représentée fig. 24. Comme dans la méthode du point de congélation, on recommande de faire plusieurs déterminations successives avec des concentrations croissantes.

Plus tard BECKMANN (1) a fait connaître une forme modifiée de son appareil qui permet l'emploi de dissolvants à points d'ébullition élevés et fourni des résultats précis avec des quantités plus faibles de dissolvant et de corps dissous. Le vase à ébullition A (fig. 25), qui a la même forme que



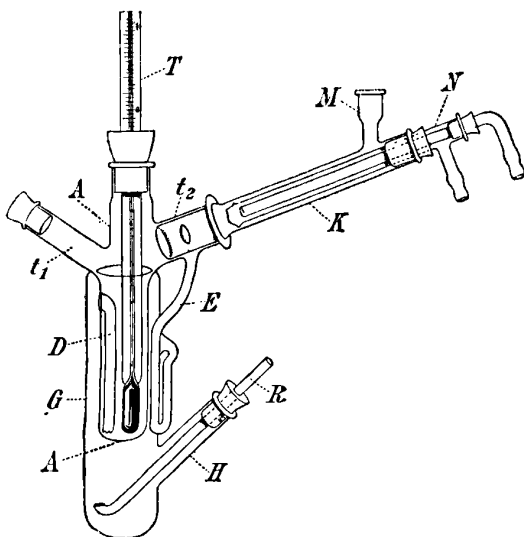
le vase à congélation de l'appareil décrit p. 296, porte à son fond un fil de platine soudé dans le verre ; il a un diamètre de 2,5 cm., et il est rempli de petites billes de verre sur une hauteur de 3 à 4 cm. ; le thermomètre y est fixé au moyen d'un bouchon. Ce vase est entouré d'une chemise de vapeur B (représentée à part), où il y a environ 20 cm. du dissolvant, et entre les deux se trouve à la partie inférieure un anneau d'amiante a ; ces deux récipients sont pourvus des réfrigérants aériens K₁ et K₂, qui pour les dissolvants

(1) Zeitschr. physik. Chem. **5**, 223 (1891) ; voir en outre BECKMANN, FUCHS et GERNHARDT, *ibid.* **18**, 473 (1895).

assez volatils peuvent être remplacés par de petits réfrigérants de LIEBIG.

Pour le chauffage, on emploie des brûleurs BUNSEN ordinaires, qui, comme le montre le dessin, doivent être placés latéralement, au-dessous de la chemise de vapeur. Aux endroits où les

Fig. 26.



flammes viennent rencontrer la surface de chauffe sont dans le support des découpures en forme de croissant garnies de toile métallique et de papier d'amiante et qui sont recouvertes d'une voûte d'amiante *d*. Les anneaux *h*₁ et *h*₂ protègent le vase à ébullition contre l'action directe de la flamme ; *ss* sont des tubes en papier d'amiante pour le dégagement des gaz de la flamme. En cas

aussi le vase à ébullition directement par une petite flamme qui ne le touche qu'incomplètement ; mais dans la plupart des cas la chaleur transmise par la chemise de vapeur est suffisante pour amener le liquide intérieur à une parfaite ébullition. La véritable ébullition se reconnaît comme dans la forme ancienne, à la constance du thermomètre.

Enfin la fig. 26 représente le schéma d'un appareil à ébullition de construction plus récente (1), dans lequel le chauffage se fait par un courant de la vapeur du dissolvant ; l'appareil est donc basé sur ce phénomène que la vapeur du dissolvant se condense en partie dans la dissolution, par suite de la moindre tension de vapeur de celle-ci, et la chaleur dégagée par la condensation amène la solution à sa température d'ébullition.

Le vase à ébullition est, comme dans l'appareil antérieur, un

(1) BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. **40**, 129 (1902) ; quelques innovations à la méthode (p. ex. le chauffage par un courant électrique) ont été indiquées dans Zeitschr. physik. Chem. **63**, 177 (1908).

cylindre de verre A muni d'un tube latéral t_1 pour l'introduction de la substance et du tube t_2 pour le réfrigérant à reflux. A cet vase est soudé le manteau de vapeur G. La vapeur formée sort par le tube D de 7 mm. de diamètre extérieur, frangé à son extrémité inférieure et descendant jusque près du fond du vase ; une partie s'y condense et la portion non liquéfiée arrive au tube à reflux K et au contact du réfrigérant N repasse à l'état liquide. Le liquide ainsi reformé peut à volonté être ramené au vase à ébullition ou à la chemise de vapeur. Le dessin de la fig. 26 représente le retour direct au tube à ébullition ; mais par la rotation du réfrigérant à reflux, on peut faire en sorte que le liquide passe par une ouverture du tube rodé et revienne dans la chemise de vapeur par le tube E. On peut donc, de cette façon, laisser dans le tube à ébullition une quantité plus ou moins grande de liquide, à volonté. On détermine la concentration par la pesée de la substance introduite et par la mesure du volume de la dissolution, et pour cela le tube à ébullition est muni d'une division en millimètres. Le tube latéral H sert à introduire le liquide dans la chemise de vapeur ; R est un tube de sûreté qui empêche le liquide du tube à ébullition d'être refoulé dans la chemise de vapeur. Le tube M peut être muni d'un tube à chlorure de calcium. Le chauffage se fait comme dans les appareils précédents.

L'exactitude de la mesure est certainement la plus grande dans l'appareil décrit en premier lieu ; mais comme dans la pratique de la détermination des poids moléculaires une précision très grande n'est pas nécessaire, on prendra le plus souvent le dernier appareil, dont le maniement est le plus commode.

Etude des substances volatiles. — L'utilisation de la formule précédente suppose que la substance dissoute ne se vaporise pas avec le dissolvant, condition qui, d'après l'expérience, est suffisamment réalisée lorsque le point d'ébullition de cette substance est d'environ 130° au-dessus de celui du dissolvant.

Si le corps dissous se vaporise d'une façon sensible, son poids moléculaire est le même à l'état de vapeur (p. 170) qu'à l'état de dissolution quand la tension partielle de sa vapeur est proportionnelle à sa concentration dans la solution, ou, en d'autres termes, lorsque la vapeur de la substance dissoute suit la loi d'absorption de HENRY ; si la substance a en solution un poids moléculaire autre qu'à l'état gazeux on trouve des écarts très marqués de la simple proportionnalité ; nous en étudierons les lois dans le troisième livre, chap. III.

D'après ces considérations, il n'y a aucune difficulté (1) à étendre la théorie de l'appareil pour l'ébullition au cas où le corps dissous a une tension propre ; mais ici nous nous bornerons à montrer brièvement que dans ce cas encore l'appareil est capable de nous renseigner sur l'état moléculaire de la substance dissoute. Supposant cette substance assez volatile, l'applicabilité de la loi de HENRY se manifestera par ce fait, que les variations du point d'ébullition (qui suivant les conditions [voir p. 122] peuvent consister en une élévation ou en un abaissement) sont proportionnelles à la concentration ; dans ce cas la substance a le même poids moléculaire en solution qu'à l'état de vapeur. Si cette condition n'est pas réalisée, il n'y a plus proportionnalité entre la variation du point d'ébullition et la concentration.

Pour les mesures par la méthode du point de congélation, il est indifférent que la substance dissoute soit facilement volatile ou non.

Abaissement de la solubilité. — Une troisième méthode qui est venue récemment s'ajouter aux deux méthodes de RAOULT-VAN'T HOFF qui viennent d'être décrites, repose sur cette proposition établie théoriquement et expérimentalement par l'auteur de ce livre (p. 157 et 166), que *la diminution relative de solubilité qu'un dissolvant (par exemple l'éther) éprouve par rapport à un autre (par exemple l'eau) par suite de l'addition d'une substance étrangère est égale au nombre des molécules dissoutes de cette substance étrangère divisé par le nombre des molécules du dissolvant.* Donc si L est la solubilité d'un dissolvant par rapport à un second, L' celle de ce même dissolvant additionné pour 100 gr. de m gr. de substance ; on calcule le poids moléculaire de cette substance de la même façon que par l'abaissement de la tension de vapeur, au moyen de grandeurs directement mesurables (p. 296) :

$$M = M_0 \frac{mL'}{100(L - L')},$$

où M_0 est le poids moléculaire du premier dissolvant, avec la valeur qu'il a dans le second.

Pour déterminer les solubilités, on peut employer des méthodes physiques ou chimiques, et en réalité on n'a pas besoin des valeurs absolues, mais seulement du rapport des solubilités avant

(1) NERNST, Zeitschr. physik. Chem., **8**, 46 (1894) ; Beckmann, *ibid.* **17**, 140 (1895).

et après l'addition de la substance. Quand on opère avec l'éther et l'eau (1), on utilisera avantageusement l'appareil de BECKMANN pour le point de congélation, dans lequel on mettra 20 cmc. d'éther et 50 cmc. d'eau. Le point de congélation de l'eau est alors celui de la solution saturée d'éther dans l'eau (— 3°85). Si maintenant l'on dissout une troisième substance dans l'éther, la solubilité de l'éther dans l'eau diminue proportionnellement au nombre de molécules dissoutes et le point de congélation de l'eau va s'élever. Cette élévation du point de congélation peut être évaluée avec précision, et, comme de nombreuses expériences l'ont montré, la méthode est susceptible de la même exactitude que celle de RAOULT-VAN'T HOFF. De même que la méthode de l'ébullition suppose que la substance n'est pas volatile, la méthode en question suppose qu'elle est insoluble dans l'eau.

La méthode précédente a été perfectionnée par F W. KÜSTER. (Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 324 et 328, 1894) qui, pour l'un des dissolvants, choisit le phénol, et pour l'autre, une solution saturée de chlorure de sodium; il détermine par titrage la solubilité du phénol. TOLLOCZKO détermine la diminution de solubilité produite par addition d'une substance étrangère en lisant directement la variation du volume de l'éther absorbé par une quantité d'eau relativement grande. Cette dernière méthode ne laisse rien à désirer au point de vue de la simplicité, surtout pour les solutions concentrées.

Partage d'une substance entre deux dissolvants. — Une méthode très simple et exacte pour comparer l'état moléculaire d'une substance dans deux liquides qui ne se dissolvent l'un l'autre qu'en proportion limitée consiste à *déterminer la relation du coefficient de partage et de la concentration*; si l'état moléculaire est le même dans les deux dissolvants (p. 171), ce coefficient est indépendant de la concentration; dans le cas contraire, il varie avec la concentration d'une façon marquée (On reviendra sur cette question dans le Livre III, chap. 3).

Rôle du dissolvant. — Les méthodes qui viennent d'être exposées pour la détermination du poids moléculaire des corps en dissolution reposent toutes sur le même principe, qui consiste précisément en la mesure de la pression osmotique et en son interprétation dans le sens de la règle d'AVOGADRO généralisée par VAN'T HOFF. Par conséquent, ces méthodes, tout différentes qu'elles paraissent, ont toujours jusqu'ici conduit au même résultat quand il s'est agi des mêmes substances dissoutes dans les mêmes dissolvants. Mais

(1) NERNST, Zeitschr. physik. Chem. 6, 573 (1890).

on connaît de nombreux cas où une même substance dans différents dissolvants n'a pas le même état moléculaire ; ainsi l'acide acétique dans le benzène, pour des concentrations qui ne sont pas trop faibles, est formé presque exclusivement de molécules correspondant à la formule $(\text{CH}^3\text{COOH})^2 = 120$; dans l'éther la molécule est $\text{CH}^3\text{COH} = 60$, et dans l'eau, l'acide acétique est même, comme nous le verrons plus loin, dissocié électrolytiquement en ses ions CH^3COO^- et H^+ ; à l'état gazeux nous trouvons que, suivant les conditions extérieures, il est plus ou moins complètement constitué par des molécules « normales » CH^3COOH .

Ce résultat ne contredit nullement l'exactitude de la méthode et n'a même rien de surprenant ; l'état moléculaire d'une substance vaporisée ou dissoute ne peut pas seulement varier avec les conditions extérieures de température ou de pression, ce dont nous avons de nombreux exemples, mais encore avec la nature du solvant dans lequel nous la faisons dissoudre.

Maintenant la question se pose de déterminer si la grandeur moléculaire qu'un corps possède à l'état gazeux ou en dissolution, n'est pas due à une *action chimique* du dissolvant. La réponse à cette question est d'un grand intérêt, mais jusqu'ici elle n'a pas été donnée. Car il faut bien remarquer qu'une combinaison éventuelle des molécules du dissolvant avec celles du corps dissous, la concentration étant assez faible, *ne change pas le nombre de molécules dissoutes et par suite n'a pas d'influence sur la pression osmotique*, de sorte qu'elle ne change pas le point de congélation, S'il est possible que la *force dissociante* (BECKMANN) de l'eau comme dissolvant soit réellement fondée, étant donnée la propriété de l'eau de pouvoir se combiner aux substances dissoutes, de les hydrater, nous n'avons aucune raison péremptoire pour ou contre cette opinion (1). D'une façon générale la méthode osmotique ne nous fournit aucune conclusion sur une combinaison éventuelle des molécules du dissolvant avec celles du corps dissous ; c'est ce qui a été souvent méconnu (Nous donnerons plus de détails Livre III, Chap. 2).

Il faut encore se garder d'une erreur qui a souvent été commise au sujet de la méthode précédente ; on a pensé qu'elle pouvait aussi nous renseigner sur la grandeur du dissolvant lui-même à l'état liquide. Ainsi lorsque RAOULT et RECOURA (2) trouvèrent pour l'abais-

(1) Voir BRUHL, Zeitschr. physik. Chem., **18**, 514 (1895) et **27**, 319 (1898).

(2) C. R. **110**, 402 ; Zeitschr. physik. Chem. **5**, 423 (1890).

sement de la tension de vapeur de l'acide acétique, au lieu de la formule (p. 300)

$$M = 60 \frac{m p'}{100(p-p')},$$

où 60 représente le poids moléculaire de l'acide acétique, la formule

$$M = 1,61 \times 60 \frac{m p'}{100(p-p')},$$

ils crurent devoir en conclure que le poids atomique de l'acide acétique liquide est

$$M_0 = 1,61 \times 60 = 97.$$

Cette conclusion n'est pas fondée ; le résultat obtenu par ces expérimentateurs s'explique simplement parce que la densité de la vapeur saturée de l'acide acétique à la température de l'expérience (118°) est environ 1,61 fois plus grande que la densité théorique (2,08), et que c'est le poids moléculaire qu'on en tire (97) qui doit entrer dans la formule. En même temps ces expériences prouvent que la pression osmotique des substances dissoutes est normale, c'est-à-dire obéit aux lois des gaz, même quand la vapeur du dissolvant est anormale.

Dans le chap. 7 de ce Livre, nous parlerons d'une relation qui paraît exister entre la force dissociante d'un dissolvant et sa constante diélectrique.

Poids moléculaire des gaz et des liquides fortement comprimés.

— Pour les gaz fortement comprimés la règle d'AVOGADRO n'est plus applicable, mais nous avons vu dans le chapitre précédent que la formule de VAN DER WAALS se vérifie d'une façon satisfaisante. Par son origine elle suppose que l'état moléculaire n'est pas changé par la compression ; ainsi donc si une substance ne satisfait pas à cette équation, nous pouvons en conclure que la condition indiquée n'est pas remplie.

De même, d'une façon moitié empirique et moitié théorique, les règles obtenues dans le chapitre précédent pour les substances qui se comportent normalement peuvent être utilisées pour obtenir des conclusions correspondantes.

Nous avons vu p. 262 que la densité critique est 3,7 à 3,8 fois la densité théorique. Pour l'alcool éthylique, ce rapport s'élève à 4,02, ce qui, d'accord avec les méthodes que nous allons étudier, indique une polymérisation. Un autre critérium (1), c'est l'écart

(1) Voir tout particulièrement GUYE (Arch. des Sciences phys. et nat. de Genève, 31, 38 (1894)).

de la règle de CAILLETET et MATHIAS (p. 259) que l'alcool présente d'une façon nettement marquée. La marche des courbes des tensions de vapeur paraît être un indice particulièrement sensible pour la polymérisation à l'état liquide, comme nous l'avons déjà vu p. 265 sur l'exemple de l'alcool et de l'eau. Grâce à cette circonstance que la polymérisation lors de la liquéfaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui entraîne une forte augmentation de la chaleur de vaporisation, nous verrons dans le chapitre 5 de ce livre un moyen certain de reconnaître une polymérisation éventuelle.

Toutefois, bien que nous soyons à même de décider (voir les deux paragraphes suivants) s'il y a ou non association dans l'état liquide, jusqu'ici nous n'avons malheureusement aucune méthode certaine de détermination quantitative du degré d'association.

Poids moléculaire et chaleur de vaporisation. — D'après p. 70, on a pour la chaleur moléculaire de vaporisation

$$\lambda = RT^2 \frac{dLg p}{dT} \quad (1)$$

ou, par transformation,

$$\frac{\lambda}{T} = R \frac{dLg p}{dLg T}. \quad (2)$$

Dans la théorie de VAN DER WAALS (voir p. 255) le coefficient différentiel du second membre doit avoir la même valeur pour toutes les substances dans des états correspondants. Mais on se trouve en présence d'un fait sur lequel GULDBERG (1) a appelé l'attention ; c'est que la température absolue d'ébullition, pour les substances les plus diverses, est environ les $\frac{2}{3}$ de la température critique absolue, comme on le voit dans le tableau suivant :

Substance	Temp. crist. abs. (T_1)	Temp. d'éb. abs. (T_2)	$\frac{T_2}{T_1}$
Oxygène.	155	90	0,58
Oxyde azoteux	300	184	0,60
Chlore	414	240	0,58
Anhydride sulfureux	420	263	0,61
Ether éthylique	467	308	0,66
Alcool éthylique	516	351	0,68
Phénol	691	454	0,66

(1) Zeitschr. physik. Chem. 5, 374 (1880).

Comme conséquence, on obtient ce résultat, que *le quotient de la chaleur moléculaire de vaporisation par la température d'ébullition mesurée à l'échelle absolue doit être un nombre à peu près constant*. En fait cette loi a été formulée et jusqu'à présent elle a été considérée comme exacte, au moins d'une façon approchée (règle de TROUTON) ; la valeur du quotient précédent a été trouvée de 20 à 22.

Une étude plus exacte faite sur des substances à points d'ébullition très différents montre cependant que ce quotient n'est nullement constant, mais qu'il augmente avec la température d'une façon nette et régulière (1).

Dans le calcul thermodynamique des chaleurs de vaporisation, il faut tenir compte de ce qu'au point d'ébullition des substances dont les molécules sont fort grandes la vapeur saturée n'obéit plus rigoureusement aux lois des gaz (voir aussi p. 70) ; des formules développées p. 266 on tire facilement

$$\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \text{Lg} \frac{p_1}{p_2}, \quad (3)$$

où p_1 et p_2 désignent les tensions de vapeur correspondant aux températures absolues T_1 et T_2 ; toutefois T_1 et T_2 doivent être assez peu différents l'un de l'autre pour que leurs moyennes géométrique et arithmétique soient pratiquement égales.

La formule (3) donne effectivement des valeurs qui concordent bien avec les mesures directes ; le plus souvent les nombres ainsi calculés sont plus exacts que ceux qu'on a trouvés par la mesure calorimétrique pour les chaleurs de vaporisation.

Le tableau page suivante contient pour quelques substances les valeurs de la température d'ébullition T_0 et de la chaleur de vaporisation λ à cette température, calculées par la formule (3) ; pour l'hydrogène seulement on a introduit la valeur obtenue calorimétriquement par DEWAR (2) avec, semble-t-il, beaucoup de certitude.

On voit que $\frac{\lambda}{T_0}$ augmente nettement et régulièrement avec la température absolue ; l'expression indiquée dans la dernière colonne (que j'ai trouvée par certaines considérations qui ne peuvent être exposées ici)

$$\frac{\lambda}{T_0} = 9,5 \log T_0 - 0,007 T_0, \quad (4)$$

(1) NERNST, Gött. Nachr. Heft 1, 1906 ; voir aussi BINGHAM, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 723 (1906).

(2) Proc. Roy. Soc. 76, 325 (1905).

concorde tellement bien avec les observations que nous pourrions la désigner sous le nom de *règle de TROUTON révisée*.

Substance	T_0	λ	$\frac{\lambda}{T_0}$	$9,5 \log T_0 - 0,007 T_0$
Hydrogène	20,4	248	12,2	12,3
Azote	77,5	1362	17,6	17,4
Argon	86,0	1460	17,0	17,8
Oxygène	90,6	1664	18,3	18,0
Méthane	108	1951	18,0	18,6
Ether éthylique	307	6466	21,1	21,5
Sulfure de carbone	319	6490	20,4	21,6
Benzène	353	7497	21,2	21,7
Acétate de propyle	375	8310	22,2	21,8
Aniline	457	10500	23,0	22,1
Salicylate de méthyle	497	11000	22,2	22,1

Les substances qui à l'état gazeux possèdent une densité de vapeur normale, mais qui à l'état liquide se polymérisent sensiblement, présentent des valeurs plus élevées que celles qu'indique la formule précédente :

	T_0	λ	$\frac{\lambda}{T_0}$	$9,5 \log T_0 - 0,007 T_0$
Alcool	351	9448	26,9	21,7
Eau	373	9650	25,9	21,8

On a ainsi un critérium de plus pour l'association à l'état liquide. Comme il est d'ailleurs manifeste que par l'association λ , aussi bien que T_0 , doit augmenter, on en conclura que la première valeur doit être plus fortement influencée que la seconde.

La façon dont se comporte l'acide acétique est assez remarquable :

	T_0	λ	$\frac{\lambda}{T_0}$	$9,5 \log T_0 - 0,007 T_0$
Acide acétique	391	5400	13,8	21,9

Maintenant l'acide acétique possède à l'état gazeux (p. 309) un poids moléculaire moyen 97, au lieu de la valeur normale $\text{CH}^3\text{COOH} = 60$; rapportons alors λ à 97 gr. d'acide acétique, $\frac{\lambda}{T_0}$ prend la valeur $\frac{8730}{391} = 22,1$, qui coïncide pratiquement avec la valeur calculée (21,9). De là on peut conclure avec une certaine probabilité que l'acide acétique a aussi à l'état liquide un poids moléculaire 97, correspondant à une certaine polymérisation.

Poids moléculaire et tension superficielle. — Nous devons une très importante méthode de détermination du poids atomique des

liquides à EÖTVÖS (1), qui par une série d'expériences a trouvé confirmée la remarquable règle suivante : γ désignant la tension superficielle d'un liquide (p. 66) exprimée en dynes, v le volume moléculaire (le poids moléculaire multiplié par le volume spécifique, c'est-à-dire l'espace occupé par un mol du liquide), on a la relation

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k (T_0 - T), \quad (1)$$

où T_0 est une température peu différente de la température critique et k une constante indépendante de la nature du liquide. Cette relation fut plus tard contrôlée expérimentalement par RAMSAY et SHIELDS (1) et l'équation (1) fut mise sous la forme

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k (\tau - d), \quad (2)$$

où τ est compté à partir du point critique dans le sens de la température décroissante et d doit, dans la règle, être pris très voisin de 6 ; cependant l'équation (2) n'est exacte que si τ a été choisi plus grand que 35° environ ; elle ne s'applique donc pas au voisinage du point critique.

Imaginons le mol de forme sphérique ; son rayon est proportionnel à $\sqrt[3]{v}$ et sa surface est proportionnelle à $v^{\frac{2}{3}}$; par conséquent

$\gamma v^{\frac{2}{3}}$ est une grandeur proportionnelle à l'énergie superficielle moléculaire de la sphère. Les équations (1) et (2) expriment simplement que le coefficient de température de l'énergie superficielle moléculaire (à une distance suffisante du point critique) est indépendant de la nature particulière du liquide.

Ecrivons que l'énergie superficielle moléculaire est égale à $\gamma v^{\frac{2}{3}}$, le coefficient de température k serait environ 2,27, d'après EÖTVÖS, et environ 2,12 d'après RAMSAY et SHIELDS.

On peut encore exprimer la loi d'EÖTVÖS de la façon suivante : le travail dépensé pour la formation de la surface d'un mol de forme sphérique d'un liquide varie avec la température de la même façon pour tous les liquides. Ceci s'applique, d'après la loi d'AVOGADRO, au travail pour la formation d'un mol d'un gaz sous pression constante ; dans ce dernier cas ce travail, d'après l'équation des gaz, est simplement proportionnel à la température absolue.

Les liquides suivants se comportent normalement, c'est-à-dire

(1) Wied. Ann. **27**, 482 (1886).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 433 (1893).

qu'ils fournissent pour le coefficient de température de la tension superficielle moléculaire des valeurs très voisines de 2,12 :

	<i>k</i>
Oxyde azoteux	2,27
Benzène.	2,17
Chlorobenzène.	2,08
Tétrachlorure de carbone	2,11
Ether éthylique	2,17
Sulfure de carbone	2,02
Benzaldéhyde	2,16
Nitrobenzène	2,09
Aniline	2,05
Pyridrine	2,23
Trichlorure de phosphore	2,10

et en outre une nombreuse série d'éthers sels qui ont été étudiés (1).

Fournissent des valeurs anormales de *k* (plus faibles et dépendant de la température) : les alcools (1,0 — 1,6), les acides organiques (0,8 — 1,6), l'acétone (1,8), le phénol (1,7), le propionitrile (1,5), le nitroéthane (1,7), le méthyluréthane (1,6), la valéroxime (1,7), l'eau (0,9 — 1,2). Pour obtenir avec ces liquides la valeur normale du coefficient de température, il faudrait élever le poids moléculaire, c'est-à-dire admettre l'association des molécules. Mais un calcul certain du degré d'association basé sur l'écart de la valeur normale ne paraît pas possible dans l'état actuel de nos connaissances.

La *démonstration théorique* de la règle d'Eörvös peut être donnée de la façon suivante. Le travail nécessaire pour amener une molécule d'un liquide de l'intérieur dans la couche superficielle est égal à celui qu'il faut pour faire passer une molécule de la surface dans l'espace offert à la vapeur (2) ; l'énergie superficielle moléculaire est proportionnelle au premier et la chaleur moléculaire de vaporisation est proportionnelle au second, d'où il suit que ces deux grandeurs sont aussi proportionnelles entre elles, le facteur de proportion dépendant des unités choisies. Nous avons vu précédemment que, d'après la théorie des états correspondants, le quotient de la chaleur moléculaire de vaporisation

(1) RAMSAY et ASTON, *Zeitschr. physik. Chem.* **15**, 98 (1894) ; GUYE et BAUD, *ibid.* **42**, 379 (1903) ; GRUNMACH, *Drudes Ann.* **15**, 401 (1904) ; BOLLE et GUYE, *Journ. chim. phys.* **3**, 38 (1905).

(2) STEFAN, *Wied. Ann.* **29**, 555 (1886) ; voir aussi A. BRANDT, *Drudes Ann.* **10**, 783 (1903).

sation par la température, à des températures réduites égales, doit être le même pour tous les liquides; la même chose doit donc avoir lieu pour le quotient de l'énergie superficielle moléculaire par la température.

Si maintenant nous écrivons l'équation (empirique) (1)

$$\frac{\gamma v^{\frac{2}{3}}}{T} = k \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

d'après ce qui précède, k doit être indépendant de la nature du liquide considéré — règle d'EÖTVÖS (1).

Ainsi une grande divergence de la valeur de k avec la valeur normale nous permet simplement de conclure immédiatement à un grand écart de la substance avec le théorème des états correspondant et seulement d'une façon indirecte à une association des molécules; en même temps il paraît évident que, ainsi que nous l'avons déjà dit, il n'est pas possible de calculer le degré d'association d'après l'écart que présente avec la valeur normale la valeur numérique de k fournie par la substance considérée. Mais il semble que la valeur de k est peu influencée par l'inexactitude du théorème des états correspondants, tandis qu'elle le serait beaucoup par la polymérisation, et c'est cette circonstance qui doit faire que la règle d'EÖTVÖS est, comme on sait, un moyen très utile pour décider de l'état moléculaire des liquides. Toutefois, par analogie avec la règle de TROUTON (p. 311), il ne faudra employer la règle d'EÖTVÖS qu'avec prudence pour les liquides ayant des points d'ébullition très bas ou très élevés.

L'analogie ci-dessus mentionnée de l'énergie superficielle et de la chaleur de vaporisation moléculaires exigerait d'ailleurs pour la différence des chaleurs moléculaires du liquide et de la vapeur ($M_c - C_p$, p. 68) les mêmes relations que pour k .

On verra au chapitre 5 de ce livre une autre méthode pour l'étude de l'état moléculaire d'un liquide. Dans une étude intéressante sur la tension de vapeur des mélanges, LINEBARGER (2) s'est servi de la pression partielle des composants pour établir s'il y a association ou non. — Ajoutons, en terminant ce chapitre, que toutes les méthodes que nous venons de citer s'accordent d'une façon remarquable à nous indiquer que la majeure partie des liquides qu'on a étudiés ne sont pas polymérisés, mais que

(1) Voir aussi les considérations théoriques de VAN DER WAALS, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 713 (1894).

(2) Amer. chem. Journ. **17**, 615, 690 (1895).

certaines classes de corps, comme les acides, les alcools, et surtout l'eau, forment à l'état liquide des molécules complexes (peut-être principalement des molécules doubles); ces substances trahissent d'ailleurs la même tendance à l'état gazeux et à l'état dissous.

Poids moléculaire des solides. — Nous n'avons actuellement aucun moyen de connaître le poids moléculaire d'un corps à l'état solide; aussi nos conceptions moléculaires sur l'état solide d'agrégation sont-elles encore très vagues (p. 273). La question nous promet quelque espoir pour les substances qui se trouvent en solution solide très étendue, auxquelles la règle d'Avogadro pourra probablement être appliquée (p. 188).

Les résultats atteints par cette dernière voie ne sont pas encore exempts de doute; voir pour cela NERNST, *Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 137 (1892); KUSTER, *ibid.* **13**, 445 (1894); **17**, 337 (1895); HOITSEMA, *ibid.* **17**, 1 (1895); WURFEL, *Dissertation*, Marburg 1896; BOBLENDER, *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beil.* **12** (1898).



CHAPITRE IV

CONSTITUTION DES MOLÉCULES

Allotropie et Isomérisation. — Les propriétés de tous les corps varient avec les conditions extérieures sous lesquelles nous les étudions. Ces conditions extérieures, qui exercent la plus grande influence sur la manière d'être tant chimique que physique des substances, sont en première ligne la *température* et la *pression* ; mais la magnétisation, l'électrisation, l'éclairement, etc. peuvent, aussi, suivant les circonstances, modifier les propriétés dans un sens ou dans l'autre. Lorsqu'on décrit la façon d'être et de se comporter d'une substance chimiquement individualisée, on devra donc indiquer dans quelles conditions extérieures elle a été étudiée.

De plus, les propriétés de deux corps de composition chimique différente sont toujours différentes dans toutes les conditions ; il se produit toujours un changement dans l'allure physique et chimique d'une combinaison, lors même que nous remplaçons dans sa molécule un seul atome par un autre, mais cette modification peut être d'importance très variable. Les atomes qui peuvent se remplacer mutuellement dans l'édifice moléculaire sans que l'habitus du composé éprouve une variation trop marquée sont dits chimiquement analogues ; nous avons vu dans les éléments d'une même colonne verticale du système périodique des groupes de tels éléments analogues. Bien que souvent le changement de propriétés d'une combinaison dû au remplacement d'un atome par un atome d'un autre élément qui se comporte de la même façon ne soit que minime, il n'en est pas moins réel dans tous les cas ; *deux substances dont toutes les propriétés sont identiques possèdent aussi la même composition.*

Mais la proposition inverse n'est nullement nécessaire ; deux substances qui, étudiées dans les mêmes conditions extérieures, se

comportent différemment n'ont pas forcément une composition différente. Ceci est vrai pour les éléments comme pour les combinaisons, ainsi que le montre la propriété de pouvoir prendre dans les mêmes conditions extérieures des états d'agrégation différents. Nous connaissons en outre beaucoup d'éléments qui, à l'état solide se présentent sous diverses modifications, que nous désignons sous le nom « *d'états allotropiques* » ; le phosphore est connu sous deux modifications, l'une jaune, l'autre rouge ; dans ces deux états, sous les mêmes conditions extérieures, cet élément présente dans ses propriétés physiques et chimiques de telles différences qu'on serait tenté de croire qu'on a affaire à des substances de nature différente ; le carbone se trouve à l'état de diamant, de graphite et de ce que l'on nomme carbone amorphe ; le soufre suivant son mode de préparation, est cristallisé sous une forme rhombique ou sous une forme monosymétrique, etc. Dans l'idée de la théorie atomique, on pourrait faire l'hypothèse que chez les substances allotropiques les atomes entrent en nombres différents dans l'édifice moléculaire et y sont disposés différemment. Nous n'avons aucun autre point d'appui pour cette hypothèse, car jusqu'ici nous n'avons pu avoir aucune vue de la constitution moléculaire des corps solides.

Un cas qui se rencontre beaucoup plus fréquemment encore est celui où une combinaison chimique peut se présenter sous diverses modifications, non seulement à l'état solide, mais dans tous les états d'agrégation. De telles combinaisons sont dites *isomères* (1) ; c'est précisément pour l'explication des cas d'isomérisie que l'hypothèse moléculaire a rendu des services signalés, puisqu'elle a souvent fait découvrir de nouveaux cas de combinaisons isomères ; inversement nous trouvons plusieurs fois dans l'histoire de la chimie théorique ce fait, que les efforts tentés pour expliquer certains rapports d'isomérisie ont conduit à des perfectionnements de l'hypothèse moléculaire, qui, inversement, ont provoqué d'autres recherches expérimentales.

Au sujet de l'histoire de la théorie de l'isomérisie, qui est aussi celle de la théorie de la constitution, nous ferons remarquer ce qui suit : en 1823, LEBIG, a trouvé que le fulminate d'argent analysé par lui a la même composition que le cyanate d'argent, étudié en 1822, par WÖHLER. En 1823, Faraday a constaté que le benzène, qu'il avait découvert, a la même composition que l'acétylène, et en 1828 WÖHLER a obtenu la transformation directe d'un isomère en un autre, celle

(1) L'oxygène ordinaire et l'ozone nous fournissent un exemple d'isomérisie chez un élément.

du cyanate d'ammonium en urée. Le nombre des cas d'isomérisie s'accumula bientôt d'une façon extraordinaire ; en 1832, BERZÉLIUS a reconnu l'isomérisie de l'acide racémique et de l'acide tartrique, etc., et la chimie organique en a surtout fourni beaucoup d'exemples lorsqu'on eut réussi à en découvrir la signification théorique. Pour le développement de la stéréochimie du carbone l'impulsion décisive fut donnée par l'isomérisie des acides lactiques étudiée par WISLIZENUS (1871) et par celle des acides fumarique et maléique (1887), tandis que la stéréochimie de l'azote a trouvé sa première base expérimentale dans le cas d'isomérisie de la benzildioxime, observé par GOLDSCHMIDT en 1883 et étudié par W. MEYER et AUWERS en 1888. En 1891, LE BEL a trouvé le premier exemple de l'azote pentavalent optiquement actif.

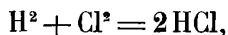
Constitution des molécules. — On peut se demander si la diversité des propriétés des composés isomères a pour base la diversité de la grandeur moléculaire et si, par conséquent, les atomes qui entrent dans la molécule de la combinaison, quoique unis dans le même rapport quantitatif, ne sont pas en même nombre dans deux molécules isomères. L'expérience répond qu'à la vérité cette circonstance contribue fréquemment à la diversité des propriétés, mais qu'elle n'est pas suffisante pour expliquer tous les cas d'isomérisie. A côté des substances de même composition et de grandeur moléculaire différente, comme l'acétylène C^2H^2 , et le benzène, C^6H^6 (isomérisie dans le sens le plus étendu ou *polymérisie*), on connaît, surtout parmi les combinaisons du carbone, de nombreuses substances qui, malgré leur allure physique et chimique très différente, possèdent la même composition et la même grandeur moléculaire (isomérisie dans le sens le plus restreint ou *métamérisie*).

L'existence des composés métamères nous donne un moyen de préciser nos conceptions sur l'association des atomes en molécules ; elle exclut d'abord l'hypothèse que les atomes d'une combinaison chimique puissent occuper dans l'assemblage moléculaire toutes les positions imaginables, comme le peuvent les molécules d'un mélange liquide homogène ; dans le cas contraire, de même que dans le rapprochement de quantités déterminées de substances différentes, telles que l'eau et l'alcool, on n'obtient qu'un seul mélange physique de propriétés bien définies, ainsi par la réunion d'un certain nombre d'atomes de divers éléments en une molécule d'une combinaison chimique, celle-ci devrait toujours avoir les mêmes propriétés, ce qui est réfuté par la possibilité d'obtenir des combinaisons métamères. On doit plutôt admettre que dans la molécule existent entre les atomes certaines forces qui déterminent leur position relative, et que cette position relative peut changer suivant le mode d'assemblage des atomes. *La diversité dans les propriétés physiques et chimiques des combinaisons métamères doit donc*

tenir à une diversité dans la disposition des atomes dans la molécule, ou bien, comme on dit, doit se ramener à une constitution différente de la molécule.

Les forces chimiques. — Nous ne savons actuellement rien de précis, ni sur la nature des forces qui maintiennent les atomes dans l'assemblage moléculaire et les empêchent de se disperser en obéissant à leur mouvement thermique, ni sur la loi de l'action de ces forces ; cependant nous avons des motifs d'admettre que ces forces chimiques, comme celles qui nous servent à expliquer les phénomènes de capillarité et autres analogues, n'agissent qu'au voisinage immédiat des atomes et diminuent très vite à distance. Pour expliquer les différences dans les propriétés réagissantes des éléments et dans la solidité avec laquelle les atomes sont unis les uns aux autres dans les diverses combinaisons, il faut admettre de plus que l'action réciproque des atomes varie dans la plus large mesure avec la nature de ceux-ci ; en outre, pour expliquer ce fait que des atomes de même espèce peuvent aussi s'unir en molécules, nous sommes encore obligés d'admettre que les forces chimiques agissent aussi entre les atomes d'un même élément et qu'elles sont extrêmement variables avec sa nature.

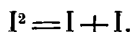
La réponse à la question de savoir comment varient ces forces avec la nature des éléments réagissants est rendue extraordinairement difficile par cette circonstance que, dans la grande majorité des cas, ce n'est pas une seule action réciproque, mais bien la différence de deux actions réciproques, qui intervient. Par exemple, dans la formation de l'acide chlorhydrique,



ce n'est nullement ce qu'on nomme l'affinité du chlore pour l'hydrogène qui est seule efficace, mais avant qu'un atome de chacun des éléments puisse entrer en réaction, il faut que soit déjà relâché le lien qui unit les deux atomes en une molécule H^2 ou Cl^2 . Si la réaction se fait dans le sens de l'équation ci-dessus, de gauche à droite (comme c'est le cas aux températures qui ne sont pas trop élevées), elle a lieu à l'encontre des affinités des atomes H entre eux et des atomes Cl aussi entre eux, et dans le sens de l'affinité réciproque des atomes H et Cl ; si elle se fait dans le sens inverse (comme cela a lieu à haute température), elle marche à l'encontre de l'affinité des atomes différents et suivant celle des atomes de même espèce. Il en est de même pour presque toutes les réactions qu'on a étudiées de près, de sorte que c'est seule-

ment dans des cas extrêmement rares qu'il est possible de tirer de la marche d'une réaction une conclusion simple sur l'intensité des forces chimiques. L'affinité varie certainement dans tous les cas avec les conditions extérieures de température et de pression, bien que de façon très diverse, même au point de vue simplement qualitatif, mais où chercher cette variation, c'est ce que le plus souvent nous ignorons complètement. Par exemple, dans le cas précédent, nous ne pouvons indiquer comment avec la température varie l'affinité entre les atomes de même espèce et les atomes d'espèce différente ; tout ce que nous pouvons conclure de la marche de la réaction, c'est qu'à basse température l'affinité entre les atomes différents est prépondérante, tandis qu'à haute température c'est l'affinité entre les atomes semblables qui l'emporte.

Pour obtenir une vue plus précise du mode d'action des forces d'affinité, il faut d'abord s'adresser aux réactions où ces forces interviennent avec la plus grande simplicité possible ; c'est ce qui a lieu lorsqu'une molécule complexe se divise en d'autres plus simples (dissociation) ou, inversement, lorsque plusieurs molécules s'unissent en une seule plus complexe (addition) ; ici la transformation chimique se fait à l'encontre ou dans le sens d'une seule affinité. Le cas le plus simple est encore celui où deux atomes élémentaires s'unissent en une molécule, ou, inversement, celui où une molécule formée de deux atomes d'un même élément se divise en deux, comme cela a lieu, par exemple, dans la dissociation de la vapeur d'iode :



L'étude des conditions dans lesquelles ces réactions se réalisent nous renseigne sur l'affinité qui règne entre les atomes élémentaires considérés.

Théorie de la valence. — Sans nous engager dans des considérations purement spéculatives sur la nature de l'affinité, il nous est possible de concevoir l'enchaînement des atomes dans la molécule suivant un certain schéma, ce qui ne facilite pas seulement d'une façon extraordinaire la vue d'ensemble et la classification des combinaisons chimiques, mais encore, sous certain point de vue, nous rend intelligible la faculté de réaction et allège le travail de la mémoire. Beaucoup d'observations nous ont appris que fréquemment des éléments ou des radicaux peuvent se remplacer mutuellement dans l'assemblage moléculaire, sans que la faculté de réaction des molécules éprouve une modification considérable. Dans

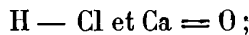
de nombreux cas, par exemple, il a été possible d'introduire dans la molécule, à la place de l'atome d'hydrogène, un atome des éléments F, Cl, Br, I, Li, Na, K etc., ou certains groupements atomiques comme NH^2 , NH^4 , CH^3 , C^2H^5 , C^6H^5 , etc. ; il en résulte toujours, il est vrai, une modification des propriétés physiques et chimiques des molécules, mais il reste néanmoins une ressemblance nettement marquée entre la nouvelle et la première combinaison. Cette notion, basée sur un nombre immense d'observations, s'exprime en disant que ces éléments ou radicaux sont *chimiquement équivalents*. Il y a d'autres éléments chimiquement équivalents O, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba, etc. qui peuvent aussi souvent se remplacer mutuellement dans l'édifice atomique sans renverser de fond en comble la manière d'être de la combinaison ; dans les séries verticales du tableau de la p. 206 sont rangés un certain nombre de tels éléments.

On a en outre observé que des éléments de groupes non équivalents peuvent aussi se remplacer facilement, mais pas de telle façon qu'un atome d'un élément puisse prendre dans la molécule la place d'un atome de l'autre ; dans ce remplacement un certain nombre d'atomes de l'élément d'un groupe se substitue à un nombre *différent* d'atomes de l'élément de l'autre groupe ; deux atomes H, Li, Na, F, Cl, etc. peuvent fréquemment remplacer un atome O, Mg, etc. Par cette voie on arrive à la comparaison de la *valence chimique* des éléments appartenant aux différents groupes et à sa détermination quantitative. Comme on ne connaît aucun élément dont les atomes puissent entrer en nombre plus grand que 1 à la place d'un atome d'hydrogène, la valence de ce dernier a été prise comme unité, c'est-à-dire qu'on désigne l'hydrogène et les éléments semblables comme *univalents* ; alors l'oxygène, le magnésium, etc. sont *divalents* ; l'azote, le phosphore etc. sont *trivalents* ; le carbone, le silicium, etc. sont *quadrivalents*, etc.

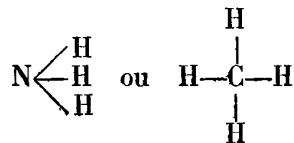
Pour expliquer cette manière d'être, on admet ordinairement que la force chimique des atomes élémentaires n'agit pas uniformément suivant toutes les directions dans l'espace, comme on est forcé de l'admettre, par exemple, pour l'attraction gravitationnelle d'un point matériel ou pour l'attraction réciproque des molécules d'un liquide, mais que *l'affinité agit exclusivement ou principalement suivant certaines directions ; le nombre de ces directions privilégiées ou rayons correspond, d'après cette conception, à la valence de l'atome*. La force chimique de l'hydrogène n'agit donc que suivant une seule direction, celle de l'oxygène suivant deux, celle du carbone suivant quatre directions, etc. La jonction des atomes dans

l'assemblage moléculaire se conçoit comme produite par une ligne de force partant d'un atome allant s'unir à une ligne de force émanant d'un autre atome ; en d'autres termes, on considère les valences des divers atomes comme se saturant mutuellement.

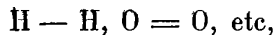
Les considérations qui viennent d'être exposées nous permettent d'obtenir une vue d'ensemble, sinon de toutes les combinaisons possibles, du moins en général de celles qui se forment facilement et de préférence et se distinguent par une stabilité relativement grande. Ainsi les éléments univalents, comme le chlore et l'hydrogène, ou les éléments divalents, tels que le calcium et l'oxygène, d'après ces considérations et conformément à l'expérience, sont aptes à former des combinaisons de grande stabilité



les traits d'union représentent, suivant l'usage, les lignes de force qui aboutissent l'un à l'autre. De même la faculté de former des combinaisons comme



se comprend facilement. Il n'est pas non plus étonnant que des atomes de même espèce puissent s'unir en molécules, comme



parce que leur constitution s'explique par le même schéma que celui de la combinaison d'éléments différents. Au sujet de la capacité de saturation des valences, nous pouvons admettre que toute valence peut être satisfaite par une autre, peu importe qu'elle provienne d'un atome de même espèce ou d'espèce différente, bien que la saturation puisse produire des enchainements de quantités d'atomes les plus diverses.

Théories dualistiques et unitaires. — D'après ce que nous venons de voir, on doit considérer la faculté de saturation réciproque des valences comme illimitée, et, de même que deux masses de matière pondérable s'attirent mutuellement, quelle que soit leur constitution, ainsi deux de ces lignes de forces que nous appelons des valences, exercent toujours, dans des conditions appropriées, une action réciproque, quels que soient les atomes dont elles émanent ; mais il n'en est pas moins vrai que l'intensité de cette action *dépend dans une large mesure de la nature des atomes entre lesquels elle*

s'exerce et aussi du nombre et de la nature des autres atomes qui se trouvent dans l'édifice moléculaire. Un fait surprenant, c'est que, dans l'ensemble, les atomes et les complexes atomiques qui leur sont comparables, les radicaux, peuvent se répartir en deux groupes, entre lesquels il est impossible de méconnaître un contraste polaire ; tandis que les atomes ou les radicaux appartenant à un même groupe manifestent vis-à-vis les uns des autres une indifférence chimique plus ou moins marquée, on observe en général entre les représentants séparés de l'un et de l'autre groupe des indices d'une vive affinité. A l'un des groupes appartiennent l'hydrogène, les métaux, des radicaux, tels que NH^+ , etc. ; dans l'autre groupe sont les halogènes et les autres métalloïdes, ainsi que des radicaux tels que OH , SO^+ , etc.

L'existence d'un contraste polaire dans l'action chimique réciproque est donc indubitable, et elle apparaît sous un jour plus lumineux dans les phénomènes de l'électrolyse, où les représentants du premier groupe (positif) se rendent à la cathode, et ceux du second groupe (négatif) à l'anode ; la découverte de ces phénomènes conduisit DAVY et surtout BERZÉLIUS (1810) à l'établissement de la *théorie électro-chimique* ; ce dernier faisait de ce dualisme évident de l'affinité réciproque le guide conducteur dans toute recherche chimique et expliquait ce contraste polaire par celui des charges électrostatiques positive et négative.

Mais on reconnut bientôt l'impossibilité de conserver cette manière de voir ; abstraction faite de certains défauts que la théorie présentait du côté physique de la question et qui rendaient ses prémisses insoutenables, on découvrit des phénomènes chimiques qui se trouvaient en opposition formelle avec la conception exclusivement dualistique ; comment peut-on à ce point de vue expliquer la faculté de combinaison très énergique de deux atomes de même espèce, que l'on constate dans les molécules de beaucoup d'éléments (comme H_2 , O_2 , Cl_2 , etc.), et aussi l'allure étrange du carbone, qui peut s'unir avec la même énergie à l'hydrogène et au chlore, à des éléments dont l'un est des plus fortement positifs, et l'autre des plus fortement négatifs ?

Au lieu de tirer cette conclusion que dans l'action chimique réciproque il y a des forces qui agissent suivant le mode polaire (comme l'attraction et la répulsion électriques) et d'autres qui agissent selon le mode unitaire (comme l'attraction newtonienne de la matière pondérable), on a préféré par la suite, par opposition à la théorie exclusivement dualistique de BERZÉLIUS, adopter une conception non moins exclusivement unitaire, ce qui s'expli-

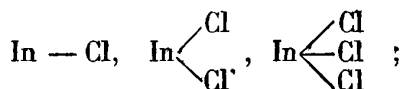
que historiquement par cette circonstance que pour les combinaisons du carbone, objet des études de la chimie organique alors en plein épanouissement, le point de vue dualistique est effectivement insuffisant. Il semble qu'aujourd'hui, où les phénomènes de l'électrolyse excitent de nouveau un vif intérêt, le dualisme tende à reconquérir une partie du terrain perdu et que l'on ait une intelligence plus profonde et plus exacte de cette notion, d'ailleurs indispensable au chimiste moderne, de l'allure positive ou négative de beaucoup d'éléments ou de radicaux.

Variabilité de la valence. — La propriété des forces chimiques d'être variables avec les conditions extérieures de température et de pression, avec la présence d'autres substances et surtout avec la nature des atomes réagissants, explique la diversité des transformations chimiques. Un problème essentiel de la chimie théorique serait d'exprimer en nombres et mesures la variation de l'affinité en fonction des facteurs que nous venons d'indiquer. Jusqu'à quel point est-il résolu ? c'est ce que nous verrons lorsque nous traiterons la théorie de l'affinité ; pour le moment, nous nous bornerons à ce qui est le plus important au point de vue de la théorie de la valence.

Le nombre des valences qu'un atome utilise dans l'assemblage moléculaire, de même que l'intensité avec laquelle ces valences maintiennent les liaisons, est variable entre certaines limites. Tandis qu'il n'y avait aucun doute sur ce dernier point, on a, au contraire, cherché jusqu'à ces derniers temps à maintenir la doctrine de la constance de la valence ; on invoquait, d'une part, la possibilité pour certaines valences de demeurer non saturées, pour expliquer les cas où un atome met en jeu moins de valences qu'on ne lui en attribue, et, d'autre part, on a trouvé l'idée des « combinaisons moléculaires » pour rendre compte de la possibilité d'existence de ces complexes moléculaires chez lesquels le nombre des valences effectives paraissait trop petit pour expliquer le maintien de l'assemblage. Nous n'examinerons pas ici jusqu'où dans ces essais d'explication les mots remplacent la notion absente de la nature de la valence ; un fait subsiste, c'est que jusqu'ici il a été impossible de faire rentrer toutes les combinaisons chimiques dans les schémas de structure indiqués plus haut, de sorte qu'il ne reste provisoirement qu'à prendre note de la variation de la valence chimique, ce qui ne diminue guère la grande importance de la théorie de la valence pour la systématique chimique.

Toutefois pour beaucoup de combinaisons chez lesquelles le

nombre des valences agissantes paraissait trop petit au premier abord, on a pu trouver une formule de constitution plus en harmonie avec la doctrine de la valence, comme le montrent en particulier d'une façon convaincante les schémas de structure des combinaisons non saturées, où l'on conserve cependant la tétravalence du carbone; l'artifice simple par lequel on est arrivé au but souhaité consiste, comme on sait, à admettre que plusieurs valences de deux atomes de C peuvent se saturer mutuellement et que les atomes de C peuvent former des anneaux, hypothèses qui ont obtenu le même triomphe dans le domaine théorique et dans le domaine expérimental. Mais ces succès, que l'on doit au développement logique de la théorie de la constance de la valence, ne doivent pas nous fermer les yeux vis-à-vis de certains faits qui, provisoirement au moins, paraissent inexplicables de ce point de vue. Un fait particulièrement remarquable a été découvert par NILSON et PETTERSON (1), qui prouve l'existence de trois chlorures d'indium même à l'état gazeux :



et même dans les combinaisons du carbone on a pu constater des changements de la valence, dans des cas relativement très rares, il est vrai.

En fait, les conceptions de la théorie cinétique des gaz conduisent à ce résultat, que des relations aussi simples que celles qu'exigerait la constance de la valence sont peu probables. Ce qu'on nomme la stabilité des combinaisons chimiques apparaît comme la résultante de deux forces opposées, dont l'une, la force chimique proprement dite, tend à maintenir les atomes unis dans la molécule, tandis que l'autre, qui provient du mouvement thermique des atomes, tend à relâcher le lien moléculaire. Il est évident que cette dernière doit varier avec la température et sans aucun doute augmenter avec elle; nous ne savons rien de la nature de la première et nous ne pouvons par conséquent rien affirmer de sa variation avec la température. Plus l'attraction chimique devient prépondérante, plus stable sera la combinaison. Nous trouvons ici des relations qui sont comparables à celles que nous avons vues dans la théorie cinétique des liquides (p. 243), et de même que la tension de vapeur d'un liquide résulte du concours des forces qui proviennent du mouvement thermique des molécules liquides et

(1) Zeitschr. physik. Chem. 2, 669 (1888).

de celles qui proviennent de leur attraction mutuelle, tension qui peut être prise pour la mesure de la propriété de vaporisation, ainsi la faculté de dissociation et de réaction des combinaisons paraît être due au concours de forces analogues. Par ces considérations on s'explique immédiatement que la stabilité des complexes moléculaires dépende des conditions extérieures de température et de pression, ce qui a été souvent observé ; les lois en question seront étudiées plus complètement dans la théorie de l'affinité. On peut par cette voie se rendre compte du changement souvent observé de la valence chimique, car le mouvement thermique des atomes dans la molécule pourrait facilement faire disparaître l'action de quelques-unes de ces lignes de force que nous nommons des valences.

Les combinaisons moléculaires (1). — La formation de ces combinaisons chimiques bien caractérisées, où il semble y avoir en jeu plus de valences que d'après l'ensemble de leurs propriétés on n'en peut attribuer aux atomes composants, présente plus de difficultés d'explication que celle des composés où il reste des valences non saturées, en d'autres termes, où moins de valences entrent en jeu qu'on n'en reconnaît aux atomes composants. L'eau et beaucoup de sels doivent être considérés comme des combinaisons complètement saturées, chez lesquelles il n'y a plus de valences libres pouvant fixer d'autres atomes ; cependant les sels hydratés cristallisés sont manifestement des combinaisons formées selon les règles des proportions multiples. Le phénomène présenté par de nombreux sels qui cristallisent ensemble et forment des sels doubles, également en proportions stœchiométriques, est comparable à la fixation de l'eau de cristallisation. L'éther méthylique peut s'unir à une molécule d'acide chlorhydrique, ce qui est en contradiction formelle avec la théorie si bien établie de la valence des composés organiques. Si l'on considère l'oxygène comme rigoureusement divalent, l'existence de molécules de la grandeur $(H^2O)^3$ est inexplicable, et cependant nous sommes bien forcés de reconnaître leur présence dans la vapeur d'eau et en solution, etc.

De tels complexes, formés par l'union de composés saturés, sont appelés *combinaisons moléculaires* ; du point de vue de la théorie de la valence, on suppose que les composants de ces agrégats ont conservé un certain degré d'indépendance et que la liaison ne se

(1) Voir A. NAUMANN, Die Molekülverbindungen. Heidelberg, 1872.

fait pas par des lignes de force allant d'un atome à un autre, mais que le lien est dû à une attraction réciproques des molécules.

On a fait dans ces derniers temps beaucoup de tentatives pour soumettre les combinaisons moléculaires à un schéma de valences, en admettant, dans le sens de la conception que nous venons d'indiquer, qu'entre les molécules s'exercent des forces analogues à celles qu'on a supposées pour expliquer la saturation réciproque des valences des atomes ; mais jusqu'ici on n'est pas arrivé à un résultat général satisfaisant. Il me semble qu'il y a à la base de ces tentatives une faute de principe. Il paraît nécessaire, en effet, d'établir une distinction nette entre les combinaisons qui n'existent qu'à l'état solide et se détruisent par la dissolution ou la vaporisation, et celles dont l'existence à l'état de dissolution ou à l'état gazeux est sûrement démontrée. Il serait possible (1) que dans les combinaisons de la première catégorie il s'agisse simplement de l'interposition des divers réseaux cristallins (p. 96) des composants ; on arriverait ainsi à des combinaisons qui se plient, il est vrai, à la loi des proportions constantes et multiples, mais chez lesquelles les actions des valences entre les composants n'ont pas à intervenir. Si, au contraire, les molécules d'une combinaison peuvent exister à l'état de gaz ou de dissolution et, en général, à l'état amorphe, nous sommes bien obligés d'admettre une action des valences pour maintenir l'assemblage, sans quoi le mouvement thermique des molécules amènerait la séparation des composants.

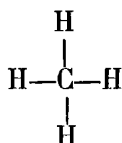
Nous parlerons dans le chapitre 7 des remarquables essais de A. WERNER pour créer une systématique des combinaisons moléculaires.

Combinaisons du carbone. — La théorie de la valence a pu être appliquée avec un succès immense et indéniable à presque toutes les combinaisons du carbone ou combinaisons organiques, où l'on est en partie déjà arrivé et en partie sur le point d'arriver à établir, pour toute combinaison réellement existante et dont les réactions sont suffisamment connues, un schéma de structure théoriquement possible qui nous représente la quintessence de ses propriétés chimiques. La raison en est que, par suite de l'abondance des matériaux et de la diversité des relations, toutes les théories ont trouvé ici de nombreuses occasions d'être soumises au feu de l'expérience ;

(1) Voir à ce sujet la conception de SOHNCKE (Ztschr. f. Krist. **14**, 417 et 426), d'après laquelle l'eau de cristallisation des sels, par exemple, serait due à ce qu'un système formé d'un réseau de points du sel serait pénétré d'un réseau de points congruents, mais autrement disposés, formés de molécules d'eau.

mais le grand développement de la chimie structurale s'explique principalement parce que, d'après ce que nous savons, les relations sont en réalité plus simples dans la chimie organique que partout ailleurs, et que le carbone, malgré l'immense variété de ses combinaisons, a sous beaucoup de rapports une allure plus régulière que les autres éléments.

La base de la chimie structurale est la quadrivalence du carbone, qui, après les travaux préparatoires de FRANKLAND, a été affirmée d'une façon décisive en même temps (1858) par COUPER et par KÉKULÉ ; c'est surtout ce dernier qui a reconnu et démontré sa fécondité. En supposant introduits à la place des atomes d'hydrogène du méthane



successivement d'autres atomes ou radicaux univalents, ou bien admettant deux atomes d'hydrogène remplacés par un atome ou un radical divalent, etc., on réussit à établir pour l'immense multitude des composés du carbone des formules de structure, qui non seulement sont parfaitement conformes à la théorie de la valence, mais encore apprennent à celui qui sait les lire beaucoup de choses sur les réactions et les propriétés physiques des combinaisons qu'elles représentent.

Particularités des combinaisons du carbone. — Le fait qu'il y a une « chimie organique » soulève la question de savoir quelles particularités distinguent tellement les combinaisons qu'on étudie dans cette branche de la chimie, que le professeur, aussi bien que le chercheur, les sépare de tout le reste du domaine de la chimie dans la façon de les traiter ou de les étudier. Nous faisons abstraction ici de cette circonstance que les substances de la chimie organique présentent un intérêt spécial pour la physiologie animale et végétale et qu'elles sont particulièrement précieuses pour le médecin et l'industriel, circonstance qui, bien que de nature extérieure et accidentelle, est certainement de la plus haute importance ; mais ce que nous désirons surtout savoir, ce sont les causes qui font que l'allure physique et chimique des combinaisons organiques paraît à certains points de vue si différente de celle des autres combinaisons.

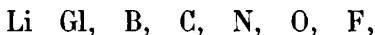
Sans aucun doute c'est le carbone lui-même qui donne son

empreinte à la « chimie des composés du carbone » ; il s'agit donc d'expliquer en quoi cet élément prend une position spéciale. VAN'T HOFF (1) a établi les points suivants :

1. La quadrivalence du carbone fait que le nombre des dérivés d'une combinaison du carbone est extrêmement considérable.

2. La propriété des atomes de carbone de s'unir entre eux et de façon très diverse rend possible les combinaisons les plus variées.

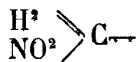
3. Les propriétés du carbone le placent entre les éléments positifs et les éléments négatifs, ce qui lui donne la faculté de se combiner aux éléments les plus différents, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le chlore, etc. ; de là résulte aussi pour ce corps la faculté de se prêter alternativement à des phénomènes de réduction et d'oxydation, ce qui est d'une si haute importance pour la vie animale et végétale. Si nous examinons la première série horizontale du système périodique (p. 206)



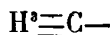
nous trouvons que le carbone est en quelque sorte au point d'inversion des affinités, car à sa droite sont les éléments nettement négatifs et à sa gauche les éléments nettement positifs.

La température exerce d'ailleurs une influence marquée sur le carbone ; aux températures élevées son affinité pour l'oxygène augmente, il devient franchement *positif* ; il est possible qu'un fort abaissement de la température agisse en sens contraire.

4. Selon la façon dont trois valences du carbone sont satisfaites, la quatrième peut être formellement positive, ou négative, ou le plus souvent intermédiaire. Ainsi le groupement libre



est fréquemment négatif ; le groupe



(groupe méthyle) ne peut pour ses réactions être comparé mieux qu'à l'hydrogène ; par conséquent il est nettement positif ; enfin le groupe du cyanogène



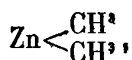
peut être tantôt positif, tantôt négatif.

5. Une autre propriété caractéristique, c'est l'*inertie* des liaisons

(1) Ansichten über die org. Chem. I, p. 34 et suiv. ; II, p. 240 et suiv. Braunschweig, 1881.

du carbone, ce qui est cause de la *lenteur des réactions* par lesquelles les combinaisons du carbone se détruisent ou se forment, lenteur qui caractérise la chimie organique et par conséquent se retrouve dans l'activité vitale des animaux et des plantes.

Ainsi il est probable que la possibilité d'existence d'une combinaison



tandis que la combinaison hydrogénée correspondante



est inconnue, ne s'explique pas tant par l'affinité plus grande du groupe méthyle pour le zinc, comparée à celle de l'hydrogène, que parce que la première combinaison se détruit beaucoup plus lentement que la seconde ; un fait d'ailleurs bien connu, c'est que beaucoup de dérivés carbonés sont bien plus stables que le composé primitif (l'acide méthylsulfonique $\text{CH}^3 \text{SO}^2 \text{OH}$ est beaucoup plus stable que l'acide sulfureux $\text{H}-\text{SO}^2-\text{OH}$; on connaît des éthers de l'acide orthocarbonique instable, etc.).

La même inertie de la liaison du carbone permet de construire des molécules dont l'agencement est pour ainsi dire demesurément artificiel et n'a plus rien de naturel ; par un choc plus ou moins énergique se produit le passage à une forme plus stable avec nouvelle disposition des atomes. Fréquemment il arrive qu'une grande quantité d'énergie se trouve alors mise en liberté, et la transposition devient une *explosion*, qui aboutit à la destruction de la molécule ; on s'explique ainsi pourquoi la chimie organique présente un si grand nombre de substances explosives.

Méthodes pour déterminer la constitution. — Le grand développement de la chimie organique structurale et les succès d'expérience extraordinaires que l'on doit à son application raisonnée, prouvent de la façon la plus frappante combien a été heureux l'établissement de la théorie de la « constitution des molécules ». Dans ce qui suit j'ai essayé, en suivant un exposé de VAN'T HOFF (1), d'indiquer brièvement les principes qui guident habituellement le chimiste organicien dans l'établissement de ses schémas de structure.

1. Dans la recherche du mode de liaison des atomes dans la

(1) *Ansichten uber die org. Chemie. Braunschweig, 1884.*

molécule d'un composé du carbone qu'on a reconnu comme unitaire, dont la composition a été fournie par l'analyse et dont la grandeur moléculaire a été déterminée avec une certitude complète par l'une des méthodes décrites au chapitre III, c'est d'abord la *valence* des atomes contenus dans la combinaison (quadrivalence du carbone, quintivalence ou trivalence de l'azote, divalence de l'oxygène, univalence de l'hydrogène et des halogènes, etc.) qui fournit les premiers points d'appui, en ce sens que par là le nombre des formules de constitution imaginables se restreint considérablement, et d'autant plus que les éléments particuliers se montrent plus constants dans le nombre de leurs valences.

2. De nouvelles bases nous sont données par le *mode de préparation* d'une substance de constitution inconnue au moyen d'autres de constitution connue, ou inversement par le retour de la première à celles-ci; dans bien des cas on peut admettre que les substances formées ont une constitution qui se rattache étroitement à celle des substances primitives, et ceci est d'autant plus sûr que les transformations directe et inverse se font plus facilement et que les variations d'énergie qui en dépendent sont plus faibles. L'inertie particulière des liaisons du carbone, qui imprime à toute la chimie de cet élément son cachet particulier (p. 331), justifie dans le cas considéré cette supposition, que *dans la transformation le nombre des valences qui se délient et se relie est aussi faible que possible*. Cette méthode de détermination de la constitution est certainement celle qui mérite le plus de confiance, et c'est aussi la plus fréquemment employée; mais, étant donnée la facilité avec laquelle les valences changent leur rôle dans les composés inorganiques, elle est principalement utilisée pour les combinaisons du carbone.

3. L'expérience a montré que la faculté de réaction de certains groupements atomiques (comme OH, CO, C⁶H⁵, NH², etc.) se conserve souvent sans altération, quelle que soit pour le reste la composition de la molécule; on peut, en conséquence, d'après les réactions d'un composé décider de l'existence dans sa molécule des groupements en question (*Principe de l'analogie dans les réactions*).

4. Une méthode extrêmement élégante consiste à chercher le *nombre des dérivés isomères*; si l'on examine, en effet, combien de combinaisons nouvelles peuvent se former par une même substitution (par exemple par celle d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène), on voit sûrement si les divers atomes remplacés exercent ou non des fonctions différentes dans l'assemblage moléculaire; ainsi le fait qu'il n'y a qu'un chlorure de phényle C⁶H⁵Cl

nous montre que dans le benzène tous les atomes d'hydrogène ont la même liaison ; la découverte des trois acides benzoïques hydroxylés a imposé la distinction des trois positions ortho, para et méta, ce qui a été d'une importance capitale pour la détermination de la structure du benzène, etc. (Voir aussi p. 338, la discussion sur le nombre des chlorures de méthylène).

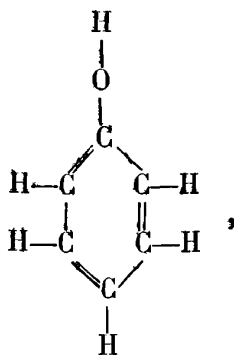
5. De la facilité plus ou moins grande avec laquelle un produit de décomposition se forme aux dépens d'une combinaison, on peut avec assez de probabilité tirer une conclusion, savoir si les composants du produit de décomposition étaient plus ou moins rapprochés dans la molécule de la combinaison. Ainsi, dans les mêmes conditions, une substance formera un anhydride d'autant plus facilement que l'hydroxyle et l'hydrogène qui se détachent de la molécule y sont plus voisins l'un de l'autre. Nous verrons plus loin quels services a rendu à la stéréochimie ce *principe de la réaction intramoléculaire*.

6. Quelquefois on trouve dans la molécule *une action influençante réciproque de la faculté de réaction de certains éléments ou radicaux*, ce qui se manifeste d'autant plus nettement que les atomes qui agissent l'un sur l'autre sont plus rapprochés ; inversement, d'après le mode de réaction d'éléments ou de radicaux contenus dans une combinaison de constitution inconnue, on peut tirer une conclusion au sujet de *leur distance réciproque* et se donner ainsi de nouveaux points d'appui pour l'établissement de la structure. Un fait très remarquable, c'est la grande influence que certains éléments ou radicaux exercent, suivant leur position dans la molécule, sur la puissance de réaction de l'hydrogène basique des acides organiques.

7. Toutes les combinaisons isomères se distinguent plus ou moins les unes des autres par leurs propriétés, comme le point de fusion, le point d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction, etc. ; en plus de la composition, la constitution des substances est donc un facteur important de leurs propriétés physiques. Maintenant si, par l'étude d'un grand nombre de combinaisons de structure connue, on a trouvé des relations entre une propriété physique des combinaisons et leur constitution, inversement on peut souvent avec vraisemblance déduire *des propriétés physiques* d'un composé certaines conclusions touchant sa constitution. Le plus souvent de telles relations (comme, par exemple, celles de la constitution et de l'indice de réfraction) sont de nature purement empirique, et la sécurité avec laquelle on peut les employer augmente simplement avec le nombre des cas concordants ; mais quelquefois

(comme c'est le cas, par exemple, pour la relation entre la constitution et l'activité optique) elles sont basées sur une connaissance plus profonde de leur nature et alors on peut les utiliser en toute sécurité. Tout ce qui a été découvert jusqu'à ce jour dans ce domaine sera rassemblé dans le chapitre 5 de ce livre.

Théorie du benzène. — A l'aide des méthodes que nous venons de décrire, on est arrivé à déterminer avec une grande certitude la constitution d'une multitude de combinaisons du carbone dont le nombre s'augmente de jour en jour. Les formules de constitution ainsi obtenues présentent un grand intérêt, même pour celui qui veut rester en dehors des spéculations théoriques sur la molécule, car elles figurent en quelque sorte sous la forme la plus condensée le résumé de faits d'expérience nombreux et variés, et celui qui sait les lire apprend immédiatement beaucoup de choses sur la nature des combinaisons qu'elles représentent. Si l'on considère, par exemple, la formule de constitution du phénol, telle qu'elle résulte de la théorie de KEKULÉ



on voit du premier coup d'œil qu'un atome [d'hydrogène devra réagir d'une façon toute différente des autres, car il se laisse remplacer avec une grande facilité relative par des radicaux positifs ; que la substitution d'un élément ou d'un radical univalent à l'un des autres atomes d'hydrogène devra donner lieu à des isomères différents, selon l'endroit où elle se fait ; que la rupture de l'anneau formé par les atomes de carbone produit un changement profond dans l'architecture de la molécule, etc.

Les trois isomères qui peuvent être formés par le remplacement dans le phénol (et autres composés analogues) d'un atome d'hydrogène uni directement au carbone sont, comme on sait, distingués par les dénominations ortho méta, et para ; en toute rigueur le nombre des cas d'isomérisie devrait être encore plus

grand et on devrait, par exemple, faire une différence suivant que c'est l'un ou l'autre des deux atomes d'hydrogène voisins du groupe hydroxyle qui est remplacé. Le fait que ce cas d'isomérisie n'a pu jusqu'ici être réalisé a provoqué des explications diverses et a conduit à établir pour le benzène plusieurs formules qui s'écartent de la conception de KÉKULÉ (1). Dans ces derniers temps s'est développée une idée un peu modifiée de la nature de la double liaison, dont nous allons dire quelques mots.

Auparavant on avait déjà souvent remarqué que l'expression « double liaison », ainsi que le symbole $C = C$, répond mal à l'allure effective et principalement aux particularités qui caractérisent la double liaison, qu'elle ne rend pas compte de son peu de stabilité et de sa faculté d'addition. J. THIELE (2) s'est appliqué à perfectionner notre manière de voir au sujet de la double liaison, en introduisant, il est vrai, un élément hypothétique nouveau, mais qui permet d'embrasser un grand nombre des faits observés. Il imagine que lorsqu'une double liaison prend naissance *il n'y a plus que saturation partielle des deux valences*. THIELE trouve pour ses idées le point d'appui le plus important dans ce qu'on nomme les doubles liaisons conjuguées. Si, en effet, le complexe atomique $C = CH - CH = C$ fixe une molécule d'hydrogène ou de brome, ce n'est pas une seule des doubles liaisons qui est supprimée avec formation du groupement $CBr - CHBr - CH = C$, mais bien les deux, avec formation d'une nouvelle double liaison au milieu ; on obtient donc $CBr - CH = CH - CBr$.

C'est ce qu'on ne peut comprendre avec la manière de voir adoptée jusqu'ici. THIELE admet donc que lors de la formation d'une double liaison l'affinité n'est pas complètement saturée, mais qu'il reste à chaque atome une « affinité résiduelle » ou une « valence partielle ». Les deux valences partielles voisines seaturent mutuellement, tandis que les valences extérieures restent non saturées et sont susceptibles de réactions d'addition ; on l'exprime par le symbole suivant :



L'élément ajouté se fixe aux atomes de carbone qui ont des valences partielles libres, et c'est ainsi qu'on peut comprendre la formation du produit $BrC - CH = CH - CBr$. De la même façon

(1) Voir à ce sujet l'étude critique de W. MARCKWALD, Benzoltheorie, Stuttgart 1897, chez F. Encke.

(2) Lieb. Ann. 306, 87 (1899).

Ici les formules de constitution se trouvent aller trop loin, puisqu'il existe moins de combinaisons qu'elles n'en font prévoir. On ne peut pas toutefois en tirer des objections contre leur exactitude, car il est possible que les isomères présumés existent réellement, mais qu'on n'ait pas encore trouvé ni les moyens de les préparer, ni leurs conditions d'existence ; dans beaucoup de cas même on a des raisons de supposer que les deux sortes de molécules sont présentes (par exemple dans l'acide cyanhydrique), mais qu'elles se transforment si facilement et si rapidement l'une en l'autre que la combinaison peut réagir dans le sens des deux formules de structure (Nous donnerons plus de détails sur cette question dans le Liv. III, Chap. Cinétique chimique, paragr. Tautomérie).

Les choses parurent moins simples lorsqu'on eut rencontré des cas où *le nombre des isomères était plus grand que ne le prévoyait et que ne l'admettait la théorie*. L'exemple classique était celui de l'acide lactique, dans l'étude duquel WISLICENUS (1) est arrivé à ce résultat qu'il y a indubitablement plusieurs acides lactiques répondant à la même formule



mais ayant sûrement des propriétés différentes. Stimulé principalement par cette observation, VAN'T HOFF (2) s'est posé la question de savoir quelle modification et quelle extension il fallait apporter à la chimie de la structure pour qu'elle s'applique à toutes les combinaisons observées. La série d'idées par laquelle VAN'T HOFF est devenu le créateur de la stéréochimie sera exposée dans ses traits essentiels dans ce qui va suivre. Pendant le même temps LE BEL développait des idées analogues.

Stéréochimie du carbone. — L'hypothèse fondamentale la plus importante, celle sur laquelle s'appuient toutes les considérations suivantes, consiste en ce que *les quatre valences du carbone sont équivalentes à tous les points de vue*. L'exactitude de cette proposition est d'abord confirmée par ce résultat négatif, qu'on est loin de connaître autant d'isomères qu'il devrait y en avoir si une ou

(1) Lieb. Ann. **156**, 3 ; **157**, 302 (1871).

(2) Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam, 1887. — Lagerung der Atome im Raume, 3 Aufl., Braunschweig, 1898. — Voir aussi A. HANTZSCH, Grundriss der Stereochemie, Breslau, 1893 ; A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie, Braunschweig, 1895.

plusieurs valences du carbone étaient différentes. On ne connaît, par exemple, qu'un chlorure de méthyle, et il y en aurait nécessairement plusieurs si la liaison de l'atome de chlore était différente suivant sa position.

La question du nombre des produits monosubstitués a été attaquée systématiquement par L. HENRY (1) ; en raison de son importance exceptionnelle pour la base de la stéréochimie, nous indiquerons brièvement la voie suivie par ce chercheur. Admettons que les quatre valences du carbone soient différentes, et que la formule du méthane doive s'écrire $\text{CH}_I\text{H}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$, où les indices en chiffres romains des atomes d'hydrogène expriment que ces atomes sont liés au carbone de plusieurs façons différentes ; alors il devrait y avoir quatre produits monosubstitués différents, suivant l'atome d'hydrogène qui est remplacé. Faisons agir le radical univalent A, qui va prendre la place de H_I , de sorte que la combinaison résultante soit $\text{CAH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$. Remplaçons maintenant le radical A par un autre radical B, aussi univalent, c'est-à-dire préparons la combinaison $\text{CBH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$ et introduisons de nouveau dans celle-ci le radical A, qui devra prendre la place d'un autre atome d'hydrogène, soit celle de H_{II} , ce qui nous donnera $\text{CBAH}_{III}\text{H}_{IV}$. Enfin nous remplacerons maintenant le radical B par de l'hydrogène, de sorte que nous aurons $\text{CH}_I\text{AH}_{III}\text{H}_{IV}$. Si les valences I et II sont différentes, il doit en être de même des propriétés de $\text{CAH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$ et de $\text{CH}_I\text{AH}_{III}\text{H}_{IV}$; continuant ainsi, on peut étudier les autres valences du carbone. HENRY a de cette façon préparé successivement tous les quatre nitrométhanés, mais *il est toujours arrivé au même corps*.

Si l'on se demande suivant quelles directions s'épanouissent les quatre valences du carbone, il résulte immédiatement de l'égalité de ces valences qu'elles doivent être dirigées symétriquement dans l'espace ; une telle distribution ne peut se comprendre que de deux façons : les quatre valences doivent, ou bien être dans un même plan et faire entre elles des angles de 90° , ou bien elles doivent être symétriques dans l'espace comme les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.

Les questions d'isomérisie permettront de décider entre ces deux conceptions : si l'on remplace deux atomes d'hydrogène du méthane par deux atomes de chlore, on peut dans le premier cas arriver aux deux chlorures de méthyle suivants,

(1) Bull. Acad. Belg. (3), **12**, N° 12 (1886) ; **15**, 333 (1888).



qui sont différents parce que dans l'un les deux atomes égaux sont vis-à-vis l'un de l'autre, tandis que dans le second ils sont voisins l'un de l'autre. Si, au contraire, les quatre valences du carbone sont disposées à la façon des sommets d'un tétraèdre, les deux atomes de chlore, quelle que soit la façon dont on les a introduits dans la molécule, seront toujours voisins et l'on n'obtiendra qu'un seul chlorure de méthylène. Il en sera de même si deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux radicaux différents, et si trois atomes d'hydrogène sont remplacés par deux radicaux égaux et un troisième différent ; dans tous ces cas, pour échapper à l'admission d'isoméries non observées et très peu probables, *il faut accepter la conception de la disposition tétraédrique des valences dans l'espace.*

Isomérie optique. — Suivant cette manière de voir, le seul cas d'isomérie possible parmi les produits de substitution du méthane est celui où trois atomes d'hydrogène sont remplacés par trois radicaux différents, ou bien, pour s'exprimer d'une façon plus générale, celui où *les quatre valences du carbone sont saturées par quatre radicaux différents.*

Désignons par *a, b, c, d* les divers éléments ou radicaux qui doivent saturer les valences d'un atome de carbone, nous obtenons les deux schémas de la fig. 27, qui malgré leur ressemblance doivent

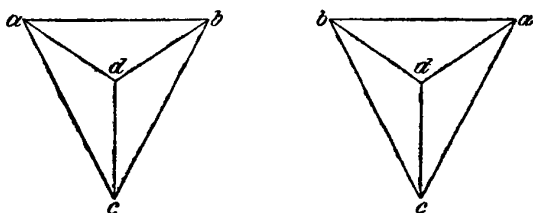


Fig. 27.

correspondre à deux combinaisons différentes, parce qu'ils ne sont pas superposables ; leur différence est comparable à celle de la main droite et de la main gauche ou bien à celle d'un objet et de son image dans un miroir.

La simple vue du dessin fait reconnaître que chez ces deux isomères la plupart des propriétés physiques et chimiques doivent être

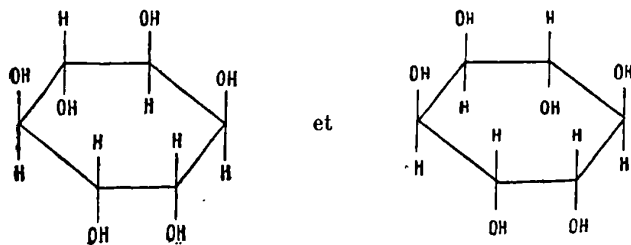
identiques. Les distances des atomes sont les mêmes dans les deux cas ; par exemple, la distance de *a* et *b* est la même dans les deux tétraèdres. La différence consiste simplement en ce que, si nous enlevons l'un quelconque des sommets des deux tétraèdres, par exemple, celui où est fixé le radical *d*, nous parcourons le chemin *a b c* dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre pour le tétraèdre de gauche, et dans le sens inverse pour celui de droite. Comme les deux formes représentées ne possèdent pas de plan de symétrie, un atome de carbone dont les quatre valences sont saturées par quatre radicaux différents est dit « *asymétrique* ».

Ce furent LE BEL et VAN'T HOFF qui, indépendamment l'un de l'autre et en même temps, en 1874, exprimèrent l'idée que les combinaisons douées de pouvoir rotatoire à droite ou à gauche correspondent à ce cas d'isomérisie. En fait les propriétés physiques et chimiques de ces isomères sont exactement les mêmes, et seul le pouvoir rotatoire, de même valeur mais de sens opposé, indique une différence dans leur architecture moléculaire. C'est pourquoi cette isomérisie est appelée isomérisie « *optique* » ; nous nous en occuperons dans le chapitre suivant en même temps que du pouvoir rotatoire.

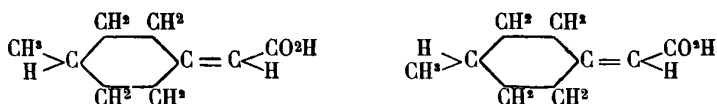
À l'état cristallisé cette isomérisie se manifeste fréquemment par ce que les deux substances cristallisent en les deux formes énantiomorphes.

Les deux isomères représentés dans la fig. 27 possèdent évidemment la même constitution puisque la nature des liaisons est la même sous tous les rapports ; ils ne diffèrent que par la disposition dans l'espace des groupements contenus dans la molécule ; on dit qu'ils ont une « *configuration* » différente.

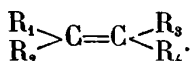
L'isomérisie optique peut encore exister sans que les combinaisons possèdent un atome de carbone asymétrique proprement dit, si les formules dans l'espace ne possèdent pas de plan de symétrie et, en conséquence, ne sont pas superposables à leur image. Un cas de cette nature se présente chez les inosites optiquement actives de composition $C^6H^8(OH)^6$, auxquelles BOUVEAULT (Bull. soc. chim. [3] 11, 144, 1894) a attribué les formules dans l'espace



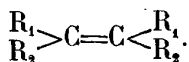
MARCKWALD et METH (Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 4171, 1906) ont réalisé un cas de la même espèce par la synthèse de l'acide méthylcyclohexylidénacétique optiquement actif



Isomérisie géométrique. — Un second cas d'isomérisie remarquable, qui ne peut être expliqué par les formules de structure, se rencontre lors de la double liaison de deux atomes de carbone. Ici encore ce sont principalement les recherches expérimentales de WISLICENUS (1) qui ont démontré l'existence d'une telle isomérisie, tandis qu'à VAN'T HOFF revient le mérite de son interprétation théorique. Lorsque deux valences d'un atome de carbone saturent deux valences d'un autre atome de carbone, ou pour parler le langage de la stéréochimie, lorsque deux sommets d'un tétraèdre s'unissent à deux sommets d'un autre tétraèdre, les quatre sommets restés libres sont dans un même plan ; si en outre les quatre valences libres se saturent par quatre radicaux R_1, R_2, R_3, R_4 , l'un des atomes de carbone fixant les deux premiers radicaux et l'autre atome les deux derniers, on obtient la combinaison

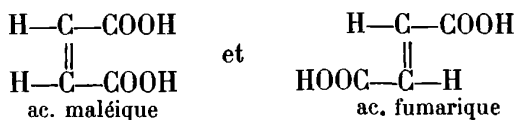


Mais la théorie de VAN'T HOFF fait prévoir deux combinaisons possibles, dans l'une desquelles R_1 et R_3 seraient du même côté du double tétraèdre, tandis que dans l'autre c'est R_1 et R_4 qui seraient du même côté. La même isomérisie est encore à prévoir si les deux atomes de carbone fixent les deux mêmes radicaux, comme dans la combinaison



La figure ci-contre, correspondant à ce dernier cas, représente l'isomérisie de l'acide fumarique et de l'acide maléique.

D'ailleurs on représente commodément cette isomérisie de la façon suivante :



(1) Abh. d. kgl. sächs. Akad. 1887.

Ces isomères ne possèdent pas l'activité optique, parce que les quatre radicaux qui saturent les quatre valences libres du double

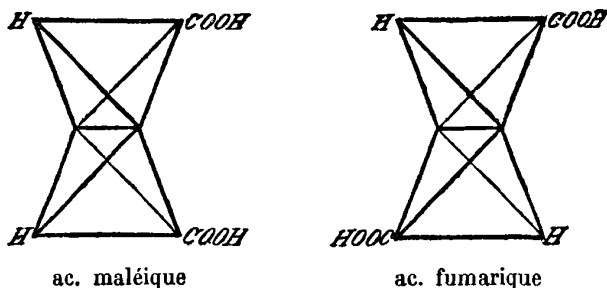
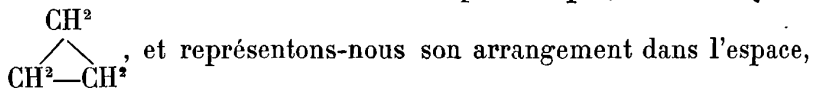


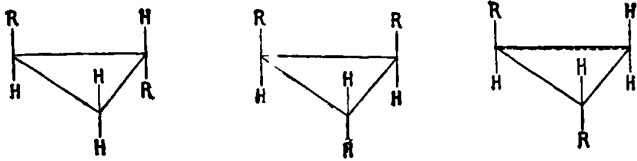
Fig. 28.

tétraèdre de carbone sont dans un même plan ; de plus comme les distances réciproques de deux atomes de même espèce ne sont pas les mêmes dans les deux dessins de la figure 28, les deux isomères se montrent différents sous le rapport de la faculté de réaction, du point d'ébullition, du point de fusion, de la solubilité, etc. Quant à savoir quels sont les groupes qui sont voisins dans un cas quelconque, pourquoi, dans la figure 28, l'un des schémas correspond à l'acide indiqué et l'autre schéma à l'autre acide, nous dirons simplement ici que la réponse à cette question peut être donnée entre autres par le principe de la réaction intramoléculaire (p. 333).

Avec la triple liaison ou liaison *acétylénique*, la théorie ne prévoit pas de nouveau cas d'isomérisation, et l'expérience n'en a pas fourni ; mais, comme dans le diméthylène (éthylène), on peut observer dans les polyméthylènes des cas d'isomérisation géométrique. Considérons l'anneau de carbone le plus simple, le triméthylène

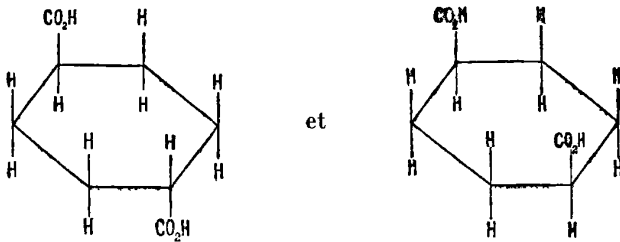


nous voyons immédiatement que, par l'introduction de deux substituants sur des atomes de carbone différents, on pourra obtenir une isomérisation géométrique, suivant que ces substituants seront dans la position *cis*, c'est-à-dire seront tous deux d'un même côté du plan de l'anneau, ou bien dans la position *trans*, l'un étant d'un côté du plan de l'anneau et l'autre de l'autre côté. Dans ce dernier cas il y a même deux isomères possibles, qui, comme un objet et son image, ne sont pas superposables, de sorte qu'il y aura en tout trois isomères, figurés par les schémas suivants :



En fait on a obtenu deux acides triméthylène-carboniques différents (1), dont l'un est vraisemblablement divisible en deux composants d'activité optique égale et contraire.

On connaît aussi des cas d'isomérisie chez les dérivés d'anneaux d'un plus grand nombre de chaînons ; les recherches de VON BAEYER (2) sur les acides phthaliqnes hydrogénés nous ont fourni de nombreuses observations qui confirment la théorie. Tandis que nous ne connaissons aucun cas d'isomérisie chez les dérivés mono-substitués de l'hexaméthylène, nous connaissons deux acides hexahydrotréphthaliqnes, conformément aux formules



Le premier est l'analogue de l'acide fumarique, et le second, de l'acide maléique.

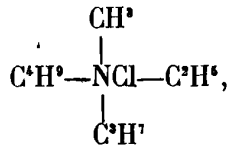
Stéréochimie de l'azote et des autres éléments. — A côté de la stéréochimie du carbone commence à se développer depuis quelque temps une stéréochimie de l'azote, qui a déjà fourni des résultats dignes d'attention. D'après les expériences faites jusqu'ici, aux deux groupes des combinaisons stéréo-isomères du carbone correspondent parfaitement deux groupes de combinaisons stéréo-isomères de l'azote. LE BEL (3) a, en effet, préparé une combinaison dans laquelle le groupe NX, X étant un radical univalent, tient la place d'un atome de carbone asymétrique ; les quatre valences libres de ce groupe sont saturées par quatre radicaux différents.

(1) BUCHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 702 (1890).

(2) Lieb. Ann. **245**, 103 (1888) ; **251**, 258 (1889) ; **258**, 1, 143 (1890).

(3) Comptes rend. **112**, 724 (1891) ; **129**, 548 (1899).

La combinaison préparée par LE BEL est le chlorure d'isobutylpropyléthylammonium



qui par des végétations de champignons a été obtenue sous *forme optiquement active* ; l'activité persiste quand on remplace le chlore par le radical de l'acide acétique. La combinaison précédente correspond donc parfaitement à l'isomérisie optique du carbone (1).

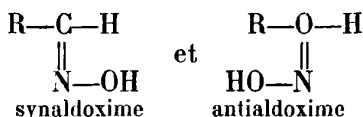
D'autre part HANTZSCH et WERNER, déjà avant LE BEL, avaient préparé des combinaisons de l'azote géométriquement isomères, qu'on pouvait considérer comme dérivant des isomères du carbone dans lesquels on aurait remplacé le groupe CH par l'azote trivalent. Comme ceci, d'après l'expérience, est souvent possible, on est porté à admettre que les trois valences de l'azote ne sont pas dans un même plan, mais qu'elles ont la même direction (approximativement au moins) que les trois valences libres du groupe CR. Il résulte de là que *si deux valences de l'azote se rattachent à un atome de carbone, il doit se produire un cas d'isomérisie géométrique correspondant parfaitement à celui qui a été décrit p. 341, et qui peut s'exprimer par les deux formules suivantes considérées dans l'espace :*



On a surtout observé beaucoup d'exemples de ce cas intéressant d'isomérisie parmi les oximes asymétriques, c'est-à-dire chez les combinaisons où l'hydroxyle joue le rôle du radical R₃. A laquelle de ces deux configurations correspond chacun des isomères ? c'est ce qu'on pourra décider d'après le principe de la réaction intra-moléculaire (p. 333) des groupes voisins dans l'espace ; si, par exemple, des deux aldoximes stéréo-isomères $\overset{\text{H}}{\text{R}} > \text{C} = \text{N} - \text{OH}$ formées par les aldéhydes avec l'hydroxylamine, l'une se décompose facilement, et l'autre difficilement, en nitrile $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$ et en eau, on est conduit à admettre que dans la première les groupes

(1) Voir E. WEDEKIND, Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig, 1907.

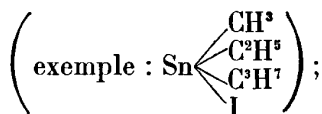
H et OH qui s'éliminent à l'état d'eau sont voisins dans l'espace, tandis que dans la dernière ils sont plus éloignés l'un de l'autre ; à la première et à la seconde correspondent, par conséquent, les formules respectives



Le cas des trois benzile-dioximes isomères s'interprète d'une façon analogue par les formules



Outre le carbone et l'azote, on a trouvé dans ces derniers temps quelques autres éléments qui peuvent aussi être les noyaux de molécules optiquement actives. Ainsi POPE et PEACHY ont préparé des combinaisons actives du soufre (1) et de l'étain (2)



POPE et NEVILLE, une combinaison active du sélénium (3). On a parfois réussi pour ces combinaisons à obtenir les deux composants actifs de pouvoir rotatoire opposé.

(1) Journ. Chem. Soc. London, **77**, 1072 (1900).

(2) Proc. Chem. Soc. **16**, 42 (1900).

(3) Proc. Chem. Soc. **18**, 498 (1902).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ARCHITECTURE MOLÉCULAIRE

Généralités. — D'après la théorie de la structure développée dans le chapitre précédent, trois facteurs ont une influence décisive sur les propriétés d'une combinaison : 1° la composition chimique ; 2° la constitution, c'est-à-dire le mode d'enchaînement des atomes ; 3° la configuration, c'est-à-dire la disposition des atomes dans l'espace. Une variation d'un de ces facteurs entraîne nécessairement une modification plus ou moins profonde des propriétés de la combinaison.

Cette notion nous impose le problème de rechercher les relations qui existent entre l'*architecture de la molécule* (en comprenant dans cette expression l'ensemble des trois facteurs indiqués) et les propriétés physiques et chimiques de la substance ; la solution complète de cette question nous mettrait à même de déduire de la formule de structure la façon de se comporter d'une substance sous tous les rapports, de prévoir les conditions d'existence et les propriétés des combinaisons non encore préparées, en un mot d'atteindre le but vers lequel tendent toutes les recherches chimiques.

Actuellement la chimie structurale, au moins pour les combinaisons organiques, est assez avancée pour que la formule de structure d'une substance nous fournisse de nombreux documents pour juger des facultés de réaction de cette substance, ce dont nous avons déjà parlé au chapitre précédent, et dans la « Théorie de l'affinité » nous nous occuperons des relations entre la structure et les réactions d'une combinaison. Dans ce chapitre, nous ne verrons que l'autre côté de la question, c'est-à-dire les régularités qu'on a pu trouver sur les relations des *propriétés physiques* et de l'architecture de la molécule d'une substance. Naturellement il ne s'agira que des composés du carbone, pour lesquels seuls jusqu'ici on a des notions bien fondées sur l'arrangement des atomes dans la molé-

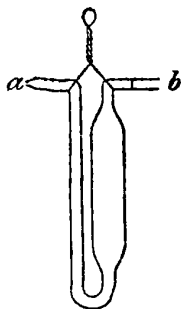
cule ; pour ce qui concerne les *solutions salines*, remarquons que sous divers rapports elles ont une situation exceptionnelle, c'est pourquoi nous consacrerons un chapitre spécial à l'étude de leurs propriétés physiques.

Volume spécifique et volume moléculaire. — Sous le nom de volume *spécifique* d'une substance, on entend le volume, exprimé en centimètres cubes, occupé par un gramme de cette substance ; l'inverse du volume spécifique, le poids de l'unité de volume, est appelé le *poids spécifique*. Pour des raisons d'ordre purement algébrique, il est plus avantageux, dans l'étude des relations entre la densité et la composition d'un corps, de partir du volume spécifique.

Pour le volume spécifique des gaz, sa détermination expérimentale et sa relation avec l'état moléculaire, nous avons déjà dit ce qui est indispensable au chapitre de la détermination des poids moléculaires (p. 283) ; le résultat trouvé est très simple : les volumes moléculaires des différents gaz sont égaux sous les mêmes conditions extérieures. Il ne s'agira donc ici que des substances qui se trouvent à l'état *liquide* et à l'état *solide*.

Le poids spécifique des liquides se détermine facilement et exactement, soit en mesurant la poussée qu'éprouve un corps solide de volume connu qui y est plongé (aréomètre, balance de МОНН), soit en pesant dans un vase un volume connu du liquide (pycnomètre). De toutes les formes du pycnomètre, celle que nous figurons ici, qui a été donnée par SPRENGEL et modifiée par OSTWALD, est une des plus simples et des plus commodes. Elle consiste en une pipette recourbée, dont une des extrémités a été étirée en point capillaire, tandis que l'autre extrémité un peu rétrécie *b* porte un trait marqué. On remplit l'instrument en plongeant la pointe *a* dans le liquide et en aspirant en *b* au moyen d'un tube de caoutchouc ; on le suspend ensuite dans un bain dont la température est celle à laquelle on veut déterminer la densité, et lorsque l'équilibre est établi on ramène le ménisque au trait marqué en enlevant l'excès de liquide au moyen d'un petit rouleau de papier à filtre, ou bien, s'il est nécessaire, on en introduit en approchant de *a* l'extrémité d'une baguette de verre portant une goutte de ce liquide, qui se trouve aspirée par les forces capillaires. Soient p , p_1 et p_2 les poids du pycnomètre vide, plein d'un liquide de poids spécifique connu s (eau), et plein du liquide à

Fig. 29.



étudier ; soit Δ la poussée de l'air atmosphérique ; qui est à très peu près ($p_1 - p$) 0,00 12 gr., on a pour le poids spécifique cherché

$$S = s \frac{p_1 - p + \Delta}{p_1 - p + \Delta}.$$

Dans ces derniers temps le procédé aréométrique a été si bien perfectionné par F. KOHLRAUSCH et HALLWACHS (1) qu'il permet de constater avec certitude des variations du poids spécifique des solutions aqueuses d'environ un millionième, ce qui est un résultat remarquablement utile pour l'étude des solutions étendues. Comme fil de suspension, on emploie un fil de cocon uni ou un fil de platine platiné ; le corps suspendu est un ballon de verre de 129 cm. de capacité, pesant 133 grammes.

Tandis que la détermination exacte du poids spécifique des liquides ne présente pas de difficulté, les méthodes employées pour déterminer le poids spécifique des solides, poussée dans un liquide de densité connue, pesée dans le pycnomètre à liquides, application des lois des gaz (volumétre), flottage au sein d'un mélange liquide de densité connue, etc., laissent à désirer sous le rapport de la précision, surtout lorsque la substance à étudier est réduite en petits fragments. Dans ce dernier cas, qui se présente fréquemment, il n'y a que la méthode de flottage au sein d'un liquide qui puisse rendre des services satisfaisants ; elle présente aussi un avantage appréciable dans l'étude des sels, par exemple, parce que si la poudre cristalline reste en suspension dans le liquide, ou tombe en partie au fond du vase, ou encore surnage en partie, on peut juger de la pureté de la substance et, en cas de besoin, purifier celle-ci par ce même procédé (2). Le liquide dans lequel la substance ne doit ni s'élever ni s'enfoncer, mais flotter en équilibre en n'importe quel point, se prépare par le mélange d'iode de méthylène, dont le poids spécifique est 3,3, avec un carbure d'hydrogène léger (toluène, xylène). Le poids spécifique du solide est égal à celui du mélange liquide, que l'on déterminera par une méthode appropriée.

La question de la relation du volume spécifique avec la composition et la constitution des corps n'a été jusqu'ici attaquée avec succès, de même que les relations de beaucoup d'autres propriétés, que pour les *combinaisons du carbone*. KOPP a montré (1855)

(1) Wied. Ann., **53**, 14 (1894) ; voir en outre F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **56**, 185 (1895) ; G. MUE, Boltzmann-Festschrift, p. 326 (1904).

(2) Retgers, Zeitschr. physik. Chem. **3**, 289 (1889).

qu'on peut calculer de la façon suivante le volume occupé au *point d'ébullition* par une moléc.-gr. d'une substance organique liquide, par conséquent le volume égal au produit du volume spécifique par le poids moléculaire, ou ce qu'on nomme le *volume moléculaire* : Supposons qu'une molécule de la substance en question contienne m atomes de carbone, n_1 atomes d'oxygène carbonyle, c'est-à-dire d'oxygène uni par ses deux valences à un même atome de carbone, n_2 atomes d'oxygène uni par ses deux valences à deux atomes de carbone ou d'autres éléments, o atomes d'hydrogène, p atomes de chlore, q atomes de brome, r atomes d'iode, s atomes de soufre, le volume moléculaire au point d'ébullition sera

$$M.V. = 11,0 m + 12,2 n_1 + 7,8 n_2 + 5,5 o + 22,8 p + 27,8 q + 37,5 r + 22,6 s.$$

Cette formule n'est pas rigoureuse ; elle présente souvent des écarts de quelques centièmes ; il est néanmoins extrêmement intéressant de pouvoir, au moyen de quelques constantes empiriques, calculer, ne fût-ce que d'une façon approchée, les volumes moléculaires, et par conséquent, en divisant les poids moléculaires par ces volumes, obtenir les poids spécifiques des nombreux composés formés par les éléments indiqués.

Ainsi la mesure directe a donné 77,5 pour le volume moléculaire de l'acétone à l'ébullition ; de la formule $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, on calcule ainsi ce volume :

3 C.	33,0
1 O-carbonyle	12,2
6 H	33
Total.	78,2

La présence dans la molécule de doubles liaisons du carbone augmente le volume moléculaire d'une façon régulière (1) ; pour les nombreuses recherches qui ont été faites afin de trouver des régularités aux écarts, qui existent toujours et sont parfois assez considérables, entre les valeurs expérimentales et celles que l'on calcule par la loi additive, et afin d'établir les relations de ces écarts avec la constitution, nous renverrons à un résumé très complet dû à HORSTMANN (2).

(1) HORSTMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 766 (1887).

(2) Raumerfüllung fester und flüssiger Körper, GRAHAM-OTTOS Lehrb. der Chemie. 3 Aufl. Braunschweig, 1893.

Les poids spécifiques du chlore et du brome liquides, aux points d'ébullition, sont 2,56 et 2,96 (1) ; les volumes atomiques qu'on en déduit sont 22,7 et 16,9, *presque les mêmes que ceux que Kopp avait calculés d'après les combinaisons organiques* (22,8 et 27,8) ; il ne serait donc pas trop téméraire de dire que le poids spécifique de l'hydrogène bouillant doit être voisin de $\frac{1}{5,3} = 0,18$.

Quant à savoir si le choix fait par Kopp du point d'ébullition comme température de comparaison est justifié, les considérations suivantes vont nous donner des éclaircissements. Suivant la théorie de VAN DER WAALS, le volume moléculaire au point critique doit être les $\frac{3}{8}$ de celui qu'on calcule par l'équation du gaz idéal ; l'expérience vérifie cette proposition en ce sens que le volume critique, au moins pour beaucoup de substances, est la même fraction du volume calculé, $\frac{1}{3,8}$. En outre, de l'équation (p. 250)

$$\varphi_0 = 3b,$$

il résulte que pour toutes les substances les molécules remplissent au point critique la même fraction du volume critique ; *ce dernier peut donc être considéré comme la mesure du volume réellement occupé par les molécules*. Maintenant le volume des divers liquides à des états correspondants est la même fraction du volume critique ; donc *les volumes moléculaires mesurés à des états correspondants, c'est-à-dire à des pressions et des températures réduites égales, doivent aussi être considérés comme une mesure de l'espace effectivement remplis par les molécules* ; ainsi on doit prendre comme température de comparaison, une même température réduite, c'est-à-dire une même fraction de la température critique mesurée à l'échelle absolue ; pour l'égalité de pression réduite, nous avons vu p. 253 qu'elle a peu d'importance, parce que le volume d'un liquide varie peu, qu'on le mesure sous des pressions de 1/2, 1 ou 2 atmosphères (il ne s'agit pas ici de grandes variations de pression). Mais, comme nous l'avons vu p. 310, la température d'ébullition mesurée à l'échelle absolue est à peu près les 2/3 de la température critique, c'est à-dire que *la température d'ébullition sous la pression de l'atmosphère est pour toutes les substances une égale température réduite*. Quand même l'égalité ne serait pas absolument rigoureuse, il ne faut pas y attacher beaucoup d'importance, car le volume d'un liquide n'éprouve que des

(1) DAMMERS, Handbuch der anorg. Chem. I, p. 474 et 520 (1892).

variations relatives insignifiantes pour des variations de la température de 5° à 10° (le plus souvent il ne peut s'agir de différences plus grandes). Nous arrivons donc à ce résultat que, non seulement le point d'ébullition est bien la température de comparaison qu'il convient de choisir, mais encore que le volume moléculaire ainsi déterminé est pour les substances les plus diverses à peu près le même multiple de l'espace effectivement rempli par les molécules. En prenant ainsi le volume moléculaire de Kopp comme la mesure du volume réel des molécules, nous devons en conclure que *le volume d'une molécule se déduit par la règle additive des volumes des atomes*. Plus loin nous confirmerons ce résultat par des voies toutes différentes.

Poids^{spécifiques} des corps solides. — Les relations volumétriques des composés solides sont encore peu étudiées; dans certains cas, pour les corps qui ont des constitutions analogues, le volume moléculaire est manifestement additif, comme le montre le tableau suivant :

I	Différ.	II	Différ.	Différ. I — II
KCl = 37,4	6,9	NaCl = 27,1	6,7	10,3
KBr = 44,3		NaBr = 33,8		10,5
KI = 54,0	9,7	NaI = 43,5	9,7	10,5

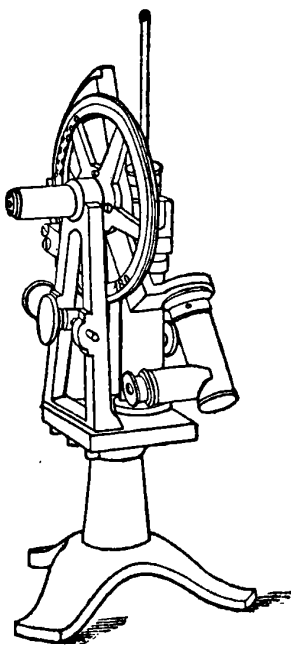
Les différences entre les sels correspondants du potassium et du sodium sont constantes; il en est de même des différences entre les bromures et les chlorures, les iodures et les bromures correspondants, ce qui est la condition nécessaire et suffisante pour que par le choix des constantes propres des volumes atomiques on puisse calculer par voie d'addition le volume moléculaire de ces combinaisons. SCHROEDER, à qui revient le mérite d'avoir cherché ces relations, a constaté en outre (1877), en concordance avec ce que nous venons de dire, que dans la série homologue des sels d'argent des acides gras, pour chaque groupe CH² en plus, le volume moléculaire augmente d'une quantité assez constante (15,3).

La question de la température à laquelle on doit faire la comparaison est de peu d'importance, vu la petitesse de la variation de la densité des solides avec la température. La relation entre

le poids atomique et le poids spécifique des éléments à l'état solide a déjà été exposée lorsque nous avons parlé du système périodique (p. 216).

Pouvoir réfringent. — On peut déterminer avec une grande exactitude le pouvoir réfringent des gaz, des liquides ou des solides, en les enfermant dans un prisme creux ou, suivant le cas, en les taillant en forme de prismes, et mesurant au moyen d'un spectromètre la déviation éprouvée par un rayon de lumière monochromatique qui a traversé le prisme. Mais dans la pratique, il est souvent plus facile d'employer la méthode de la réflexion totale, qui est le principe des réfractomètres de KOHLRAUSCH, ABBE et autres, ainsi que du réfractomètre si commode pour l'étude des liquides imaginé il y a quelques années par PULFRICH. Comme pour les besoins pratiques du laboratoire il s'agit presque exclusivement de déterminer l'allure optique des liquides et que pour ce but l'appareil de PULFRICH (1) unit à la simplicité du manie- ment l'exactitude plus que suffisante des résultats, nous allons en donner la description.

Fig. 30.



La lumière homogène émise par la flamme colorée (p. ex., par un sel de sodium) d'un brûleur Bunsen et concentrée par une lentille adaptée à l'appareil (non représentée dans la fig. 30), rencontre sous l'incidence rasante la face horizontale d'un prisme dont l'angle réfringent est 90° . Au prisme est accolé un cylindre de verre destiné à recevoir le liquide à étudier et disposé de telle sorte que son bord inférieur soit un peu au-dessous de la face du prisme qui est coupée circulairement et forme le fond du cylindre; de la sorte la lumière incidente passe un peu au-dessus du cercle suivant lequel le prisme et le cylindre sont soudés. Comme la surface du prisme n'a besoin que d'être recouverte d'une couche très mince du

(1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **8**, 47 (1888); **15**, 389 (1895); Zeitschr. physik. Chem. **18**, 294 (1895).

liquide, il suffit de quelques gouttes pour la mesure, avantage très appréciable pour les recherches chimiques. Le prisme repose par sa face hypoténuse dépolie sur une pièce de laiton coupée obliquement et portée par un prisme triangulaire creux ; celui-ci entoure un prisme triangulaire massif porté par le pied de l'instrument ; il s'y adapte parfaitement et se trouve ainsi guidé avec exactitude, de telle sorte qu'après avoir enlevé le prisme on le remet rigoureusement à sa position première sans avoir aucun ajustage à effectuer. Les normales aux deux faces du prisme sont disposées parallèlement au plan du cercle divisé, grâce à un dispositif de réglage qui relie au prisme triangulaire creux la pièce de laiton qui porte le prisme ; le moyen le plus commode de vérifier l'installation exacte consiste à mesurer à une température déterminée l'indice de réfraction bien connu de l'eau pure ; on détermine ainsi la petite correction qu'il faut apporter à toutes les lectures.

Pour effectuer la mesure de l'indice de réfraction, on amène le réticule de la lunette que porte le cercle à coïncider avec la limite bien nette de l'obscurité et de la lumière, et l'on détermine ainsi l'angle d'émergence i du rayon lumineux. Alors, comme on le voit par la simple application de la loi de la réfraction, on trouve pour l'indice cherché du liquide

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

formule où N représente l'indice du prisme pour la lumière employée. Une table fournie avec l'instrument donne sans calcul l'indice de réfraction correspondant à un angle i pour la lumière du sodium. Comme il existe à peine une autre propriété des liquides qui soit susceptible d'une détermination aussi simple et aussi précise que celle de l'indice de réfraction au moyen de l'appareil précédent, il ne faut pas négliger cette détermination quand il s'agit de caractériser une substance inconnue. L'appareil peut aussi être employé pour des opérations analytiques (étude des solutions).

Le Blanc (1) a indiqué un procédé très simple qui permet avec cet appareil de mesurer aussi avec une grande exactitude le pouvoir réfringent des corps solides optiquement isotropes. On met dans le cylindre du réfractomètre quelques pincées de la substance finement pulvérisée et on y ajoute un mélange de deux liquides (par exemple de naphthaline bromée et d'acétone) entre les indices

(1) Zeitschr. physik. Chem. **10**, 433 (1892).

Nernst, I.

de réfraction desquels est compris celui de la substance. Si ce dernier est très différent de celui du mélange, le champ de la lunette reste presque uniformément obscur; on ajoute de l'acétone ou de la naphthaline bromée, suivant que c'est l'addition de l'un ou de l'autre liquide qui produit l'éclairement du champ. Lorsqu'on est arrivé très près du point cherché, de telle sorte que deux parties du champ paraissent inégalement éclairées, on peut déjà prévoir si l'on doit ajouter du liquide le plus ou le moins réfringent: en effet, si l'indice de réfraction du mélange liquide est plus grand que celui de la poudre, on aperçoit à la limite de la lumière et de l'obscurité une bande claire produite par la réflexion totale de la lumière incidente sur la substance solide; dans le cas contraire, cette bande n'existe pas. *Si par une nouvelle addition les indices de réfraction de la substance solide et du mélange sont exactement égaux, la limite devient aussi nette que si l'on n'employait qu'un liquide pur*, et ainsi on n'a qu'à viser exactement cette limite avec la lunette pour obtenir immédiatement au moyen de la table l'indice de réfraction de la substance solide. Cette méthode peut aussi s'employer pour la mesure de l'indice de réfraction du rayon ordinaire d'un cristal optiquement *uniaxe*, mais non, au moins sous cette forme, pour le rayon extraordinaire, ni pour les cristaux polyaxes.

Réfraction moléculaire des composés organiques. — L'indice de réfraction d'une substance varie avec sa température et surtout avec son état d'agrégation; maintenant s'il s'agit, comme dans le cas présent, de rechercher une relation entre les propriétés optiques et chimiques, on ne peut compter sur le succès que *si l'on trouve une fonction de l'indice de réfraction qui soit indépendante de ces influences et soit principalement déterminée par la nature chimique de la substance*. L'indice de réfraction diminué de 1 et divisé par la densité,

$$\frac{n - 1}{d} = \text{pouvoir réfringent spécifique,}$$

satisfait en partie aux conditions précédentes, comme l'ont montré GLADSTONE et DALE (1) et surtout LANDOLT (2). Dans la plupart des cas, en effet, le pouvoir réfringent ne dépend que peu de la température; et de plus, dans un mélange de diverses substances,

(1) Phil. Trans. 1858, p. 8, 1863, p. 523.

(2) Pogg. Ann. 123, 595 (1864).

chacune conserve (approximativement) son pouvoir réfringent spécifique non altéré, comme nous l'avons déjà montré p. 118. Toutefois la formule précédente tombe en défaut vis-à-vis des changements de l'état d'agrégation, car les pouvoirs réfringents spécifiques d'un liquide et de sa vapeur sont en général assez différents.

Une formule proposée simultanément par LORENZ à Copenhague et par LORENTZ à Leyde (1880) satisfait à un haut degré à la condition de l'indépendance vis-à-vis des changements d'état; on y est amené par les considérations suivantes (1).

La théorie des diélectriques de CLAUSIUS et MOSSOTTI part de cette hypothèse que les molécules (supposées sphériques) sont conductrices de l'électricité, et c'est précisément là-dessus que repose l'affaiblissement de la répulsion et de l'attraction réciproque de deux masses électrisées qui passent du vide dans un diélectrique. Désignant par u la fraction du volume total qui est réellement occupée par les molécules, on calcule dans cette théorie la constante diélectrique, dont la valeur s'exprime par (2)

$$K = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

d'où

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

Mais, selon la théorie électromagnétique de la lumière,

$$K = N^2,$$

en désignant par N l'indice de réfraction pour les ondes correspondantes; introduisons cette valeur dans l'équation précédente et divisons par d , il vient

$$\frac{u}{d} = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = R,$$

expression qui doit être indépendante de la température, de la pression et des changements d'état, puisque $\frac{u}{d}$, d'après la définition, représente manifestement le volume spécifique de la molécule, c'est-à-dire le volume qui est effectivement rempli par 1 gramme de la substance. R est ce qu'on nomme la *réfraction moléculaire*.

L'expérience confirme d'une façon remarquable cette conclusion

(1) LORENTZ, Wied. Ann. 9, 641; LORENZ, ibid. 11, 70 (1880).

(2) CLAUSIUS, Ges. Abh. 11, 133 (1867).

que la réfraction moléculaire est pour une substance donnée une grandeur caractéristique, qui ne dépend nullement des conditions dans lesquelles on en fait l'étude, et ceci n'est pas seulement vrai lorsqu'on considère l' « *indice de réfraction pour des longueurs d'onde infiniment grandes* », mais encore lorsque l'indice est relatif à une lumière quelconque comprise dans le spectre visible ; pour que l'influence de la dispersion ne devienne pas trop considérable, on choisit de préférence la raie rouge de l'hydrogène ou la raie du sodium. Comme nous l'avons déjà montré p. 119, la règle des mélanges fournit de meilleurs résultats avec l'expression en n^2 qu'avec l'expression en n , et toutes les expériences confirment que la première mérite la préférence dans la recherche de la relation entre la composition chimique et les propriétés optiques.

Les deux expressions suffisent pour les petites variations du pouvoir réfringent dues à la dilatation par la chaleur, comme le montrent les nombres suivants, calculés pour la raie D d'après les déterminations relatives à l'eau effectuées par RÜHLMANN.

t	$\frac{n - 1}{d}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,3338	0,2061
10°	0,3338	0,2061
20°	0,3336	0,2061
90°	0,3321	0,2059
100°	0,3323	0,2061

La supériorité de l'expression en n^2 sur l'ancienne formule consiste en ce qu'elle seule est indépendante de l'état d'agrégation ; c'est ce que montrent les exemples suivants, dans lesquels l'indice de réfraction n se rapporte encore à la raie du sodium :

	$\frac{n - 1}{d}$			$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$		
	Vapeur	Liquide	Différ.	Vapeur	Liquide	Différ.
Eau	0,3101	0,3338	- 0,0237	0,2068	0,2061	+ 0,0007
Sulfure de carbone.	0,4347	0,4977	- 0,0630	0,2898	0,2805	+ 0,0093
Chloroforme . . .	0,2694	0,3000	- 0,0306	0,1796	0,1790	+ 0,0006

La température des liquides était 10°, et celle des vapeurs 100°.

Le produit de la réfraction spécifique R par le poids moléculaire M,

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

est appelé la *réfraction moléculaire* ; il exprime donc, d'après ce qui précède, le volume vrai des molécules contenues dans un mol. Au sujet de la réfraction moléculaire on a trouvé les mêmes régularités que pour le volume moléculaire, et l'influence de la constitution sur la propriété optique se montre d'une façon beaucoup moins équivoque que dans les relations entre la densité et la nature chimique. *La réfraction moléculaire d'un composé est égale à la somme des réfractions atomiques des atomes composants* ; toutefois la réfraction atomique n'est réellement constante que pour les éléments univalents (indépendante de la nature des autres éléments contenus dans la molécule) ; pour l'oxygène et le carbone elle varie d'une façon considérable suivant la nature de la liaison.

	Pour la raie rouge de H	Pour la raie de Na	Dispersion atomique du bleu au rouge
Carbone avec liaisons simples	2,635	2,501	0,039
Hydrogène	1,103	1,051	0,036
Oxygène hydroxylique	1,506	1,521	0,019
Oxygène des éthers oxydes	1,655	1,683	0,012
Oxygène carbonylique	2,328	2,287	0,086
Chlore	6,014	5,998	0,176
Brome	8,863	8,927	0,348
Iode	13,808	14,12	0,774
Liaison éthylénique	1,836	1,707	0,23
Liaison acétylénique	2,22	»	0,19

Le tableau précédent contient les nombres nouvellement recalculés par J. W. BRÜHL (1), qui depuis 1880, avec LANDOLT, a le plus contribué, par la création et le calcul de nombreux matériaux d'observation, à édifier la théorie des équivalents de réfraction ; les nombres relatifs à la lumière du sodium sont empruntés aux calculs de CONRADY (2).

Les réfractions atomiques d'une longue série d'autres éléments ont été principalement déterminées d'après leurs combinaisons organiques en prenant pour

(1) Zeitschr. physik. Chem. **7**, 140 (1894). Voir aussi les recherches étendues de KANNONNIKOF, J. pr. Chem. [2], **31**, 339 (1885).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 210 (1889).

bases les nombres précédents. On a toujours trouvé une grande variation avec le mode de liaison chimique, de sorte que pour ces autres éléments on ne peut indiquer que des nombres dont le domaine de validité est très restreint. La variabilité augmente naturellement avec la diversité des modes de liaison possibles et elle est particulièrement grande pour les éléments de valence multiple. D'autre part, cette variabilité constitutive des réfractions atomiques, lorsque sa relation avec la constitution a été bien étudiée, nous fournit un moyen précieux pour la détermination de la constitution, comme cela a été démontré par les nombreuses recherches de BRÜHL (Zeitschr. physik. Chem. **16**, 199, 226, 497, 511 ; **22**, 373 ; **25**, 577 ; 1893-1898), principalement pour les combinaisons de l'azote. Une autre influence constitutive se montre, selon BRÜHL (Berl. Ber. **40**, 878, 1453 [1907]), en ce que des groupes d'atomes voisins non saturés (en particulier C = C) produisent une élévation spéciale de la réfraction et aussi de la dispersion moléculaires. D'après les recherches récentes de MOUREU (Ann. chim. phys. [8], **7**, 1, 1906), la liaison acétylénique a des valeurs très variables et le plus souvent supérieures à 2,22, de sorte qu'ici les relations additives paraissent être complètement en défaut.

Les recherches de NASINI, CARRARA, ANDERLINI et autres (Gazz. chim. ital. **24**, I, 1894 et **25**, II, 1895 ; Zeitschr. physik. Chem. **17**, 539, 1895) montrent que dans certaines conditions de liaison l'oxygène peut avoir d'autres réfractions atomiques que celles indiquées plus haut. Le pouvoir réfringent des formes énolique et cétonique s'est montré nettement différent dans une série de dissolvants (BRÜHL, Zeitschr. physik. Chem. **17**, 539, 1895).

L'emploi des nombres précédents se comprendra facilement par l'examen de quelques exemples ; la réfraction moléculaire du benzène (C⁶H⁶) s'en déduit pour la raie rouge de l'hydrogène par le calcul suivant :

$$\begin{array}{rcl}
 6 \text{ C} & . & = 6 \times 2,365 = 14,190 \\
 6 \text{ H} & . & = 6 \times 1,103 = 6,618 \\
 3 \text{ doubles liaisons} & . & = 3 \times 1,836 = 5,508 \\
 & & \text{MR} = \underline{26,32}
 \end{array}$$

L'observation fournit pour la même lumière, à 20°,

$$n = 1,4967 ; d = 0,8799 ; M = 78 ;$$

par suite

$$\text{MR} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 25,93,$$

valeur qui concorde bien avec la précédente.

Pour l'acétone CO(CH₃)₂ et la lumière du sodium, on calcule

$$3 \text{ C} + 6 \text{ H} + 1 \text{ O-carbonyle} = 16,10,$$

tandis que l'observation fournit 16,09.

L'expression $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ s'écarte cependant de la proportionnalité

avec la densité à température variable ; ces écarts sont certainement faibles, mais ils dépassent néanmoins les erreurs d'expérience. De nombreux matériaux d'observation Eykmann (1) a déduit, comme fonction remplissant mieux la condition de proportionnalité, l'expression $\frac{n^2 + 1}{n^2 + 0,4}$, qui, en l'absence de toute base théorique, ne peut être considérée que comme une formule d'interpolation.

Les valeurs inscrites dans la dernière colonne du tableau p. 357 sous la dénomination de « *dispersions atomiques* » sont déduites de la différence des valeurs relatives à la raie rouge et à la raie bleue de l'hydrogène. Dans la discussion des matériaux d'observation obtenus jusqu'ici, BRÜHL a trouvé que la *dispersion moléculaire* d'une combinaison, qui est définie par l'expression

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \right) \frac{M}{d}$$

(n_α et n_γ sont les indices de réfraction pour H_α et H_γ), est assez indépendante de la température et de l'état d'agrégation pour une substance déterminée (liquide ou gazeuse) ; elle peut donc, au même titre que la réfraction moléculaire, être utilisée comme caractère spécifique de la nature et de la composition chimique des combinaisons.

Autant que les observations que nous possédons nous permettent de le voir, on peut dans beaucoup de cas calculer la dispersion moléculaire comme la somme des dispersions atomiques ; mais ici les influences constitutives paraissent plus fréquentes et plus marquées que pour la réfraction moléculaire. La comparaison des réfractions et des dispersions atomiques montre qu'il n'y a pas de relation simple entre la dispersion et la réfraction. La réfraction atomique du carbone est environ deux fois celle de l'hydrogène, tandis que les dispersions atomiques sont à peu près égales. La réfraction atomique du brome est à peu près une fois et demie celle du chlore, mais sa dispersion atomique est le double de celle du chlore ; l'atome d'iode est deux fois plus réfringent, mais quatre fois plus dispersif que l'atome de chlore, etc. Il est intéressant de savoir que l'influence des liaisons doubles, triples ou multiples des atomes dans la molécule se manifeste encore plus nettement dans la dispersion que dans la réfraction.

Il est important de remarquer (1) que les réfractions atomiques de l'hydrogène et du chlore, calculées d'après les réfractions molé-

(1) BRÜHL, Zeitschr. physik. Chem. 7, 1 (1894).

culaires de leurs combinaisons, concordent avec les valeurs fournies par la mesure directe de l'indice de réfraction de ces gaz à l'état libre ; les premières sont (p. 357) 1,05 et 6,00, pour la lumière du sodium ; les secondes sont 1,05 et 5,78. Par contre, la réfraction atomique de l'oxygène libre est 2,05 ; elle est beaucoup plus élevée que la valeur correspondant à l'oxygène hydroxylique (1,52). — Comme la formule des mélanges (p. 118) fournit en général des résultats d'accord avec la mesure directe, on peut facilement étudier aussi les corps solides, en les dissolvant dans un liquide convenable (c'est-à-dire chimiquement indifférent) et déterminer leur réfraction moléculaire ; il est même probable que si l'on examine les substances en solution étendue (auquel cas on emploiera avec avantage une méthode optique différentielle qui fournit directement la différence des pouvoirs réfringents de la dissolution et du dissolvant), on arrivera à des résultats plus nets et plus généraux que dans l'étude des liquides purs, où il peut se faire que le degré de polymérisation donne lieu à des complications dont les formules de constitution sont impuissantes à rendre compte (1).

Quant au *fondement théorique* des régularités présentées par les réfractions moléculaires, nous ferons la courte remarque suivante. D'après les développements qui précèdent (p. 355) la réfraction moléculaire est une mesure du volume réellement occupé par les molécules ; nous avons déjà déduit (p. 351) que ce dernier est formé, au moins d'une façon approchée, de la somme des volumes occupés par les atomes, on doit donc trouver la même relation additive pour la réfraction moléculaire. *Le volume moléculaire et la réfraction moléculaire apparaissent donc comme des grandeurs très analogues, puisque tous deux doivent être considérés comme proportionnels au volume rempli par les molécules.*

En fait, on ne peut méconnaître un certain parallélisme entre les relations du volume moléculaire, d'une part, et de la réfraction moléculaire, d'autre part, avec l'architecture moléculaire ; dans leurs traits essentiels, ces deux propriétés sont additives ; l'influence de la constitution se manifeste d'ailleurs d'une façon nettement concordante dans les deux cas, en ce que l'oxygène carbonyle a un plus grand volume et une plus grande réfraction moléculaires que l'oxygène hydroxylique ou l'oxygène des éthers oxydes ; de même le volume et la réfraction moléculaires sont augmentés par la présence de doubles liaisons.

(1) Voir à ce sujet ZOPPELARI, Gazz. chim. **35** [1] 335 (1905).

Les essais qu'on a tentés pour calculer la réfraction moléculaire d'une *combinaison gazeuse*, au moyen des réfractions moléculaires ou atomiques des composants, ont fourni par l'emploi de la formule en n^2 les résultats suivants (BRÜHL, Zeitschr. physik. Chem., 7, 140, 1891) :

Substances	Réfraction moléculaire	
	observée	calculée de
Acide chlorhydrique	6,70	H + Cl = 6,83
Chlorure de carbonyle	13,32	CO + 2Cl = 16,59
Acide cyanhydrique	6,63	H + CN = 7,21
Eau	3,82	2H + O = 4,14
Ammoniaque	5,63	3H + N = 5,36
Anhydride carbonique	6,71	CO + O = 7,08
Chlorure d'éthyle	16,35	HCl + C ² H ⁴ = 17,49
Oxyde azotique	4,46	N + O = 4,25
Oxyde azoteux	7,58	2N + O = 6,45

Pour les valeurs de la réfraction des composants, on a pris les valeurs moyennes des mesures directes effectuées sur les gaz libres par DULONG, MASCART, JAMIN et autres; ces valeurs sont :

H	O	N	Cl	CO	CN	C ² H ⁴
1,05	2,05	2,20	5,78	5,03	6,16	10,66

Les divergences du calcul et de l'expérience doivent provenir moins des erreurs d'observation que de ce que la réfraction moléculaire n'est pas une propriété rigoureusement additive, mais qu'elle dépend aussi des influences constitutives. Ainsi l'oxygène à l'état libre possède indubitablement une réfraction atomique différente de celle qu'il a dans les combinaisons du carbone, et ici il y a encore une différence, selon que cet élément est uni par ses deux valences à un seul ou à deux atomes de carbone. La réfraction atomique paraît encore plus variable chez d'autres éléments, tels que le soufre et l'azote.

La constante diélectrique. — L'action électrostatique réciproque de deux corps électrisés est variable avec la nature du milieu dans lequel ils se trouvent; si ces corps s'attirent dans le vide avec une force k , cette force dans un autre milieu devient $\frac{k}{D}$; D est ce qu'on nomme la *constante diélectrique* du milieu considéré; il est toujours plus grand que 1, bien que pour les gaz il s'écarte peu de cette valeur. L'électrostatique nous apprend que l'action réciproque de deux corps maintenus à une différence de potentiel constante est directement proportionnelle à la constante diélectrique du milieu, et que, de plus, si c est la capacité d'un condensateur dans le vide (ou ce qui est à peu près la même chose, dans un gaz), la capacité de ce condensateur devient cD si les deux

conducteurs sont plongés dans un milieu dont la constante diélectrique est D . Il résulte de la théorie des oscillations électriques que la vitesse de propagation des ondes électriques dans les fils est inversement proportionnelle à la racine carrée de la constante diélectrique du milieu isolant ambiant.

De ces propositions se déduisent une série de méthodes expérimentales de détermination des constantes diélectriques ; nous mentionnerons :

1. *La méthode par l'électromètre*, qui consiste à observer l'écart de l'aiguille d'un électromètre à quadrants d'une construction appropriée, d'abord dans l'air, puis dans le liquide à étudier (SILOW, 1875). Si, à l'exemple de COHN et ARONS (1), on charge l'électromètre au moyen d'un courant alternatif, on peut étudier des liquides faiblement conducteurs.

2. *La méthode du condensateur* consiste à comparer par un procédé convenable la capacité de condensateurs remplis d'air, et ensuite des liquides à étudier. On recommande surtout la mesure à l'aide d'un téléphone intercalé dans le pont de WHEATSTONE ; la perturbation principale, qui est causée par l'isolation défectueuse des substances à étudier, peut, par l'emploi de résistances variables placées en dérivation sur les condensateurs à comparer, être si bien éliminée que la méthode permet aussi l'étude de liquides faiblement conducteurs ; elle est bien plus simple dans son exécution et plus précise dans ses résultats que la méthode par l'électromètre (2).

3. *Mesure de la longueur des ondes électriques stationnaires*. — On emploie un dispositif pour produire des ondes électriques stationnaires et pour mesurer leur longueur, qui, directement proportionnelle à leur vitesse de propagation, est par suite, d'après ce que nous avons vu, inversement proportionnelle à la racine carrée de la constante diélectrique du milieu. Un appareil commode a été imaginé par DRUDE (3) et utilisé pour de nombreuses mesures. Si l'on opère avec des ondes assez courtes, la méthode permet aussi l'étude de corps relativement conducteurs.

Les propriétés diélectriques, comme nous l'avons déjà fait remarquer p. 355, s'expliquent très simplement par cette supposition qu'un diélectrique consiste en particules conductrices entourées d'un isolant (éther lumineux) ; plus grand est le volume total de

(1) Wied. Ann. **33**, 43 (1888). — Voir la description d'un électromètre simple et approprié à cet usage dans F. SMALE, Wied. Ann. **57**, 215 (1896).

(2) NERNST, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 622 (1893).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 267 (1897).

ces particules, plus grande est la constante diélectrique du milieu.

Le tableau suivant contient quelques valeurs pour les constantes diélectriques d'un certain nombre de liquides, à la température de 18°; ces nombres nous font voir du premier coup d'œil que la constante diélectrique est extraordinairement variable d'une substance à une autre et qu'elle paraît très propre à caractériser dans une large mesure un grand nombre de substances.

Constantes diélectriques de quelques liquides à 18°.

Benzène	2,29	Alcool méthylique :	32
Xylène	2,35	Alcool éthylique . .	26,1
Sulfure de carbone :	2,58	Alcool propylique .	22
Ether	4,35	Alcool isobutylique .	19
Aniline	7,28	Alcool amylique . .	16
Chloroforme	5,0	Orthonitrotolène .	28
Chlorure d'éthylène.	11	Nitrobenzène . . .	36
Bromure d'éthylène.	4,8	Eau	80
Acétate d'éthyle . .	6,3		

Remplaçons dans l'expression (p. 355)

$$R \approx \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

N² par D, il vient la relation

$$R \approx \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

qui exprime la *réfraction spécifique pour de très grandes longueurs d'onde*, parce que les mesures de la constante diélectrique se rapportent toujours à des ondes dans l'éther de longueurs incomparablement plus grandes que celles de la lumière visible. On devrait par conséquent s'attendre à ce que les régularités trouvées pour la réfraction, mesurée optiquement, deviennent plus nettes lorsqu'on remplace l'indice de réfraction optique N par la valeur de l'indice de réfraction électrique libéré des influences de la dispersion (c'est-à-dire relative à des ondes de très grande longueur) ($= \sqrt{D}$).

Cette supposition n'est cependant pas vérifiée, comme l'ont montré les nombreuses et profondes recherches de LANDOLT et JAHN (1). L'expression de la réfraction électrique est même très loin d'être pour une seule et même substance aussi indépendante de la

(1) Zeitschr. physik. Chem. 10, 289 (1892).

température et de l'état d'agrégation que la réfraction optique ; la réfraction spécifique des mélanges ne peut pas non plus se calculer exactement par la règle des mélanges (1).

L'explication de cette allure est dans cette circonstance, que ce n'est que dans des cas relativement rares que l'indice de réfraction extrapolé pour de grandes longueurs d'ondes concorde avec la racine carrée de la constante diélectrique. Pour citer un des exemples les plus vulgaires, nous dirons que l'indice de réfraction optique de l'eau, extrapolé pour de grandes longueurs d'onde, est 1,3, tandis que la racine carrée de la constante diélectrique est voisine de 9, ou bien, en d'autres termes, il existe dans le spectre infra-rouge une région de forte dispersion, anormale, il est vrai. Ces phénomènes de forte dispersion dans la partie infra-rouge du spectre sont jusqu'ici peu étudiés, et nous n'avons encore aucun moyen de construire la courbe complète de la dispersion, parce que les ondes calorifiques les plus longues sont encore bien plus courtes que les plus courtes des ondes électriques qu'il a été possible jusqu'à ce jour de produire et de mesurer, de sorte qu'un domaine d'exploration assez vaste et certainement très intéressant nous est encore inaccessible ; cependant les récentes recherches de DRUDE (l. c. p. 362) nous font nettement percevoir que ces phénomènes de dispersion sont principalement causés par la présence des groupes hydroxyles dans la molécule, et que, dans le sens de la théorie de la dispersion de HELMHOLTZ, les phénomènes de dispersion s'accompagnent de bandes d'absorption dans la partie infra-rouge du spectre.

Ce fait que des mélanges de pyridine ou de bétaine avec l'eau présentent une dispersion anormale beaucoup plus forte que les composants à l'état pur s'explique, selon BREDIG (2), parce que ces substances en dissolution seraient à l'état d'hydrates [analogie avec $\text{NH}^+(\text{OH})$].

Du point de vue de la théorie de CLAUSIUS et MOSSORTI mentionnée plus haut (p. 355), on pourrait interpréter les phénomènes en considérant les molécules comme formées d'un (ou de plusieurs) noyau conducteur entouré d'une enveloppe moins conductrice ; alors la réfraction optique donnerait une mesure du volume des noyaux bons conducteurs, tandis que la réfraction électrique, qui est mesurée pour de très grandes longueurs d'onde, donnerait le volume de l'enveloppe peu conductrice. La façon d'être, nettement additive, de la réfraction optique s'expliquerait parce que le volume des noyaux conducteurs est

(1) Voir entre autres les recherches de F. RATZ, *Zeitschr. physik. Chem.* **19**, 94 (1896) ; LINEBARGER, *ibid.* **20**, 131 (1896) ; J. Philipp, *ibid.* **24**, 18 (1897).

(2) *Zeitschr. f. Elektrochem.* **7**, 767 (1901).

sensiblement égal à la somme des volumes des parties constituantes, tandis que le volume total du noyau et de l'enveloppe est soumis à de fortes influences constitutives. Naturellement cette conception est actuellement très hypothétique ; toutefois nous pouvons espérer qu'une explication de la dispersion anormale dans le domaine des grandes longueurs d'onde nous ouvrira une vue plus profonde de la constitution de la matière.

Rotation magnétique du plan de polarisation. — FARADAY a découvert en 1846 que les substances transparentes qui se trouvent dans un champ magnétique ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière autour de la direction des lignes de force, et la rotation observée est proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée par la lumière et à l'intensité du champ magnétique. Le sens de la rotation est le même pour la grande majorité des substances (par exemple, pour toutes les combinaisons organiques) ; c'est celui dans lequel circule le courant magnétisant ; mais sa grandeur dépend de la nature de la substance. Le problème de la détermination des relations entre la grandeur de la rotation et la nature chimique d'un corps a été entrepris (depuis 1882) et poursuivi longuement par P. H. PERKIN. Ce savant prend comme mesure du pouvoir rotatoire magnétique l'angle de rotation observé pour une intensité déterminée du champ magnétique divisé par la densité de la substance et par l'angle de rotation d'une couche d'eau de même épaisseur dans le même champ ; c'est cette grandeur qu'il appelle la « *rotation spécifique* » ; son produit par le poids moléculaire, divisé par celui de l'eau, est la « *rotation moléculaire* ». On retrouve ici les mêmes relations que celles qu'on a trouvées pour la réfraction moléculaire dans sa dépendance de la composition et de la constitution. On peut souvent, par un choix convenable des valeurs des « *rotations atomiques* », calculer par la somme de celles-ci, et avec une approximation satisfaisante, la rotation moléculaire des combinaisons organiques ; ici, comme pour la réfraction atomique, les éléments plurivalents ont une rotation atomique qui est différente suivant la nature des liaisons (1).

Magnétisme. — Le magnétisme moléculaire, c'est-à-dire le magnétisme spécifique rapporté à celui de l'eau pris comme unité et multiplié par le poids moléculaire, a été déterminé par HENRICHSEN (2) pour un grand nombre de combinaisons organiques, en

(1) Pour plus de détails, voir OSTWALD, *Lehrb. der allg. Chem.*, 2 Aufl., I, p. 499 (1894).

(2) *Wied. Ann.* **34**, 180 (1888) ; **45**, 38 (1892).

employant la méthode de torsion de G. WIEDEMANN. Les substances étudiées étaient toutes *diamagnétiques*. Le magnétisme moléculaire a pu être calculé par sommation des « *magnétismes atomiques* » convenablement choisis ; ils s'est donc montré nettement additif ; la présence de doubles liaisons dans la molécule paraît augmenter le diamagnétisme.

D'après les recherches plus récentes de G. JAGER et ST. MEYER (Wied. Ann. **63**, 83, 1897), les magnétismes atomiques des éléments paramagnétiques nickel, cobalt, fer, manganèse, dans des solutions aqueuses équivalentes de leurs combinaisons, sont entre eux dans le rapport des nombres simples 2 : 4 : 3 : 6 ; le chrome paraît se placer entre le nickel et le cobalt.

Il est surprenant que la susceptibilité magnétique paraisse indépendante non seulement de l'anion, mais encore de la valence du cation, puisqu'elle est la même pour les solutions de sels ferreux et de sels ferriques qui contiennent la même quantité de fer.

Chaleur de combustion. — Sous le nom de chaleur de combustion d'une substance, on entend la quantité de chaleur qui est dégagée dans l'oxydation complète d'une molécule-gramme de cette substance ; cette chaleur est un peu différente selon que la combustion se fait sous pression constante ou sous volume constant ; la première valeur est plus petite que la seconde de la valeur calorifique du travail extérieur produit dans la combustion ; toutefois pour les carbures d'hydrogène, par exemple, cette différence est ordinairement moindre que 0,5 0/0 de la chaleur totale. Les détails sur ce sujet et sur les méthodes de détermination de la chaleur de combustion seront donnés au chap. « Thermochimie » du livre IV ; ici nous exposerons seulement les régularités qu'on a découvertes dans l'étude des combinaisons organiques.

Ce sont les carbures d'hydrogène qui ont été le mieux étudiés à ce point de vue ; théoriquement on peut avec J. THOMSEN (1) prévoir au sujet de la chaleur de combustion les propositions suivantes : On peut imaginer le phénomène de la combustion décomposé en deux phases : 1° décomposition de la molécule en atomes séparés ; 2° combinaison de ces atomes avec l'oxygène. La quantité de chaleur dégagée dans la combustion d'un carbure d'hydrogène est donc égale à la chaleur qui serait dégagée dans la combustion des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène séparés, augmentée de la chaleur (positive ou négative) qui serait dégagée dans la décomposition du carbone en ses éléments. Il est indifférent, pour

(1) Thermochem. Untersuchungen, Bd. IV, Leipzig, 1886 ; Zeitschr. physik. Chem. **1**, 369 (1887).

nôs considérations, que les choses se passent ainsi ou non, car, d'après la loi de la conservation de l'énergie, la chaleur dégagée est la même, quelle que soit la façon dont se produit le phénomène.

Faisons maintenant cette hypothèse, que la séparation d'un atome d'hydrogène entraîne toujours la même absorption de chaleur S, quel que soit l'endroit de la molécule où se fait la séparation, et que la rupture d'une liaison simple, double ou triple du carbone exige toujours le même apport de chaleur, U, V ou W, quel que soit le lieu de la rupture, alors l'absorption de chaleur A_1 lors de la décomposition du carbure C^aH^b sera

$$A_1 = 2bS + xU + yV + zW,$$

expression où x est le nombre des liaisons simples, y celui des liaisons doubles et z celui des liaisons triples. Comme il existe dans la molécule $4a$ valences du carbone, dont $2b$ sont saturées par l'hydrogène, il y a donc $4a - 2b$ valences qui se saturent mutuellement de un à deux, et on doit avoir

$$4a - 2b = 2x + 4y + 6z,$$

parce que chaque liaison simple, double ou triple supprime respectivement deux, quatre ou six valences libres. Donc

$$x = 2a - b - 2y - 3z,$$

et nous trouvons pour l'absorption de chaleur A_1 :

$$A_1 = 2bS + (2a - b - 2y - 3z)U + yV + zW.$$

Le dégagement de chaleur A_2 dans la combustion des atomes isolés est

$$A_2 = aP + 2bQ,$$

où P représente la chaleur de combustion d'un atome de carbone isolé, et Q celle d'un atome d'hydrogène libre. Nous trouvons donc pour la chaleur de combustion à volume constant :

$$A_2 - A_1 = aP + 2bQ - 2bS - (2a - b - 2y - 3z)U - yV - zW.$$

Pour obtenir la chaleur de combustion à pression constante, il faut remarquer que la combustion de la molécule gazeuse C^aH^b exige $a + \frac{b}{2}$ mols d'oxygène, et qu'il se forme a mols d'anhydride carbonique gazeux et b mols d'eau liquide ; il y a donc une diminution de volume de $1 + \frac{b}{2}$ mols, à laquelle correspondent

$$\cdot 0,580 + 0,290 b \text{ Cal. ;}$$

ajoutons cette correction, d'ailleurs très faible, à $A_2 - A_1$, nous

obtenons pour la *chaleur de combustion* \mathfrak{B} (C^aH^{2b}), *sous pression constante, d'un carbure* C^aH^{2b} , l'expression

$$\mathfrak{B} (C^aH^{2b}) = a A + b B + y C + z D + 0,580$$

où

$$\begin{aligned} A &= P - 2 U & C &= 2 U - V \\ B &= 2 Q + U - 2 S + 0,290 & D &= 3 U - W. \end{aligned}$$

Cette formule permet, en effet, de calculer très exactement en grandes calories la chaleur de combustion des *carbures de la série grasse*, si l'on connaît les quatre constantes

$$\begin{aligned} A &= 106,17 & C &= 15,465 \\ B &= 52,53 & D &= 43,922 \end{aligned}$$

On trouve, par exemple, pour la chaleur de combustion du dialyle

$$\mathfrak{B} (C^6H^{10}) = 6 A + 5 B + 2 C + 0,58 = 931,2 \text{ Cal.},$$

tandis que l'expérience a donné à THOMSEN 932,8. On ne peut naturellement pas, des valeurs de A, B, C et D déterminées empiriquement, déduire les valeurs de P, Q, S, U, V et W séparées.

La formule précédente n'est pas applicable aux carbures à chaîne fermée, par exemple au triméthylène ou au benzène. Ainsi on obtiendrait pour la chaleur de combustion de cette dernière substance (C^6H^6) à l'état gazeux, en employant la formule et supposant neuf liaisons simples,

$$\begin{aligned} 6 A &= 637,02 \\ + 3 B &= 157,59 \\ + 0,580 &= \underline{0,58} \\ &= 795,19 \quad ; \end{aligned}$$

mais si l'on admet l'existence de trois liaisons doubles dans le benzène, on obtient

$$795,19 + 15,465 \times 3 = 841,585.$$

Ces deux valeurs diffèrent trop de celle que donne la mesure directe, 787,5, bien que le nombre calculé avec l'hypothèse de neuf liaisons simples s'en approche beaucoup. Il se trouva que THOMSEN, par l'emploi du brûleur universel, avait obtenu des chaleurs de combustion un peu trop élevées et que la valeur trouvée pour le benzène, reconnue aujourd'hui un peu inexacte, était voisine de celle que donne la formule avec l'hypothèse de neuf liaisons simples ; cette circonstance a en son temps déterminé THOMSEN à rejeter la formule de KEKULÉ, et a donné lieu à diverses discussions.

Les abondants matériaux d'observation créés par la suite, principalement par BERTHELOT, à Paris, et par STOHMANN, à Leipzig, qui tous deux opéraient avec la bombe calorimétrique, ont fourni une large base à l'édifice des relations de la chaleur de combustion et de la constitution chimique ; une nouvelle discussion des observations a alors conduit THOMSEN (1) à cette conclusion, que *la liaison benzénique possède une autre valeur thermique que la liaison éthylénique.*

Afin d'obtenir un matériel suffisant pour apprécier la valeur de cette conception, THOMSEN calcula avec les chaleurs de combustion d'un certain nombre de carbures aromatiques, mesurées en partant de l'état solide ; l'hypothèse que les mêmes formules s'appliquent encore, naturellement avec des constantes modifiées, se justifie par cette circonstance que les chaleurs de sublimation, qui sont évidemment les différences des chaleurs de combustion à l'état gazeux et à l'état solide, présentent dans tous les cas une relation régulière avec la constitution, et qu'avant tout elles ne sont qu'une *très faible fraction* des chaleurs de combustion.

Il s'est trouvé, en effet, qu'on peut calculer la chaleur de combustion du benzène, du naphthalène, de l'anthracène, du phénanthrène, du chrysène, toutes substances prises à l'état cristallisé, par la formule

$$\mathfrak{B} (\text{C}^a\text{H}^{2b}) = 104,3 b + 49,09 m + 105,47 n,$$

le carbure contenant m liaisons simples et n liaisons doubles. L'accord de la formule et de l'expérience est très bon, en admettant trois liaisons doubles dans le benzène, quatre dans le naphthalène, et six dans l'anthracène, dans le phénanthrène et dans le chrysène, ce qui n'est pas tout à fait en parfaite harmonie avec les formules de constitution de ces substances. Au moyen de la même formule on peut encore calculer la chaleur de combustion des dérivés phényl-substitués du méthane, en attribuant au radical $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}$ la valeur thermique 723,7. La formule précédente est aussi d'accord avec d'autres expériences ; par exemple, on en déduit pour la chaleur de combustion du méthane à l'état solide

$$\mathfrak{B} (\text{CH}^4) = 2 \times 104,3 = 208,6,$$

plus petite que celle qu'on a mesurée pour le méthane gazeux (211,9), ainsi que cela doit être.

La comparaison des valeurs numériques données par la nouvelle formule avec ceux de la formule p. 328 pour les carbures à

(1) Zeitschr. physik. Chem. 7, 55 (1894).

chaîne ouverte conduit à ce résultat, que *le dégagement de chaleur dû à la formation d'une liaison éthylénique est beaucoup plus petit que celui qui résulte de la formation d'une liaison benzénique*. Ce résultat devait être en concordance avec ce fait bien connu, que la formation de produits d'addition dans les substances aromatiques est beaucoup plus difficile que dans les oléfines, en d'autres termes, que les doubles liaisons sont plus difficiles à rompre chez les premières que chez ces dernières. Cette différence est d'autant plus remarquable qu'au point de vue *optique* (p. 358) ces deux espèces de liaisons se comportent de la même manière (1).

Chez d'autres combinaisons organiques (2) les chaleurs de combustion présentent aussi un caractère additif prédominant. Les influences évidentes de la diversité de la constitution se manifestent avec certitude chez les acides isomères, par exemple, par la valeur différente des chaleurs de combustion, qui peut être mise en parallèle avec les variations, toutefois plus marquées, d'autres propriétés physiques (particulièrement des constantes de dissociation) (3).

Dans le sens du principe de BERTHELOT (Livre IV, chap. 5), la forme la moins stable des combinaisons isomères possède souvent, mais pas toujours, une plus grande quantité d'énergie et a, par suite, une plus grande chaleur de combustion que la forme plus stable ; maintenant puisque, selon la théorie stéréochimique de BAEYER (4), la liaison multiple de deux atomes de carbone est d'autant moins stable que les directions des valences s'écartent plus des directions tétraédriques, et que les *tensions forcées* sont ainsi plus grandes à l'intérieur de la molécule, la chaleur de combustion doit (au moins en règle générale) croître en même temps que la valeur de ces tensions, ce que Stohmann (5) a trouvé confirmé en général, principalement pour les *carbures polyméthyléniques* $(CH^2)^n$.

Les chaleurs de combustion des hydrobenzènes, mesurées par Stohmann (6), sont aussi très caractéristiques pour les relations thermiques des liaisons aromatiques. On a trouvé pour les chaleurs de combustion sous pression constante :

(1) D'autres essais pour calculer les chaleurs de combustion dans l'hypothèse d'un caractère essentiellement additif ont été faits par LEMOULT, Comptes-rendus, **136**, 895 ; **137**, 979 (1903).

(2) STOHMANN, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 334 (1890).

(3) STOHMANN et SCHMIDT, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 314, ref. ; Journ. prakt. Chem. **53**, 345 (1896).

(4) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2278 (1885).

(5) Journ. prakt. Chem. **45**, 305, 475 ; **46**, 530 (1892).

(6) Sitzungsber. der saechs. Akad. **1893**, 477.

		Différences
Benzène	779,8	
Dihydrobenzène	848,0	68,2
Tétrahydrobenzène	892,0	44,0
Hexahydrobenzène	933,2	41,2
Hexane	991,2	58,0

Des différences analogues ont été trouvées pour l'acide téréphthallique et ses produits de réduction (1). Le passage du benzène à son premier produit de réduction est lié à une plus grande absorption de chaleur que le passage d'un produit déjà hydrogéné au suivant. L'allure thermique du benzène et de ses dérivés est en parfaite concordance avec la conception de THIELE (p. 335), selon laquelle la saturation est bien plus parfaite dans la liaison aromatique que dans la liaison éthylénique.

Régularités dans les points d'ébullition. — Le problème qui consisterait à calculer le point d'ébullition d'une combinaison organique d'après sa composition et sa constitution, avec la même certitude qu'on l'a fait pour la réfraction moléculaire, par exemple, n'a pas encore été résolu jusqu'ici ; et cependant cette question, si intéressante au point de vue théorique et pratique, ne paraît pas devoir présenter des difficultés insurmontables, parce que sans nul doute le point d'ébullition dépend dans une large mesure de la constitution, ce qui rend le problème d'autant plus captivant.

Les recherches expérimentales nous ont amené à la connaissance de certaines régularités (2) assez remarquables pour mériter un examen approfondi, bien qu'on n'ait pas encore réussi à les embrasser d'un point de vue général. Ces régularités ont en majeure partie comme objet *la variation du point d'ébullition* d'une combinaison organique par une substitution.

Substitution de CH³. — On a depuis longtemps remarqué un accroissement assez régulier du point d'ébullition dans les séries homologues des composés organiques ; mais ce n'est que dans ces derniers temps que YOUNG a pu réussir à ramener les régularités dominantes à un point de vue général (3).

Avant tout, comme dans les questions analogues, il faut distinguer entre les combinaisons normales et celles où il y a associa-

(1) STOHMANN et KLEBER, *Journ. prakt. Chem.* **43**, 1 (1894).

(2) Rassemblées par W. MARCKWALD, GRAHAM-OTTO, 3 Aufl. I, **3**, 535 (1898) ; Voir aussi FEHLINGS *Handwörterbuch*, Art. Siedepunkt (1893), ainsi que NERNST et HESSE, *Siede-und Schmelzpunkt*, Braunschweig, 1893.

(3) *Phil. Mag.* **9**, 6 (1905).

tion des molécules (p. 314); Young compte les températures d'ébullition à l'échelle absolue, et il montre que pour les substances normales l'accroissement Δ correspondant à la substitution de CH^3 à H est simplement fonction de la température d'ébullition :

$$\Delta = \frac{144,86}{T_{0,148} \sqrt{T}}$$

Le tableau suivant donne les points d'ébullition des paraffines, calculés par cette formule :

	Point d'éb. (absolu)		
	observé	calculé	différence
CH^4	108,3	106,75	- 1,55
C^2H^6	180,0	177,7	- 2,3
C^3H^8	228,0	229,85	+ 1,85
C^4H^{10}	274,0	272,6	- 1,4
C^5H^{12}	309,3	309,4	+ 0,1
C^6H^{14}	341,95	341,95	-
C^7H^{16}	371,4	371,3	- 0,1
C^8H^{18}	398,6	398,1	- 0,5
C^9H^{20}	422,5	422,85	+ 0,35
$\text{C}^{10}\text{H}^{22}$	446,0	445,85	- 0,15
$\text{C}^{11}\text{H}^{24}$	467,0	467,35	+ 0,35
$\text{C}^{12}\text{H}^{26}$	487,5	487,65	+ 0,15
$\text{C}^{13}\text{H}^{28}$	507,0	506,8	- 0,2
$\text{C}^{14}\text{H}^{30}$	525,5	525,0	- 0,5
$\text{C}^{15}\text{H}^{32}$	543,5	542,3	- 1,2
$\text{C}^{16}\text{H}^{34}$	560,5	558,85	- 1,65
$\text{C}^{17}\text{H}^{36}$	576,0	574,7	- 1,3
$\text{C}^{18}\text{H}^{38}$	590,0	589,9	- 0,1
$\text{C}^{19}\text{H}^{40}$	603,0	604,5	+ 1,5

La même formule, qui a été essayée sur environ 250 substances, convient aussi pour les dérivés halogénés des carbures, pour les isoparaffines, les oléfines, les polyméthylènes, les toluène, xylènes, les éthers, les aldéhydes, les amines et les mercaptans. Cependant il est à remarquer que les premiers termes de la série présentent toujours de plus grands écarts que les termes d'ordre plus élevé, comme le montre le tableau suivant :

RCl

R	T abs.	Δ		
		observé	calculé	Différence
CH ³	249,3	36,2	39,85	+ 3,65
C ² H ⁵	285,5	33,5	33,25	+ 1,75
C ³ H ⁷	319,0	32,0	31,55	- 0,45
C ⁴ H ⁹	351,0	28,6	28,55	- 0,05
C ⁵ H ¹¹	379,6	26,4	26,15	- 0,25
C ⁶ H ¹³	406,0	27	24,18	- 2,82
C ⁷ H ¹⁵	433,0	24,0	22,4	- 1,6
C ⁸ H ¹⁷	467			

Donc chaque série homologue peut être partagée en deux groupes, dont l'un obéit à la règle avec une certaine approximation, tandis que l'autre la suit très bien. Le premier terme de chaque série qui contient un groupe CH² uni à deux atomes de C (C—CH²—C) est celui qui marque la fin du premier groupe et le commencement du second.

La même formule s'applique, mais avec des écarts de quelques degrés, aux séries homologues de substances qui à l'état liquide ont des molécules associées, comme les nitriles, les dérivés nitrés, les cétones, les acides et les alcools aliphatiques, tandis que les éthers sels, aussi bien au point de vue de l'association qu'à celui de la règle, tiennent le milieu entre les substances associantes et les substances normales.

Substitution de Cl, Br, I. — L'introduction du premier atome de Cl dans un groupe CH³ élève le point d'ébullition d'environ 60° ; le premier et le troisième atomes de Cl ont un effet moindre, comme le montre l'exemple des acides acétiques chlorés :

CH ³ COOH	bout à	118°
CH ² Cl.COOH	» »	185°
CHCl ² .COOH	» »	194°
CCl ³ COOH	» »	195°

Le remplacement d'un Cl par un Br produit presque toujours une élévation du point d'ébullition d'environ 24° ; le remplacement par I donne une élévation d'environ 50°.

La substitution de OH à H donne lieu en général à une élévation du point d'ébullition de 100°, en nombre rond ; les phénols et les

amines correspondantes possèdent le même point d'ébullition ; ici les substitutions de NH^2 et de OH sont donc équivalentes.

On doit à L. HENRY (Bull. de l'Acad. de Belgique [3], **15**, Nos 1 et 2, 1888) des travaux approfondis et précieux sur l'effet de la substitution de radicaux négatifs ; ce savant a constaté, en particulier, que l'accumulation de radicaux négatifs, en première ligne de l'oxygène, en un endroit de la molécule d'une combinaison organique, produit une forte augmentation de la fluidité du composé, que cet effet est le plus grand lorsque les radicaux négatifs substitués sont fixés à un seul et même atome de carbone et qu'il est encore sensible lorsqu'ils sont fixés à deux atomes de carbone unis directement entre eux.

Lorsque deux composés s'unissent avec élimination d'eau, le point d'ébullition du produit s'obtient en faisant la somme des points d'ébullition des composants et retranchant 100 à 120°. Ainsi

L'acide acétique bout à	118°
L'alceol éthylique	78°5
Somme	196°5 ;
L'acétate d'éthyle bout à	77°
Différence.	119°5

Dans la comparaison des *combinaisons isomères*, on a trouvé que dans la série grasse la combinaison normale possède le point d'ébullition le plus élevé (1) ; plus la chaîne des atomes de carbone se ramifie, ou, comme on l'a aussi exprimé, plus la molécule devient « sphérique », plus la fluidité augmente ; comme exemple, nous citerons les pentanes :

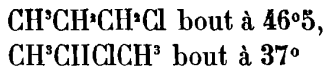
	$\text{CH}^3 \cdot (\text{CH}^2)^3 \cdot \text{CH}^3$	$(\text{CH}^2)^2 \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3$	$(\text{CH}^2)^4 \text{C}$
Point d'éb. :	38°	30°	9°5

Au passage de $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^2$ à $(\text{CH}^2)^2\text{CH}$ correspond en général un abaissement du point d'ébullition d'environ 7°. — Le point d'ébullition des isomères est en outre d'autant plus bas que les atomes d'oxygène qui y sont contenus se trouvent plus près du centre de la molécule ; au passage de l'alcool primaire à l'alcool secondaire correspond une chute du point d'ébullition d'environ 19° ; par exemple,

$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^2\text{CH}^2(\text{OH})$	bout à 116°8	Différ. 17°8.
$\text{CH}^3(\text{CH}^2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}^3$	» » 99°	

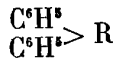
De même dans les produits de substitution halogénés des hydrocarbures, celui des isomères qui a le point d'ébullition le plus bas est celui où l'halogène paraît être le plus proche du milieu de la chaîne des atomes ; ainsi, par exemple,

(1) *Bull. de l'Acad. de Belgique*, t. 15, p. 1, 1888.

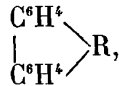


Parmi les dérivés isomères du benzène, ce sont les dérivés *ortho* qui ont d'ordinaire le point d'ébullition le plus élevé ; les dérivés *méta* ont une température d'ébullition supérieure ou égale à celle des dérivés *para*.

Quant à l'influence des doubles liaisons du carbone, on ne connaît aucune règle générale ; cependant on trouve que les hydrocarbures correspondants $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ et C^nH^{2n} ont presque le même point d'ébullition, de sorte qu'une liaison double paraît ici équivalente à deux atomes d'hydrogène ; la même chose a lieu pour les alcools, les acides et les éthers sels correspondants. Dans d'autres cas, pour le même changement dans l'architecture de la molécule (liaison du carbone au lieu de 2H), on trouve une élévation notable du point d'ébullition ; ainsi les composés construits suivant le schéma



ont un point d'ébullition de 40° à 41° inférieur à celui des composés



R représentant un radical divalent quelconque (O, CH², S, NH, etc.).

Si, par une nouvelle élimination de l'hydrogène, il se forme une *liaison acétylénique*, le point d'ébullition s'élève ; ainsi pour les composés propargylique il est d'environ 19°5 plus élevé que pour les composés propyliques correspondants.

Très remarquable est la tentative de VERNON (Chem. News. 64, 54, 1891), d'utiliser les régularités du point d'ébullition pour en tirer des indications sur l'état moléculaire des liquides ; il part de cette hypothèse très plausible, que les écarts que présentent certaines substances avec les régularités qui ont un certain caractère de généralité sont la conséquence d'une polymérisation des molécules du liquide. Ainsi, en règle générale, le doublement de la molécule élève le point d'ébullition de 100° (l'éthylène bout à — 105°, le butylène à — 5°, l'octylène à 126°, et le carbure C¹⁶H³² à 274°) ; maintenant dans la série des acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique le point d'ébullition s'abaisse régulièrement, et pour l'acide fluorhydrique il devrait être inférieur encore (par extrapolation, d'après les points d'ébullition des trois acides précédents, — 35°, — 69°, — 83°, il serait au voisinage de — 120°) ; en réalité, l'acide fluorhydrique bout à + 19°, c'est-à-dire à une température trop élevée de 140° environ. VERNON en conclut que la molécule de l'acide fluorhydrique liquide est comprise entre H²F² et H⁴F⁴. De même, par analogie avec l'hydrogène sulfuré, l'eau devrait avoir un point d'ébullition vers — 100° ; comme ce point est plus élevé de 200°, la formule probable de l'eau liquide est (H²O)⁴. Par des considérations

analogues VERNON trouve les formules moléculaires S^{12} , SO^8 , $SOCl^2$, SO^3 , $(H^2SO^4)^4$, $(SeO^2)^4$. — Il est particulièrement à remarquer que, d'après ces considérations, les combinaisons hydroxylées sont toutes fortement polymérisées, car les composés sulfurés qui contiennent SH au lieu de OH ont un point d'ébullition de 30° et plus inférieur à celui des composés hydroxylés correspondants, tandis qu'en général le remplacement de l'oxygène par le soufre élève le point d'ébullition de 40° à 50° ; de plus beaucoup d'éthers oxydes bouillent plus bas que les alcools correspondants (par exemple, l'oxyde de méthyle bout à -23° et l'alcool méthylique à 66°), tandis qu'autrement le remplacement de l'hydrogène par un alkyle élève le point d'ébullition. Les considérations précédentes fournissent des résultats inattaquables au point de vue qualitatif; mais les conclusions sur le degré de polymérisation restent incertaines. Voir p. 312-316.

Les valeurs critiques. — D'après ce qui a été dit au chap. 2 de ce livre, il n'y a aucun doute que les constantes critiques ne soient de la plus haute importance pour toute substance chimiquement caractérisée, et la question de leur relation avec la constitution est elle-même d'une importance capitale. Malheureusement l'ensemble des observations que nous possédons n'est ni très abondant, ni suffisamment certain, car les données fournies par divers observateurs sont souvent assez différentes. C'est pour cette raison que les résultats acquis jusqu'à ce jour sont encore médiocres, et nous nous bornerons à exposer une règle trouvée par GUYE et par HEILBORN, indépendamment l'un de l'autre.

D'accord avec l'expérience (p. 260), on peut, d'après VAN DER WAALS, dire que le volume critique, qu'il est difficile de déterminer expérimentalement, est proportionnel à la température critique divisée par la pression critique, c'est-à-dire est proportionnel à ce qu'on nomme le « coefficient critique » k ,

$$k = \frac{v_0}{\pi_0}.$$

Mais comme d'après les considérations p. 351, le volume critique moléculaire est une propriété additive, il doit en être de même du coefficient critique (HEILBORN); d'autre part, le coefficient critique, de même que la réfraction moléculaire (p. 354) est une mesure de l'espace réellement occupé par les molécules, et comme ce dernier est une propriété certainement additive, il en est encore ainsi du coefficient critique (GUYE) (1).

En effet, on trouve qu'on peut écrire.

$$k = \frac{v_0}{\pi_0} = \frac{MR}{1,8},$$

en exprimant la pression en atmosphères et rapportant la réfrac-

tion à une longueur d'onde infinie (p. 356) ; cependant, comme cette règle ne fournit qu'une approximation grossière (le facteur numérique de l'équation précédente varie entre 1,6 et 2,2), on peut très bien, en présence de ces différences, remplacer R par la réfraction relative à la lumière rouge, qui en diffère peu. Naturellement on peut inversement, avec le même degré d'exactitude (c'est-à-dire à environ 10 à 20 0/0) déterminer le coefficient critique au moyen des réfractions atomiques.

Point de fusion. — Dans la détermination expérimentale du point de fusion, le mieux est d'entourer un thermomètre de la substance finement pulvérisée et de chauffer jusqu'à commencement de fusion ; par suite de la chaleur latente de fusion, moyennant une agitation convenable, le thermomètre reste pendant un temps assez long, jusqu'à ce que tout soit fondu, à une température déterminée et exactement mesurable qui correspond au point de fusion. De cette façon, surtout par l'emploi d'assez grandes quantités de substance, on peut obtenir des nombres très exacts ; le zéro de l'échelle thermométrique a été choisi en vue de la grande précision avec laquelle se détermine par la méthode précédente le point de fusion de l'eau.

Une seconde méthode, qui donne également une grande sécurité de détermination, tout en n'exigeant que des quantités moindres de matière (10 à 20 gr.), repose sur le phénomène de la surfusion. Tandis qu'un corps solide porté à sa température de fusion, quelles que soient les circonstances, prend la forme liquide, il arrive souvent que le passage inverse soit ralenti d'une façon surprenante, et il faut une impulsion extérieure pour que la substance liquide prenne l'état solide correspondant à sa température. Si l'on provoque la solidification du liquide surfondu, par frottement avec une baguette de verre, ou plus sûrement par l'introduction dans ce liquide d'une parcelle de la même substance à l'état solide, par suite de la chaleur latente de fusion, la température s'élève jusqu'au point de fusion, et cette température se fixe avec sûreté et précision, de sorte qu'on peut la déterminer avec une exactitude parfaite (voir aussi p. 294 et suiv.).

Les méthodes de la fusion, aussi bien que celles de la solidification, de grandes quantités de substances fournissent des nombres concordants jusqu'à un centième de degré et, d'après les recherches approfondies de LANDOLT (1) sur l'exactitude des détermina-

(1) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 349 (1888) ; voir aussi R. v. SCHNEIDER, Zeitschr. physik. Chem. **22**, 225 (1897).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tions des points de fusion, elles doivent être considérées comme les seules qui conduisent à des résultats certains. Cependant, en pratique, soit que la pureté incomplète de la substance rende inutile une grande précision, soit qu'on ne dispose pas d'une quantité de matière suffisante, on emploie le plus souvent le procédé simple bien connu qui consiste à chauffer dans un bain d'eau, d'huile, de paraffine ou d'acide sulfurique, un tube étroit contenant la substance et fixé à un thermomètre. La température qu'indique le thermomètre au moment où la masse, qui est opaque à l'état solide, commence à devenir transparente, est notée comme le point de fusion. Avec un bain limpide et un éclaircissement favorable, le moment du changement de la teinte se reconnaît en général d'une façon nette, mais si la substance commence à devenir translucide avant la fusion proprement dite, les erreurs d'observation atteignent quelquefois plusieurs degrés. Dans ce cas, on peut prendre comme indice de la fusion commençante le glissement de la substance fondante vers la partie inférieure du tube étroit. Le moment précis est rendu plus net par un dispositif simple dû à PICCARD (1).

Il a déjà été question p. 213 des régularités observées dans les points de fusion des éléments ; pour les combinaisons organiques, une règle de portée assez générale a été donnée par BAEYER (2), selon laquelle les termes d'ordre pair dans les séries homologues se distinguent nettement des termes d'ordre impair :

Série des acides gras.

$C^2 H^4 O^2$	+ 16°7 point de fusion
$C^3 H^6 O^2$	ne se solidifie pas à — 21°
$C^4 H^8 O^2$	normal.	0°
$C^5 H^{10} O^2$	»	ne se solidifie pas à — 16°
$C^6 H^{12} O^2$	»	— 2°
$C^7 H^{14} O^2$	»	— 10°5
$C^8 H^{16} O^2$	»	+ 16°
$C^9 H^{18} O^2$	»	+ 12°
$C^{10} H^{20} O^2$	»	+ 30°
$C^{16} H^{32} O^2$	»	+ 62°
$C^{17} H^{34} O^2$	»	+ 59°9
$C^{18} H^{36} O^2$	»	+ 69°2

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **8**, 687 (1875) ; voir aussi l'art. « Schmelzpunkt » dans FEHLINGS Handwörterbuch (1890).

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 1286 (1877).

Série de l'acide succinique.

Ac. succinique normal	C ⁴ H ⁶ O ⁴ . . .	180°	Point de fusion
Ac. pyrotartrique normal	C ⁵ H ⁸ O ⁴ . . .	115°	»
Ac. adipique	C ⁶ H ¹⁰ O ⁴ . . .	148°	»
Ac. α-pimélique	C ⁷ H ¹² O ⁴ . . .	103°	Point de fusion
Ac. subérique	C ⁸ H ¹⁴ O ⁴ . . .	140°	»
Ac. azélaïque	C ⁹ H ¹⁶ O ⁴ . . .	106°	»
Ac. sébacique	C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁴ . . .	127°	»
Ac. brassylique	C ¹¹ H ²⁰ O ⁴ . . .	108°	»

Dans les deux séries, sans exception, un terme contenant un nombre impair d'atomes de carbone a un point de fusion inférieur à celui du terme qui contient un atome de carbone de plus. Dans la série de l'acide succinique, le point de fusion des acides à nombre pair d'atomes de carbone s'abaisse quand le poids moléculaire augmente, tandis que pour les acides à nombre impair d'atomes de carbone le point de fusion s'élève, et cela de telle façon que les deux groupes paraissent tendre vers une courbe moyenne commune.

Pour les hydrocarbures simples, on peut, comme l'a montré TSAKALOTOS (1), établir une formule empirique pour la courbe des points de fusion des homologues supérieurs de la série. Tandis que les points de fusion des combinaisons de CH⁴ à C¹⁵H³² se placent sur une ligne en zigzag, comme pour les acides gras, on peut, pour les carbures de C⁴H⁸ à C⁶⁰H¹²², les calculer d'après la relation :

$$\Delta = \frac{85 - 0,01882 (n - 1)^2}{n - 1},$$

où Δ_n est la différence des points de fusion de deux homologues voisins et n est le nombre des atomes de carbone du plus petit des deux.

(1) Comptes-rendus, **143**, 1235 (1900).

Points de fusion absolus des carbures d'hydrogène.

	obs.	calc.
$C^{16}H^{34}$	291°	—
$C^{17}H^{36}$	295°5	296°
$C^{18}H^{38}$	301°	300°7
$C^{19}H^{40}$	305°	305°
$C^{20}H^{42}$	309°7	309°2
$C^{21}H^{44}$	313°4	313°1
$C^{22}H^{46}$	317°4	316°7
$C^{23}H^{48}$	320°7	320°2
$C^{24}H^{50}$	324°1	323°6
$C^{27}H^{56}$	332°5	332°2
$C^{34}H^{66}$	341°1	342°0
$C^{32}H^{66}$	343°5	344°2
$C^{35}H^{72}$	347°7	350°0
$C^{60}H^{122}$	374—375°	374°3

Des autres régularités mentionnons les suivantes : les dérivés bromés fondent à une température plus élevée que les dérivés chlorés correspondants, et les dérivés nitrés ont un point de fusion plus élevé que les dérivés bromés (1). Dans la série de l'acide pyrotartrique le point de fusion est d'autant plus élevé que la structure de l'acide s'écarte davantage de la structure normale, ce qu'on pourrait exprimer ainsi : dans les acides pyrotartriques le point de fusion s'élève en même temps que le nombre des groupes méthyle (2). Parmi les corps isomères de la série aromatique, les dérivés para ont le point de fusion le plus élevé ; toutefois cette règle ne s'applique pas aux amides des acides benzène-sulfoniques substitués (3), non plus qu'aux isomères des amides, anilides et toluïdides des acides toluène-sulfoniques. Chez les amides des substitués halogénés de l'acide benzène-sulfonique, les points de fusion dans la série para s'élèvent d'environ 20° lorsqu'un halogène est remplacé par son voisin plus lourd : ainsi le dérivé chloré fond à 143°-144° ; le dérivé bromé, à 160°-166°, et le dérivé iodé, à 183°. Chez les dérivés halogénés de la même série, le point de fusion s'élève depuis ceux du fluor jusqu'à ceux de l'iode, mais moins régulièrement. — Pour un certain nombre d'autres régula-

(1) PETERSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 59 (1874).(2) MARKOVNIKOF, Lieb. Ann. **182**, 340 (1876).(3) BEILSTEIN, Handb. **1**, 60 (1886).(4) LENZ, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 582 (1879).

rités, voir MARCKWALD, Handbuch GRAHAM-OTTO, 3 Aufl., t. I, 3, p. 505-564 (1898).

Il est d'ailleurs un point de grande importance pour toutes les questions qui précèdent et que nous ne pouvons passer sous silence, c'est que souvent, et même plus fréquemment qu'on ne le pense, le point de fusion dépend de certaines causes accidentelles. Beaucoup de substances peuvent, comme on sait, exister sous plusieurs modifications qui ont des propriétés physiques différentes et souvent des points de fusion très différents (p. 106). C'est précisément chez les substances organiques que ce cas est fréquent, et il n'est nullement admissible que l'allotropie (polymorphie) ne soit pas un phénomène très général, c'est-à-dire que toute substance solide pourrait exister sous diverses modifications moyennant des conditions convenables de température et de pression. Si cette présomption est exacte, il faudrait avant de faire la comparaison des points de fusion répondre à cette question préliminaire : quelles sont les modifications comparables entre elles ? et il n'est pas défendu de penser que certaines exceptions aux régularités jusqu'ici connues des points de fusion ne soient qu'apparentes et dues à la présence de nouvelles modifications.

Si pour d'autres propriétés physiques la connaissance des relations qui règnent entre elles et la constitution des composés organiques est notablement plus avancée que pour le point de fusion, il ne semble pas néanmoins qu'aucune autre constante naturelle soit aussi appropriée à la caractérisation d'un composé chimiquement défini. La facilité et la sécurité de la détermination du point de fusion, son extraordinaire sensibilité par rapport à des matières étrangères mélangées, ainsi que cette circonstance heureuse que les mélanges agissent presque toujours dans le même sens, abaissant le point de fusion (p. 158 et 188), enfin la grandeur de ses variations même pour des changements insignifiants, lui assignent parmi les constantes physiques une place privilégiée.

Frottement intérieur. — D'après la théorie cinétique des gaz (p. 233), le frottement intérieur chez les gaz et les vapeurs est directement proportionnel au chemin moyen des molécules, et ce dernier est lui-même inversement proportionnel à la section des molécules ; on peut donc, par la détermination du frottement intérieur des gaz parvenir à une mesure de l'espace occupé par les molécules. Et en effet, LOTHAR MEYER (1) a trouvé une proportion-

(1) Wied. Ann. **7**, 497 (1879) ; **13**, 1 (1884) ; **16**, 394 (1882) ; comp. aussi STENDEL, *ibid.* **16**, 369 (1882).

nalité au moins approximative entre le volume des molécules ainsi déterminé et les valeurs trouvées par Kopp, que nous avons reconnues être une mesure de l'espace réellement rempli par les atomes (p. 350). La comparaison des valeurs tirées du frottement et de la réfraction moléculaire serait d'un grand intérêt, parce que cette dernière est elle-même une mesure du volume des molécules (p. 360).

Le frottement intérieur des liquides a été l'objet de recherches nombreuses, sans cependant avoir donné des régularités d'un caractère général (2). Il est à remarquer que l'influence spéciale que manifeste l'oxygène suivant son mode de liaison se montre ici comme dans les autres propriétés physiques (3).

Rotation naturelle du plan de polarisation. — Tandis que la faculté d'acquérir l'activité optique sous l'influence du magnétisme (p. 365) est un phénomène général, il n'y a que certaines substances particulières qui possèdent par elles-mêmes le pouvoir de tourner le plan de polarisation de la lumière. La rotation naturelle est, comme la rotation magnétique, proportionnelle à l'épaisseur traversée, et elle est variable avec la température et avec la longueur d'onde. La rotation est mesurée au moyen des appareils de polarisation ou polaristrobomètres, qui, dans leur forme la plus simple donnée par MITSCHERLICH, consistent en deux prismes de NICOL, qui avant et après l'interposition de la substance à étudier doivent être tournés à l'extinction ; on lit la rotation, ou bien sur un cercle divisé oculaire, ou bien on compense la rotation par des quartz taillés en forme de coins dont on peut faire traverser par la lumière une épaisseur plus ou moins grande (SOLEIL). Pour plus de précision on a proposé et employé diverses modifications, parmi lesquelles celles qui répondent le mieux aux besoins de la science et de la pratique sont les appareils dits « à pénombre ». Le principe sur lequel ils reposent consiste en ce que le dispositif polariseur ne remplit pas le champ de la vision d'un seul faisceau lumineux de même plan de vibration, mais bien de deux faisceaux dont les plans de vibration forment entre eux un certain angle ; au moyen du nicol analyseur on amène au même degré d'éclairement les deux régions en lesquelles se partage le champ de la vision (1).

(2) Voir à ce sujet OSTWALD, *Allg. Chem.* 2 Aufl. Chem. I, 550 (1891).

(3) THORPE et RODGER, *Phil. Trans.*, London, 1894 et 1896 ; *Zeitschr. physik. Chem.* 14, 361 (1894) et 20, 621 (1896).

(1) Pour plus de détails, voir LANDOLT, *Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen*, 2 Aufl. Braunschweig 1898.

La polarisation circulaire naturelle a été découverte sur le quartz par ARAGO, en 1811, et par la suite elle a été observée chez beaucoup d'autres cristaux ; la polarisation circulaire des liquides et des solides amorphes a été trouvée en 1815 par Biot pour les solutions sucrées, et depuis elle a été reconnue et étudiée chez de nombreuses substances, d'abord chez des combinaisons du carbone. Le pouvoir rotatoire des corps cristallisés résulte vraisemblablement de l'agencement de leurs molécules (structure cristalline), tandis que celui des combinaisons organiques est certainement une propriété appartenant à la molécule et due à sa constitution ; un fait, parmi beaucoup d'autres, confirme cette idée, c'est que les composés organiques actifs dévient encore le plan de polarisation de la lumière, quand ils sont à l'état gazeux, ainsi que l'ont montré Biot (1819) et, par une étude plus complète, GERNEZ (1864) sur la vapeur de l'essence de térébenthine. Nous ne nous occuperons ici que du pouvoir rotatoire des combinaisons du carbone.

Le pouvoir rotatoire des composés organiques est devenu dès le début un auxiliaire analytique d'une grande utilité pratique, et effectivement il ne sert pas seulement à la détermination directe des substances actives, comme, par exemple, le sucre en solution aqueuse, mais encore, ainsi que l'a montré LANDOLT (1), il permet de déterminer les substances inactives lorsqu'au moyen du polaristrobomètre on a étudié l'influence de leur présence sur les substances actives. On caractérise les substances actives par leur *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]$; si α désigne l'angle de rotation exprimé en degrés de la circonférence pour une lumière déterminée (par exemple, pour la raie D) et mesuré à une température déterminée (p. ex. 20°), l étant la longueur de la couche traversée exprimée en décimètres et c le nombre de grammes contenus dans 1 cmc. du liquide étudié (solution ou substance pure), on a

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}} = \frac{\alpha}{lc} .$$

Le pouvoir rotatoire spécifique des corps étudiés en dissolution varie d'ailleurs en général avec la nature du dissolvant et avec la concentration (2), de sorte qu'à l'indication de la rotation il faut

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 191 (1888).

(2) C. WINTER a montré que l'influence de la concentration et de la température sur le pouvoir rotatoire des substances dissoutes peut être étudié théoriquement d'une façon complète à l'aide de la pression intérieure (p. 282). Voir Zeitschr. physik. Chem. **60**, 563, 641, 685 (1907).

ajouter des éclaircissements sur ces points. Le produit du pouvoir rotatoire spécifique par le poids moléculaire est appelé le « *pouvoir rotatoire moléculaire* ».

Pour aucune autre propriété physique les relations avec la constitution ne sont aussi évidentes que pour la rotation optique. Comme nous l'avons déjà expliqué (p. 340), *il n'y a* (en faisant ici abstraction des combinaisons asymétriques de l'azote encore peu connues) *de combinaisons actives que celles qui possèdent un ou plusieurs « atomes de carbone asymétriques »*, c'est-à-dire des atomes de carbone dont les quatre valences, au sens de la chimie structurale, sont saturées par quatre radicaux ou atomes différents. Mais l'existence de tels atomes de carbone n'implique pas nécessairement l'activité optique, comme il résulte des propositions fondamentales suivantes sur les propriétés polarimétriques des combinaisons organiques, qui se montrent la conséquence immédiate des conceptions développées p. 340.

1. A l'état amorphe (solide, liquide ou gazeux), il n'y a de combinaisons actives que celles qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs carbones asymétriques.

2. A toute substance optiquement active correspond une substance jumelle qui dévie le plan de polarisation de la lumière de la même quantité que la première, mais en sens opposé ; si la combinaison ne contient qu'un carbone asymétrique, les deux jumeaux ont les rotations $+A$ et $-A$; si elle en contient plusieurs, deux par exemple, les rotations seront

$$\begin{array}{ll} A + B & - A - B \\ A - B & - A + B, \end{array}$$

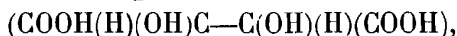
en désignant par A et B les rotations¹ produites, par chacun des carbones asymétriques séparés ; et en réalité les deux isomères inscrits dans la même ligne horizontale sont des jumeaux puisqu'ils ont des rotations égales mais de signes opposés. Si la combinaison renferme n atomes de carbone asymétriques, il est évident que le nombre des isomères optiques est 2^n , qui sont jumeaux deux à deux.

3. Mais par contre toutes les combinaisons où existent des atomes de carbone asymétriques ne sont pas nécessairement actives, pour les raisons suivantes :

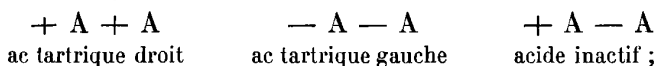
a) *le pouvoir rotatoire peut être très faible* et échapper à une détermination certaine ; comme les relations quantitatives de la grandeur de la rotation et de la nature des quatre radicaux différents qui saturent les valences d'un carbone asymétrique ont à

peine jusqu'ici été soupçonnées, on ne peut dans le cas donné rien dire de certain sur la valeur absolue de la rotation ;

b) *il peut y avoir compensation intérieure* ; si dans une molécule il existe un nombre pair d'atomes de carbone asymétriques, il peut arriver que les activités de chacun se neutralisent si ces atomes sont identiques deux à deux et qu'ainsi la molécule comme ensemble soit inactive. C'est le cas pour l'acide tartrique



qui contient deux atomes de carbone asymétriques identiques ; les cas d'isomérisie possible sont évidemment



+ A — A et — A + A correspondent à des substances identiques qui sont inactives par suite d'une compensation intérieure ;

c) *la combinaison considérée est un mélange équimoléculaire (mélange racémique) des deux combinaisons droite et gauche*. C'est le cas pour l'acide racémique, par exemple, qui cristallise, mais qui en dissolution est un mélange des acides tartriques droit et gauche.

On arrive toujours à un tel mélange dans la *préparation synthétique* de combinaisons à carbone asymétrique en partant de substances inactives ; cela résulte nécessairement de ce que la synthèse d'une telle combinaison revient à la substitution d'un radical *d* au lieu de *c* dans la combinaison *Cabc*², et que les places occupées par les deux *c* étant parfaitement équivalentes, aucune des deux ne peut être favorisée dans la substitution.

Décomposition d'un mélange d'isomères optiques (1). — Le problème qui s'impose alors à l'expérimentateur, c'est de décomposer le mélange équimoléculaire des combinaisons droite et gauche ; la préparation synthétique d'un tel mélange, comparée aux autres synthèses de la chimie organique, ne présente pas de difficultés particulières, mais cette décomposition exige des méthodes spéciales. Le procédé usuel de séparation employé pour les mélanges physiques tombe ici en défaut, puisqu'il repose sur les différences dans les points de fusion, la tension de vapeur ou la solubilité et que (p. 340) les deux composants ont même point de fusion, même tension de vapeur et même solubilité. Les trois méthodes qu'on

(1) On trouvera plus de détails dans VAN'T HOFF, *Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig, 1894, et particulièrement dans l'ouvrage déjà mentionné de LANDOLT, p. 338.

emploi dans ce cas sont dues à PASTEUR (1860) ; on peut les exposer brièvement comme il suit :

α) Si sur un mélange dont nous désignerons les composants par $+ A$ et $- A$ on fait agir une combinaison active $+ B$, on obtient un mélange de $B + A$ et de $B - A$; ces deux composés ne sont plus des jumeaux (1), et ils présentent par conséquent des différences plus ou moins grandes dans le point de fusion, la tension de vapeur, la solubilité, la vitesse de réaction, etc., de sorte qu'on peut les séparer par les méthodes habituelles. Quand de ces composés ainsi séparés on met en liberté à l'état pur les combinaisons $+ A$ et $- A$, on a réalisé la décomposition désirée.

Ainsi, d'une solution d'acide racémique (mélange équimoléculaire des acides tartriques droit et gauche) neutralisée par la cinchonine, PASTEUR a pu séparer par cristallisation le sel de l'acide tartrique gauche de celui de l'acide droit et de ces sels obtenir les acides libres. La vitesse de réaction d'un alcool optiquement actif sur un mélange racémique d'un acide actif s'est montrée notablement différente pour les deux composants du mélange (2).

β) Souvent les deux isomères sont transformés par les organismes avec une facilité différente ; ainsi PASTEUR a observé que la végétation du *penicilium* dans une solution étendue de racémate d'ammonium détruit le sel de l'acide droit, tandis que celui de l'acide gauche reste non altéré. — Comme les organismes en question (ou les enzymes qui y sont contenus) possèdent eux-mêmes une structure asymétrique, cette méthode est identique à la première, en principe.

γ) Quelquefois les combinaisons droite et gauche cristallisent séparément en cristaux hémédriques opposés, que l'on peut séparer par triage. C'est ce que PASTEUR a observé dans la cristallisation du racémate double d'ammonium et de sodium. Mais souvent les deux isomères cristallisent en une combinaison, comme c'est le cas pour les acides tartriques, qui se déposent unis ensemble de leur solution équimoléculaire ; alors la méthode ne peut être utilisée.

Pour obtenir l'antipode optique d'une combinaison active, on peut parfois employer le procédé suivant. Lorsqu'on chauffe une combinaison active, il arrive souvent que le mélange racémique se forme peu à peu ; par une décomposition convenable on obtiendra alors les combinaisons droite et gauche.

Relations quantitatives. — Le fait que la présence d'un atome de carbone asymétrique est la condition de l'activité optique fait

(1) En français nous disons souvent *antipodes optiques* (T).

(2) MARCKWALD et MAC KENZIE, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 2130 (1899).

surgir une autre question : existe-t-il quelque relation entre la nature des radicaux qui saturent les quatre valences du carbone asymétrique et la grandeur et le sens de la rotation ? Si on ne connaît encore rien de certain à ce sujet, on peut cependant prévoir quelques notions tout à fait générales sur la nature des relations que l'on a à rechercher.

Désignons par e la valeur exprimable numériquement de cette propriété des radicaux qui régit la rotation optique ; le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ de la combinaison sera déterminé par les valeurs e_1, e_2, e_3, e_4 de cette propriété pour les quatre radicaux de l'atome de carbone asymétrique, et l'expression mathématique qui permet de calculer le pouvoir rotatoire d'après ces valeurs doit évidemment satisfaire aux conditions suivantes :

1. Elle doit devenir nulle lorsque deux ou plusieurs de ces quatre valeurs de e sont égales ; car dans ce cas l'asymétrie n'existe plus, et il en est de même du pouvoir rotatoire ;

2. Elle doit conserver la même grandeur mais prendre le signe contraire si l'on échange entre elles deux valeurs e ; car un tel échange ne signifie rien autre chose que la transformation d'un isomère droit en isomère gauche.

Par une simple vérification on voit facilement que les expressions de la forme

$$(e_1 - e_2) (e_1 - e_3) (e_1 - e_4) (e_2 - e_3) (e_2 - e_4) (e_3 - e_4)$$

ou

$$\text{Lg} \frac{e_1}{e_2} \cdot \text{Lg} \frac{e_1}{e_3} \cdot \text{Lg} \frac{e_1}{e_4} \cdot \text{Lg} \frac{e_2}{e_3} \cdot \text{Lg} \frac{e_2}{e_4} \cdot \text{Lg} \frac{e_3}{e_4}$$

satisfont aux conditions précédentes ; naturellement on pourrait trouver un grand nombre de ces expressions, mais les deux précédentes sont les plus simples. D'ailleurs elles sont identiques au fond, car il suffirait dans la seconde de considérer $\text{Lg } e$ comme étant la propriété qui régit le pouvoir rotatoire pour obtenir la première. Il est donc très probable qu'il existe une propriété qui détermine le pouvoir rotatoire moléculaire selon la loi

$$M[\alpha] = (e_1 - e_2) (e_1 - e_3) (e_1 - e_4) (e_2 - e_3) (e_2 - e_4) (e_3 - e_4)$$

Assurément il est impossible de décider *a priori* si les valeurs e , en plus de la nature du radical considéré, ne dépendent pas aussi de la nature des trois autres radicaux qui rendent l'atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire s'il n'existe pas une influence réciproque ; dans ce dernier cas le problème se compliquerait, en ce

(1) Comptes-rendus **110**, 744 (1890) ; Thèse, Paris (1891) ; voir aussi l'ouvrage de LANDOLT cité p. 382.

sens qu'il faudrait porter dans les grandeurs e la valeur numérique de cette influence (peu considérable, probablement).

GUYE (1), à qui nous devons de semblables considérations, a supposé que ce qui détermine la grandeur du pouvoir rotatoire moléculaire, c'est le produit de la masse du radical par sa distance au centre de l'atome de carbone asymétrique, ou bien, puisque cette dernière peut être considérée comme à peu près constante, c'est simplement la *masse du radical*. La rotation moléculaire serait alors

$$M[\alpha] = (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)$$

expression où les grandeurs m sont proportionnelles aux poids des quatre radicaux, ou au moins d'autant plus grandes que ces poids sont plus forts ; cependant l'expérience n'a pas vérifié cette hypothèse.

Absorption de la lumière. — Si de la lumière monochromatique, c'est-à-dire de la lumière d'une longueur d'onde déterminée, tombe normalement sur une couche absorbante d'épaisseur d , une partie de la lumière est employée à échauffer la substance traversée et est ainsi perdue par absorption. La loi fondamentale de l'absorption, c'est que l'intensité I' de la lumière émergente est proportionnelle à l'intensité I de la lumière pénétrante, et en désignant par γ un facteur numérique particulier à la substance absorbante, on a la relation

$$I' = I(1 - \gamma)^d ;$$

le *coefficient d'absorption* γ varie avec la longueur d'onde ; pour reconnaître cette variation, le mieux est d'éclairer la surface absorbante avec de la lumière blanche et de décomposer la lumière émergente au moyen d'un spectrophotomètre (voir aussi p. 217).

Pour la construction de l'appareil spectral nous renverrons aux traités de physique (1) ; disons seulement que les appareils construits pour l'usage des laboratoires reposent sur le pouvoir dispersif des substances transparentes, particulièrement du verre, et fournissent, par conséquent, des *spectres de réfraction*, mais que depuis quelque temps on emploie fréquemment pour les recherches scientifiques les spectres produits par la diffraction dans les réseaux ; cette dernière méthode, en raison de la régularité et de la puissance de la dispersion, et aussi parce qu'elle peut être délivrée des effets perturbateurs de l'absorption du verre (réseaux par

(1) Voir aussi les monographies sur l'analyse spectrale de KATSER (Berlin, 1883 ; nouvelle édition, Université de publication) et de H. W. VOGEL (Berlin 1886).

réflexion), présente de grands avantages, surtout pour l'étude de l'infra-rouge et de l'ultra-violet, et elle est souvent la seule applicable. Pour l'étude des rayons ultra-violet, on se sert de la photographie, mais on peut aussi par la *fluorescence* transformer les rayons ultra-violet en rayons visibles. Dans l'étude de la partie infra-rouge du spectre on utilise surtout les actions thermiques exercées par les rayons infra-rouges (pile thermo-électrique, bolomètre, radiomètre).

On distingue les espèces suivantes d'absorption :

1. L'absorption croît ou diminue avec la longueur d'onde, *absorption unilatérale*. Le plus souvent l'absorption augmente quand la longueur d'onde diminue, c'est-à-dire que l'extrémité violette du spectre est plus absorbée que l'extrémité rouge ;
2. Elle présente un minimum dans le spectre et une augmentation continue de chaque côté, *absorption bilatérale* ;
3. Elle présente divers maxima adoucis ; le spectre est sillonné de *bandes d'absorption* ;
4. Elle présente des maxima nettement marqués ; le spectre est sillonné de *raies d'absorption*.

Cette dernière espèce d'absorption, qui est de beaucoup la plus caractéristique, se montre particulièrement chez les gaz incandescents.

Comme le pouvoir absorbant des substances varie avec leur nature entre des limites très écartées et de la façon la plus diverse, plus encore que la plupart des autres propriétés, il paraît être, avec l'émission de la lumière, le caractère qui nous donnera les meilleures indications sur l'architecture moléculaire ; mais les résultats obtenus jusqu'ici dans ce domaine n'ont pas répondu à l'attente. Nous connaissons de nombreux exemples où une modification légère de la structure moléculaire entraîne une variation considérable de la faculté d'absorption ; mais des lois auxquelles obéit ce phénomène nous ne connaissons même pas les traits les plus généraux. Par élévation de la température supprimons, par exemple, la liaison assez faible des deux moitiés de la molécule N_2O^+ et laissons cette molécule se diviser en 2NO^+ ; en même temps que nous n'obtenons qu'un léger changement de propriétés chimiques, le gaz passe d'une légère teinte jaune à une couleur rouge brun foncé, et placé sur le trajet d'un rayon lumineux il sillonne le spectre d'une multitude de raies d'absorption. Même sans changement de la grandeur moléculaire, l'absorption peut varier largement : si l'on dissout de l'iode dans le sulfure de carbone et dans l'éther, on obtient des dissolutions dont la première

est violette et la seconde rouge brun, et qui cependant contiennent l'iode sous le même état moléculaire I^2 , comme on s'en est assuré par la détermination des points d'ébullition. A la vérité, il n'est pas impossible que la coloration différente soit due à une réaction du corps dissous avec le dissolvant, par exemple à la formation de molécules composées de $I^2 + n$ mol. du dissolvant. Ces cas où l'absorption produite par un corps en dissolution varie plus ou moins avec la nature du dissolvant sont d'ailleurs assez fréquents ; en général, mais pas toujours, les bandes d'absorption reculent d'autant plus vers le rouge que le dissolvant est plus réfringent.

Jusqu'ici c'est l'absorption par les composés organiques en dissolution qui a été le mieux étudiée et l'on est arrivé à quelques régularités remarquables concernant l'influence des substitutions sur la position des raies ou des bandes d'absorption (1). On a observé que l'introduction des groupes *hydroxyle*, *méthyle*, *oxyméthyle*, *carboxyle*, *phényle* et des *halogènes* produit un déplacement des raies vers le rouge, tandis que l'introduction des groupes *nitro* et *amido*, ainsi que *l'addition d'eau*, les déplace vers le violet ; cependant ces règles ne paraissent pas être sans exceptions ; pour des raisons que nous verrons dans le paragraphe suivant, les premiers groupes sont appelés « *bathochromes* », et les seconds « *hypsochromes* ». Pour les groupes chimiquement semblables, les déplacements sont habituellement d'autant plus grands que le poids moléculaire du radical introduit est plus fort ; ainsi l'iode donne un plus grand déplacement que le brome, le phényle, un plus grand que le méthyle. Comme dissolvant utilisable, c'est l'acide sulfurique concentré qui donne les effets de coloration les plus nets.

Théorie des matières colorantes. — La couleur d'une substance dépendant, comme on sait, de son absorption élective, les régularités trouvées pour l'absorption de la lumière donnent lieu, ainsi que l'a montré M. SCHÜRZE (2), à quelques remarques intéressantes concernant les matières colorantes organiques. Le mélange de toutes les couleurs du spectre solaire paraît blanc pour cette raison qu'à chacune d'elles correspond une couleur *complémentaire*

(1) G. KRÜSS et OECONOMIDES, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2051 (1883); Krüss, *ibid.* **18**, 1426 (1885); Zeitschr. physik. Chem. **2**, 312 (1888); E. KOCK, Wied. Ann. **32**, 167 (1887); E. VOGEL, *ibid.* **43**, 449 (1891); M. SCHÜRZE, Zeitschr. physik. Chem. **9**, 109 (1892); G. GREBE, *ibid.* **10**, 674 (1892); HARTLEY et DOBBIE, Trans. Chem. 1899, p. 640.

(2) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 109 (1892).

de même intensité, qui mélangée à la première donne à l'œil la sensation du blanc. Si donc une couleur du spectre est éteinte par absorption, la couche traversée est vue sous la couleur complémentaire. Voici les couples de couleurs complémentaires :

Violet	Jaune vert
Indigo	Jaune
Bleu	Orangé
Bleu vert	Rouge
Vert	Pourpre.

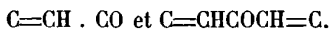
Un très grand nombre de substances incolores possèdent des bandes d'absorption dans l'ultra-violet ; par l'introduction de groupes bathochromes, ces bandes sont déplacées vers la partie moins réfrangible du spectre ; tout d'abord apparaît une bande d'absorption dans le spectre visible violet, ce qui fait que la substance prend une teinte jaune vert. Pour un déplacement plus grand de la bande vers le rouge, la teinte passera successivement au jaune, à l'orangé, au rouge, au pourpre, et ensuite, lorsque la bande d'absorption va du vert au jaune vert, la couleur passe au violet ; un déplacement plus grand dans le même sens amène successivement les teintes indigo, bleu, vert, et quand la bande arrive à l'infra-rouge, le corps redevient incolore. Cependant on ne rencontre que rarement cette succession de couleurs la plus simple, parce que d'ordinaire de nouvelles bandes apparaissent avant que la première ait parcouru tout le spectre, ce qui naturellement produit des complications.

L'introduction de groupes « hypsochromes » agit en sens inverse de celle des groupes « bathochromes » ; les premiers produisent une *élévation*, les seconds, un *abaissement* du ton de la couleur, ce qui a donné lieu à cette dénomination. Comme les groupes hypsochromes appartiennent toujours aux cas exceptionnels, on peut dire que *les matières colorantes les plus simples sont celles du jaune foncé au jaune, et que par accroissement du poids moléculaire la couleur passe à l'orangé, au rouge, au violet, au bleu et au vert.* Cette règle avait déjà été trouvée empiriquement par NIETZKI (1879) ; cependant elle n'est pas absolument générale, parce que des perturbations peuvent se produire par suite de deux sortes de circonstances ; en effet, ou bien les groupes introduits qui augmentent le poids moléculaire de la substance déplacent les bandes d'absorption vers le violet, c'est-à-dire agissent comme hypsochromes, ou bien des complications surgissent par suite de l'existence de plusieurs bandes dans le domaine du spectre visible.

SCHÜTZ a fait cette remarque intéressante que l'élévation du poids atomique peut aussi produire un abaissement de la teinte chez les éléments analogues ; nous en avons un bel exemple dans la série comprenant le fluor incolore, le chlore jaune vert, la vapeur de brome rougeâtre et la vapeur d'iode violette.

L'expérience nous apprend aussi que la couleur de beaucoup de colorants organiques est déterminée par la présence de certains groupes dans la molécule, par exemple celle des dérivés azotiques par le groupe $N = N$; on peut donc supposer que ces groupes sont comme les porteurs de la propriété d'absorption de la lumière et que le changement de teinte par suite de substitutions provient de l'influence des groupes substitués sur ceux qui produisent la couleur. O. N. WITT (1), qui le premier a développé cette considération appelle « *chromophores* » ces groupes dont la présence est la cause de la couleur ; comme cette influence est en tout cas d'autant plus grande que le groupe introduit est plus voisin du chromophore, cette théorie nous offre d'intéressantes perspectives pour l'appréciation de la distance réciproque des groupes dans la molécule, à l'aide de l'observation spectroscopique. Effectivement, dans son ouvrage déjà cité, SCHÜTZE a pu démontrer, par l'examen spectroscopique d'un grand nombre de colorants azotiques, que les distances relatives des atomes données par les formules de structure concordent, au moins en gros et dans l'ensemble, avec celles qu'on évalue par le procédé dont nous parlons.

On trouve des applications utiles et intéressantes de la théorie précédente dans un travail de WALLACH (Goett. Nachr. 1896, Heft 4), qui a reconnu comme chromophores les groupements



Les idées que nous venons de développer reposent toutes sur cette hypothèse fondamentale, qu'à toute molécule correspond un spectre d'absorption défini. Récemment BALLY (voir à ce sujet HEINRICH, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Braunschweig 1908, p. 179) a émis la conjecture que l'équilibre tautomérique peut aussi produire des bandes d'absorption spécifiques. Cette opinion est appuyée entre autres par cette observation que chez l'éther acétacétique, ni la forme énolique ni la forme cétonique, chacune en particulier, ne donnent de bandes d'absorption, mais que dans les conditions où existe un équilibre tautomérique, c'est à-dire une transposition réciproque rapide, une bande d'absorption apparaît. Cette circonstance que jusqu'ici de tels phénomènes n'ont généralement pas été observés dans les équilibres chimiques permet de supposer que, par l'échange intérieur, de nouvelles espèces de molécules, peut-être en très petites quantités, prennent part à l'équilibre et déterminent la coloration.

(1) Ber. deutsh. Universitäts R., 522 (1876).

Fluorescence. — D'après les recherches de C. LIEBERMANN (1) et de R. MEYER (2), la propriété assez singulière appelée fluorescence serait liée à l'existence dans la molécule de certains groupements atomiques appelés *fluorophores* ; de tels groupes sont particulièrement certains anneaux à six chaînons, souvent hétérocycliques, comme les anneaux pyronique, azinique, oxazinique, thiazinique, et les anneaux atomiques contenus dans l'anthracène et l'acridine. De même que pour la couleur (voir plus haut), la nature des groupements atomiques voisins exerce une influence prépondérante sur l'action du fluorophore. On trouvera des détails dans la monographie précitée de HEINRICH.

Forme cristalline. — Les relations entre la forme cristalline et l'architecture moléculaire sont encore peu étudiées, et jusqu'ici nos connaissances se bornent à quelques régularités qui ont été reconnues par GROTH (3) sur la variation dans les rapports des axes par la substitution de certains radicaux. En minéralogie ce phénomène est appelé « *morphotropie* ».

Que l'isomérisation optique se manifeste à l'état solide par *une forme cristalline hémihédrique à droite ou à gauche* (ou *tétartoédrique*), c'est ce qui a déjà été dit (p. 91 et 386) ; comme le pouvoir rotatoire, elle est sans aucun doute une conséquence de la structure asymétrique de la molécule. Mais une forme de cette sorte peut exister même si la molécule ne présente aucune asymétrie ; dans de tels cas elle est très vraisemblablement produite par un agencement asymétrique des molécules dans le cristal. L'hémihédrie peut donc, exactement comme le pouvoir rotatoire des substances cristallisées (p. 382), avoir deux sortes de causes absolument distinctes, dont l'une (d'ordre plutôt chimique) est déterminée par *l'arrangement des atomes dans la molécule*, et l'autre (d'ordre physique) par *l'arrangement des molécules dans le cristal*. Ces deux causes donnent lieu à une *isomérisation dans l'espace* ; par le passage à l'état liquide ou gazeux, cette isomérisation est détruite dans le second cas, mais non dans le premier.

REYGERS (Zeitschr. physik. Chem. **14**, 1, 1894) a donné une statistique intéressante qui met en lumière une proposition exprimée par BUYS-BALLOT (1846), selon laquelle les corps d'une composition chimique simple cristallisent de préférence dans les systèmes régulier ou hexagonal, c'est-à-dire en formes cristallines simples :

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 913 (1880).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **24**, 468 (1897).

(3) Pogg. Ann. **141**, 31 (1876) ; comp. aussi HINLZE, Zeitschr. Kryst. **12**, 165 (1887), REYGERS, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 193 (1890).

Sur 40 substances monoatomiques (éléments) cristallisent dans les systèmes :

régulier	50 0/0
quadratique. . . .	5 »
hexagonal	35 »
rhombique	5 »
monoclinique	5 »
triclinique	0 »

Donc 85 0/0 dans les systèmes régulier et hexagonal, et 15 0/0 dans les autres systèmes.

De 67 substances diatomiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	68,5 0/0
quadratique	4,5 »
hexagonal. . . .	19,5 »
rhombique	3,0 »
monoclinique. . . .	4,5 »
triclinique. . . .	0,0 »

Donc 88 0/0 dans les systèmes régulier et hexagonal, et 12 0/0 dans les autres systèmes.

De 63 substances triatomiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	42,0 0/0
quadratique	19,0 »
hexagonal. . . .	11,0 »
rhombique	23,5 »
monoclinique	3,0 »
triclinique	1,5 »

Donc 53 0/0 dans les systèmes régulier et hexagonal, et 47 0/0 dans les autres systèmes.

De 585 substances organiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	2,5 0/0
quadratique	5,0 »
hexagonal. . . .	4,0 »
rhombique	33,0 »
monoclinique. . . .	47,5 »
triclinique. . . .	7,0 »

Donc, dans les systèmes régulier et hexagonal 6,5 0/0, et 93,5 0/0 dans les autres systèmes.

De 20 combinaisons tétratomiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	5 0/0
quadratique. . . .	5 »
hexagonal	35 »
rhombique	50 »
monoclinique	5 »
triclinique	0 »

Donc dans les systèmes régulier et hexagonal 40 0/0, et 60 0/0 dans les autres systèmes.

De 50 substances pentatomiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	12 0/0
quadratique. . . .	6 »
hexagonal	38 »
rhombique	36 »
monoclinique	6 »
triclinique	2 »

Donc dans les systèmes régulier et hexagonal 50 0/0 et 50 0/0 dans les autres systèmes.

De 673 combinaisons pluriatomiques inorganiques, cristallisent dans les systèmes :

régulier	5,8 0/0
quadratique	7,0 »
hexagonal. . . .	14,6 »
rhombique	27,3 »
monoclinique. . . .	37,3 »
triclinique. . . .	8,0 »

Donc 20,4 0/0 dans les systèmes régulier et hexagonal, et 79,6 0/0 dans les autres systèmes.

Systématique des propriétés physiques. — A la fin de ce chapitre, dont l'étendue ne nous a permis malheureusement qu'un aperçu trop restreint d'un domaine qui a été l'objet de tant de recherches, il est utile de faire quelques observations récapitulatives sur son contenu un peu hétérogène.

Un grand nombre de propriétés physiques se sont montrées plus ou moins nettement additives, c'est-à-dire que la valeur de la propriété en question pouvait se calculer comme si la combinaison était un simple mélange des éléments, sans que les propriétés de ces derniers aient subi aucune altération : *nous avons donc pu calculer les propriétés de la combinaison d'après celles de leurs composants de la même façon qu'on le fait pour beaucoup de propriétés des mélanges physiques* (p. 115 et 118). La même allure s'est montrée nettement marquée, comme nous l'avons montré avec quelques détails dans un chapitre précédent (p. 195), chez les chaleurs spécifiques des sels solides ; mais beaucoup d'autres propriétés des combinaisons organiques, comme le volume, la réfraction, le magnétisme, la chaleur de combustion, etc., sont plus ou moins franchement additives. Un certain nombre de ces propriétés avaient ceci de commun, que leurs valeurs numériques donnaient la *mesure du volume occupé par les molécules elles-mêmes* ; on a pu ainsi arriver par différentes voies à conclure que cette grandeur peut souvent être calculée comme *étant approximativement la somme des volumes effectivement remplis par les atomes*.

Dans certains cas, les valeurs numériques qu'on déduit pour l'élément de l'étude de ses combinaisons concordent avec celles que fournit effectivement l'élément à l'état libre ; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour la chaleur spécifique des éléments solides, pour le volume atomique et la réfraction atomique du chlore, mais non pour la réfraction atomique de l'oxygène. De même nous avons vu chez les mélanges isomorphes (p. 131) que dans certains cas le volume spécifique d'un sel dans les cristaux mixtes est le même qu'à l'état libre, et qu'il n'en est pas de même dans d'autres cas.

Mais les propriétés physiques des mélanges ne sont même pas rigoureusement additives, et à plus forte raison celles des combinaisons ; pour ces dernières les écarts sont ordinairement plus considérables que pour les mélanges. Ceci n'a rien de surprenant, car l'influence réciproque des propriétés doit être beaucoup moindre dans le *simple rapprochement des molécules* qui forme le

mélange physique que lorsque les atomes sont réunis en une *combinaison chimique*.

La façon dont les atomes s'influencent mutuellement dans la combinaison dépend de leur mode de liaison, c'est-à-dire de la constitution et de la configuration du composé. Les propriétés pour lesquelles une telle influence est clairement visible (des mesures précises les font en réalité apparaître partout) sont dites *constitutives*; c'est ainsi que les a nommées OSTWALD (1), qui a le mérite d'avoir contribué largement à la systématique des propriétés physiques. Un exemple d'une propriété éminemment constitutive est celui de l'absorption de la lumière, puis de l'activité optique, du point de fusion, etc. D'ailleurs notre connaissance de la façon dont, comme dans le cas donné, se manifeste l'influence de la constitution, est loin d'être aussi complète pour les diverses propriétés, et le plus souvent même elle est encore peu avancée.

Du reste, il ne me semble pas encore tout à fait sûrement établi que c'est à l'influence de la constitution seule que doivent être attribués les écarts de la loi additive simple; il est bien possible que les molécules dans leur ensemble s'influencent aussi réciproquement, ce qui semble confirmé par diverses expériences sur les mélanges physiques. En plus des forces agissant d'atome à atome, il en est d'autres qui agissent de molécule à molécule; on peut éliminer ces dernières presque complètement par l'étude des substances à l'état gazeux.

Une troisième sorte de propriétés ne dépend ni de la nature des atomes de la molécule, ni de leur mode d'enchaînement, mais seulement du poids total de la molécule; nous avons vu de telles propriétés dans le chapitre sur la détermination des poids moléculaires (p. 283); on pourrait les appeler des propriétés *molaires*, car c'est sur elles que reposent les méthodes qui nous fournissent les poids relatifs des molécules (2).

(1) OSTWALD, Allg. Chem. 2 Aufl. I, 1121 (1891).

(2) Les propriétés additives ne sont d'aucune utilité pour la détermination du poids moléculaire, parce qu'elles ne sont pas influencées par une variation de la grandeur de la molécule (comme, par ex., la chaleur spécifique des sels solides); les propriétés constitutives peuvent quelquefois être un élément accessoire pour cette détermination.

CHAPITRE VI

DISSOCIATION DES GAZ

Densités de vapeur anormales. — Ayant étudié dans un chapitre précédent (p. 283) les méthodes qui permettent la détermination du poids moléculaire des substances gazeuses ou dissoutes, nous allons examiner dans ce chapitre et les deux suivants quelques conclusions que nous imposent les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes précédentes et qui, par conséquent, concernent l'état moléculaire des substances gazeuses et des substances en dissolution.

Dans quelques cas, peu nombreux, il est vrai, on a trouvé des densités de vapeur conduisant à des poids moléculaires qui étaient en contradiction flagrante avec la formule chimique que toutes les analogies rendent probable. La vapeur de sel ammoniac a une densité qui est presque deux fois plus faible que celle qu'on calcule d'après la formule NH^4Cl , et la vapeur de carbamate d'ammonium a une densité qui n'est guère que le tiers de celle qu'indiquerait la formule $\text{NH}^2\text{COONH}^4$; par contre, l'acide acétique aux températures peu élevées a une densité de vapeur notablement supérieure à celle qui correspond à la formule CH^3COOH , etc.

L'idée qui se présente à l'esprit, c'est qu'ici encore, malgré l'allure inattendue, la loi d'AVOGADRO est applicable et que des densités de vapeur anormales s'expliquent par un état moléculaire anormal; aussi, presque en même temps, CANNIZZARO (1857), KOPP (1858) et KEKULÉ (1858), exprimèrent-ils l'opinion que les densités de vapeur trop petites étaient dues à une décomposition plus ou moins complète, et, en effet, KOPP a pu prouver dans beaucoup de cas que la diminution de la densité de vapeur suivait la même mesure que l'augmentation du nombre des molécules produite par la décomposition. Le sel ammoniac n'a que la moitié de sa densité de vapeur normale, parce qu'il est décomposé presque totalement en $\text{NH}^3 + \text{HCl}$, et le carbamate d'ammonium a une densité trois fois trop faible, parce qu'il est décomposé en $2\text{NH}^3 + \text{CO}^2$, etc. Suivant une conception analogue, on doit conclure que l'acide

acétique est en partie polymérisé et qu'en présence des molécules simples existent en grand nombre des molécules plus complexes.

Pour décider dans cette question, dont l'importance apparaissait à tous, on a essayé des moyens les plus variés, et l'on eut bientôt réuni un nombre considérable de faits d'expérience qui tous déposaient d'une façon convaincante et irréfutable en faveur de l'applicabilité de la règle d'AVOGADRO aux densités de vapeur anormales. En particulier on a fourni la preuve que dans les gaz en question on peut non seulement mettre en évidence la présence des produits de décomposition par leurs propriétés physiques et chimiques, mais encore qu'on pouvait les séparer l'un de l'autre, au moins en partie, par la simple diffusion.

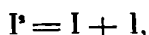
Dissociation. — Avec SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1), à qui revient l'honneur d'avoir découvert et étudié ces phénomènes si importants pour l'intelligence des actions chimiques, nous appellerons *dissociation* la décomposition plus ou moins complète d'une molécule en constituants plus simples ou produits de dissociation. Bien que l'étude plus approfondie des phénomènes de dissociation, qui appartiennent à la classe des réactions dites *réversibles*, et la déduction théorique des lois de la dissociation, qui sont un cas particulièrement simple des lois des réactions, ne doivent venir que dans la « Théorie de l'affinité » et dans la « Thermo-chimie » (Livres III et IV), nous donnerons ici quelques notions sur la dissociation des gaz, indispensables pour l'intelligence de ce qui suit :

Degré de dissociation. — La dissociation est une réaction chimique qui divise une molécule en constituants plus simples et produit ainsi une *augmentation* du nombre des molécules. La pression exercée par une masse donnée de gaz sur les parois du vase devient d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il se forme plus de nouvelles molécules aux dépens de la molécule primitive et que la décomposition atteint une plus grande proportion du nombre des molécules ; si le gaz est maintenu à pression constante, au lieu d'être à volume constant, sa densité doit diminuer dans le même rapport.

Désignons par δ la densité de vapeur que nous observerions s'il n'y avait pas de dissociation, et par Δ celle qui est observée

(1) Sur la dissociation ou la décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur. C. R., **45**, 857 (1857). — L'expression *thermolyse*, proposée par FR. MOHR, n'a pas été employée.

réellement ; Δ est toujours plus petit que δ ; appelons n le nombre de molécules en lesquelles se divise la molécule primitive ; dans la dissociation de la vapeur d'iode, par exemple,



n est égal à 2, et dans celle du carbamate d'ammonium.



$n = 3$. Si la dissociation était totale, Δ serait la n^e partie de δ ; en général Δ sera compris entre δ et $\frac{\delta}{n}$.

La fraction dissociée de la masse gazeuse ou le *degré de dissociation* étant α , la fraction non dissociée est $1 - \alpha$, c'est-à-dire que, sur 100 molécules, 100α ont été dissociées et ont fourni $100 n \alpha$ nouvelles molécules, tandis qu'il en est resté $100 (1 - \alpha)$ non altérées. Par la dissociation le nombre des molécules est donc augmenté dans le rapport de 100 à

$$100 n \alpha + 100 (1 - \alpha) = 100 [1 + (n - 1) \alpha],$$

et la densité de vapeur a diminué dans le même rapport

$$\frac{1}{1 + (n - 1) \alpha} = \frac{\Delta}{\delta}.$$

Le degré de dissociation est donc

$$\alpha = \frac{\delta - \Delta}{(n - 1) \Delta};$$

si Δ devient égal à $\frac{\delta}{n}$, le degré de dissociation devient $\alpha = 1$, et la dissociation est totale ; si $\Delta = \delta$, $\alpha = 0$, et il n'y a aucune dissociation.

Selon l'expérience le degré de dissociation varie avec la température et la pression, et en réalité il augmente par élévation de la température et diminue par élévation de la pression.

Une particularité physique des gaz dissociés. Diffusion. — Si par une étroite ouverture on laisse se diffuser dans le vide ou dans un espace déjà rempli d'un gaz indifférent un mélange gazeux en état de dissociation, comme la vitesse de diffusion diminue quand la densité et par suite le poids moléculaire augmente, on obtiendra une séparation partielle des produits de dissociation, car le gaz effusé contiendra un excès des molécules de moindre poids, tandis que le gaz restant aura un excès des molécules les plus lourdes.

C'est là-dessus qu'est basé le dispositif par lequel PÉBAL (1) a

(1) Lieb. Ann. **123**, 499 (1862).

montré que la vapeur de sel ammoniac, comme l'indique sa trop faible densité, est réellement dissociée en grande partie en ammoniac et acide chlorhydrique. SKRAUP (1) a donné à l'appareil une forme simplifiée et commode pour une expérience de cours : dans un tube à combustion de 10 à 12 mm. de diamètre intérieur, on forme vers le milieu un tampon d'amiante d'environ 5 mm. d'épaisseur ; on place au milieu du tube un morceau de sel ammoniac et dans chacune des moitiés une bande de papier de tournesol humide, un papier bleu dans la partie où est le sel ammoniac et un papier rouge dans l'autre partie du tube. Si l'on chauffe le sel au moyen d'un brûleur Bunsen, les deux papiers changent de teinte, le rouge devenant bleu et inversement, preuve que le gaz diffusé est alcalin et que le gaz restant est acide.

Couleur. — Les propriétés physiques d'un mélange de deux gaz sont intermédiaires entre celles des composants, tandis que celles d'une combinaison de deux gaz sont très différentes à divers points de vue, par exemple en ce qui concerne l'absorption de la lumière. La dissociation doit donc rapprocher les propriétés d'un gaz de celles de ses composants, et souvent du changement des propriétés d'un gaz on peut conclure à la dissociation. Ainsi DEVILLE a vu que la vapeur incolore de pentachlorure de phosphore devient très sensiblement verte à haute température, ce qui s'explique par une dissociation selon l'équation



et concorde avec les déterminations de la densité de vapeur. Une expérience facile à réaliser consiste à chauffer un ballon rempli de peroxyde d'azote et qu'on avait d'abord refroidi en le plongeant dans un mélange réfrigérant ou en l'arrosant d'éther ; le gaz, qui était à peu près incolore, prend lorsqu'on chauffe une couleur brun foncé et redevient incolore par refroidissement. SALET (2) a même pu montrer d'une façon quantitative que la coloration suit une marche parallèle à la variation de la densité de vapeur, et que tout s'explique en admettant que le peroxyde d'azote est un mélange de la combinaison faiblement jaunâtre N_2O_4 et du gaz rouge brun NO_2 , le nombre de ces dernières molécules augmentant aux dépens des premières par l'élévation de la température.

(1) EXNERS, *Repert. d. Phys.* 21, 501 (1884).

(2) C. R. 67, 488 (1868).

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique d'un gaz en état de dissociation est plus grande que la valeur normale ; cela provient de ce que la chaleur fournie n'est pas seulement employée à produire l'élévation de la température, mais encore à accroître le degré de dissociation, ce qui absorbe de la chaleur. Des mesures précises ont été effectuées par BERTHELOT et par OGIER sur le peroxyde d'azote (1) et sur la vapeur d'acide acétique (2). La chaleur moléculaire du peroxyde d'azote (rapportée à $\text{NO}^2 = 46$) à pression constante est environ 95,1 à 0° ; à 100° elle n'est plus que 39,1, et elle tombe à 7,1 à 137°, température à laquelle la dissociation est presque complète, et où, par conséquent, nous trouvons pour la chaleur moléculaire la valeur normale qu'on pourrait calculer d'après le poids moléculaire. L'acide acétique gazeux se comporte d'une façon également caractéristique ; les mêmes expérimentateurs ont trouvé pour la chaleur moléculaire C_p les valeurs suivantes à diverses températures :

$t =$	129°	160°	200°	340°	280°
$C_p =$	90,1	76,2	57,0	38,2	28,5 cal. gr.

Comme le degré de dissociation ne varie pas seulement avec la température, mais encore avec la pression, on doit s'attendre à ce que la chaleur spécifique d'un gaz en état de dissociation, contrairement à ce qui a lieu pour un gaz nullement dissocié ou complètement dissocié, varie aussi notablement avec la température.

Conduction de la chaleur. — La théorie cinétique nous fournit une application intéressante à la conduction de la chaleur par les gaz en état de dissociation. Comme nous l'avons vu précédemment (p. 232) la chaleur, chez les gaz parfaits, est transportée dans le sens de la chute de la température, par suite de l'égalisation de l'énergie moyenne des molécules ; mais chez les gaz en dissociation intervient un nouveau facteur. La dissociation est, en effet, plus avancée à une température plus élevée qu'à une température plus basse ; la conséquence en est que, par suite du mouvement thermique irrégulier des molécules, celles qui ne sont pas dissociées pénètrent dans les parties plus chaudes du gaz et s'y dissocient, tandis que les produits de décomposition arrivent dans les parties plus froides et reforment des molécules non dissociées. Mais comme la dissociation entraîne une absorption de chaleur et qu'inversement la combinaison dégage de la chaleur, on voit que le phénomène

(1) C. R. **94**, 916 ; Bull. soc. chim. **37**, 434 (1882).

(2) Bull. soc. chim. **38**, 60 (1882).

favorise l'égalisation de la température entre les diverses parties de la masse gazeuse, et qu'ainsi *la conduction de la chaleur est considérablement augmentée*.

MAGNANINI et MALAGNINI (1) ont effectivement constaté que la conductivité calorifique du peroxyde d'azote en état de dissociation est plus de trois fois celle du même gaz totalement dissocié. Il semble qu'il y ait là une remarquable confirmation des conceptions cinétiques.

La quantité de chaleur qui est transportée sous forme de chaleur de dissociation sera connue si l'on peut calculer les quantités de molécules dissociées et non dissociées qui traversent une section du volume gazeux perpendiculaire à la direction de la chute de la température, car la quantité de chaleur cherchée est donnée par la différence des quantités de molécules non dissociées qui pendant l'unité de temps traversent la section considérée dans le sens opposé à la chute de la température et dans le sens de cette chute (2).

Etat de dissociation. — Les expériences indiquées dans ce chapitre montrent qu'on ne peut trouver l'état gazeux parfait que chez les gaz qui ne sont pas du tout dissociés ou bien qui le sont complètement ; dans le premier cas, on a un gaz unitaire, et dans le second, un mélange dont les propriétés sont données par la superposition de celles des composants. Les lois des gaz tombent en défaut pour les gaz qui ne sont que *partiellement dissociés*, chez lesquels les variations de pression et de température produisent une variation de l'état moléculaire, ce qui fait que l'allure du gaz devient anormale, aussi bien sous le rapport de la dilatabilité par la chaleur et de la compressibilité que de toutes les autres propriétés physiques. Le stade transitoire entre l'état de gaz unitaire et celui de mélange, deux états où le gaz se comporte de façon normale, est appelé *l'état de dissociation*. Nous verrons les lois de l'état de dissociation dans l'« étude de l'affinité » ; signalons seulement ce

(1) Nuovo Cim. **6**, 352 (1897) ; voir aussi MAGNANINI et ZUNINO, Mem. Acad. Modena [3], **2** (1899). Que l'on possède dans la conductivité des gaz pour la chaleur un moyen de reconnaître la dissociation à des températures très élevées, à peine accessibles à la mesure, c'est ce qu'a montré R. GOLDSCHMIDT (Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz ; thèse, Bruxelles, 1902).

(2) Le calcul quantitatif de l'influence de la dissociation sur la conduction de la chaleur au point de vue de la théorie cinétique des gaz, et en général des théories que nous venons d'exposer, a été effectué par NERNST, Jubelband BOLTZMANN, P. 904 (1904).
 TRIS. EILLIAD. Université Lille 1

fait purement expérimental, que les densités de vapeur, en contradiction apparente avec la loi d'AVOGADRO, sont toujours accompagnées d'irrégularités dans les autres propriétés physiques, ce qui rend très probable l'interprétation que nous avons donnée de cette contradiction.

CHAPITRE VII

LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE

Dissociation dans les solutions. — Nous pouvons mettre en parallèle avec les densités de vapeur anormales les grandeurs anormales de la pression osmotique qu'on observe dans beaucoup de cas chez les solutions étendues (p. 308); il paraît naturel d'interpréter ces valeurs anormales de la pression osmotique, dans l'esprit de la règle d'AVOGADRO généralisée par VAN'T HOFF, comme résultant d'un état moléculaire anormal; cette hypothèse devient pour ainsi dire une certitude par ce fait que presque tous les faits de dissociation rencontrés dans les gaz s'observent encore chaque fois qu'on étudie un gaz à la même température dans un dissolvant convenable; *on a ainsi très fréquemment retrouvé la densité de vapeur anormale d'une substance dans une valeur anormale de sa pression osmotique.*

Supposons qu'une molécule en dissolution se décompose en n nouvelles molécules plus petites, formées d'un ou de plusieurs atomes, égales entre elles ou différentes les unes des autres; si t_0 représente l'abaissement du point de congélation (ou bien une autre grandeur proportionnelle à la pression osmotique, comme la diminution de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, etc.) qu'on calculerait d'après le contenu moléculaire de la solution en supposant que la substance dissoute n'est pas dissociée, nt_0 sera l'abaissement du point de congélation pour le cas d'une dissociation totale, et la valeur t que donnera l'observation sera comprise entre ces deux valeurs limites. Au degré de dissociation cherché α correspond un accroissement du nombre des molécules dans le rapport de $1 + (n - 1) \alpha$ à 1; on aura donc

$$1 + (n - 1) \alpha = \frac{t}{t_0},$$

d'où

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n - 1) t_0}.$$

nous devons en première ligne à BECKMANN (1) et à EYKMAN (2), nous ont fourni ce résultat que le cas où une substance n'est pas formée de molécules unitaires, mais se trouve en état de dissociation, est très fréquent chez les solutions. Ainsi les acides organiques forment en solution benzénique, comme à l'état gazeux, des molécules doubles qui se divisent par une plus grande dilution de la solution. L'hydrate de chloral dissous dans l'acide acétique glacial se décompose partiellement (comme à l'état gazeux) en chloral et eau, comme on peut en juger par les nombres suivants :

<i>m</i>	<i>t</i>	α
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,755	0,31
4,900	1,450	0,25

m désigne le nombre de grammes d'hydrate de chloral dissous dans 100 grammes d'acide acétique ; l'abaissement du point de congélation t_0 , qu'on observerait si la substance dissoute se comportait normalement, se calculerait par la formule (p. 167)

$$t_0 = 39 \frac{m}{165,5},$$

où 39 est l'abaissement moléculaire du point de congélation de l'acide acétique, et 165,5 est le poids moléculaire de l'hydrate de chloral non dissocié. Dans la troisième colonne est inscrit le degré de dissociation, calculé par la formule

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t}.$$

On voit qu'il diminue pour une concentration croissante, et qu'il tend vers l'unité pour une concentration qui diminue indéfiniment ; pour de fortes concentrations, l'allure de la solution se rapprocherait de celle d'un gaz idéal (si toutefois une grande concentration ne produit pas elle-même certaines perturbations, indépendamment de la dissociation), et pour une grande dilution nous aurions un mélange de deux substances (eau et chloral) obéissant parfaitement aux lois des solutions idéales ; entre ces deux extrêmes, on a l'état de dissociation.

(1) Zeitschr. physik. Chem. **2**, 715 (1888) et **6**, 437 (1890).

(2) Ibid. **4**, 497 (1889).

Solutions aqueuses. — C'est un fait surprenant que l'on rencontre si souvent des valeurs anormales de la pression osmotique chez les solutions aqueuses ; toutes les méthodes, en effet, conduisent avec une concordance quantitative excellente à ce résultat que pour les sels, les acides et les bases en solutions aqueuses, la pression osmotique est plus grande que celle qu'on calculerait de la grandeur moléculaire à l'état gazeux ou en dissolution dans d'autres dissolvants. Si la loi d'AVOGADRO-VAN'T HOFF doit être encore tenue pour vraie, on arrive à cette conclusion que ces substances en solution se trouvent dans un autre état moléculaire, qu'elles doivent être *plus ou moins complètement dissociées*.

Mais la réponse à la question de savoir quels sont les produits de décomposition présente d'abord une difficulté. Une substance comme l'acide chlorhydrique, par exemple, possède incontestablement à l'état gazeux la grandeur moléculaire correspondant à la formule HCl, mais en solution aqueuse il produit un abaissement du point de congélation qui est presque le double de celui qui correspondrait à cette grandeur ; il faut donc que lors de la dissolution la molécule se soit divisée en deux autres, ou bien que HCl se soit dissocié en H et Cl.

Ces deux éléments sont des produits de dissociation que nous ne pouvons pas facilement caractériser ; l'hydrogène et le chlore ne nous sont connus à la température ordinaire que sous les formes H² et Cl², et lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse d'acide chlorhydrique il se dégage HCl mais pas de chlore ni d'hydrogène libres. L'hypothèse d'une telle dissociation est donc assez invraisemblable au premier abord, et elle aurait été difficilement adoptée si, pour une raison toute différente, elle ne s'était montrée nécessaire et ne nous avait fourni en même temps des notions plus complètes sur la nature des produits de dissociation des sels, des acides et des bases.

Pour les sels on a pu d'abord supposer une division en acide et en base, et expliquer ainsi la grandeur exceptionnelle de leur pression osmotique ; nous verrons plus loin (Livre III, Chap. IV) cette « *dissociation hydrolytique* », mais il est impossible de la considérer comme un phénomène aussi général que ces valeurs anormales de la pression, car ce n'est que dans des cas peu nombreux que l'on a pu diviser un sel en acide et en base par simple diffusion. Abstraction faite de beaucoup d'autres raisons qui s'opposent à une telle explication et que nous verrons par la suite, cette supposition ne peut être faite pour les acides et les bases, qui cependant présentent aussi des valeurs anormales de la pression osmotique.

Nous sommes donc obligés de chercher une autre explication.

Nous remarquons que *ce sont précisément les substances qui en solution aqueuse conduisent le courant électrique, c'est-à-dire les électrolytes, et ces substances seulement, qui présentent une pression osmotique sensiblement supérieure à celle qu'on calculerait d'après leur poids moléculaire à l'état gazeux et leur concentration dans la solution, et que de plus ces mêmes substances dissoutes dans d'autres dissolvants, en perdant leur conductivité électrique, perdent aussi leurs propriétés osmotiques anormales.* Il est donc très probable que, si cette dissociation existe effectivement, elle doit être en relation étroite avec la conductivité des électrolytes.

Conductivité électrolytique. — Essayons de nous représenter la conduction électrolytique. L'expérience montre que, contrairement à la conduction métallique, elle est liée à un transport de matière et que le passage du courant du métal de l'électrode dans la solution s'accompagne suivant les cas d'une dissolution du métal ou d'une séparation à l'électrode des substances qui se trouvent dans la dissolution.

Amenons, par exemple, de l'acide chlorhydrique gazeux entre deux électrodes de platine reliées aux deux pôles d'une pile ; nous ne percevons aucun courant appréciable, et il en est de même lorsque les deux lames plongent dans de l'eau *très pure* ; mais le courant passera assez facilement si l'eau est additionnée d'acide chlorhydrique. En tout cas l'hypothèse que l'acide chlorhydrique se dissout dans l'eau à un état moléculaire autre que celui du gaz est appuyée par le fait que cette substance conduit le courant dans la première condition et non dans la seconde. Pour notre essai d'explication de ces faits d'après des idées précises, la conception suivante paraît remarquable de clarté et de simplicité.

Lorsque le courant passe dans la solution, il se sépare du chlore libre à l'endroit où l'électricité positive pénètre dans la solution, à l'anode, et il se dégage de l'hydrogène à la sortie de l'électricité, à la cathode ; ainsi l'un des constituants de l'électrolyte chemine dans la direction du courant, et l'autre dans la direction opposée. Cela s'explique de la façon la plus simple en admettant que l'électrolyte est composé de parties polarisées différemment, c'est-à-dire de molécules chargées positivement et de molécules chargées négativement, que nous désignerons sous le nom d' « ions », introduit dans la science par Faraday. D'après cette manière de voir, le courant dans la solution consiste en ce que les ions positifs, les « cations », sont transportés dans le sens du courant, et les ions

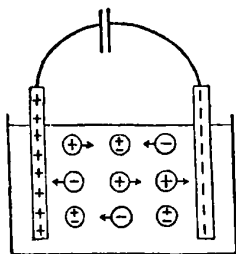
négatifs, les « *anions* », dans le sens opposé ; le passage de l'électricité positive de l'électrode dans la solution est lié à la séparation de l'anion, et la sortie de l'électricité de la solution s'accompagne de la séparation du cation.

La faculté des substances dissoutes de conduire le courant suppose donc une division polaire, une décomposition en molécules chargées les unes positivement, les autres négativement, ce que nous appellerons la « *dissociation électrolytique* » (1). Naturellement la décomposition n'a pas besoin d'être totale ; à côté des molécules dissociées électrolytiquement, il peut dans la solution s'en trouver qui ne sont pas encore dissociées et sont électriquement neutres.

Les premières seules sont efficaces pour la conduction du courant et l'on comprend que, toutes choses égales d'ailleurs, une solution sera d'autant plus conductrice, possédera une résistance moindre, que la fraction électrolytiquement dissociée de la substance en solution est plus grande. Le sucre de canne en solution dans l'eau ne conduit pas sensiblement le courant ; il est donc formé entièrement, ou presque entièrement, de molécules non décomposées, électriquement neutres ; l'acide chlorhydrique en solution est bon conducteur de l'électricité ; chez ce composé la dissociation électrolytique atteint donc un degré relativement élevé.

Nous allons essayer, sur la base de ces hypothèses, de nous

Fig. 31.



faire une image du mécanisme de la conduction électrolytique. Soit entre deux lames de platine (fig. 31) une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, pour nous en tenir à l'exemple précédent ; les deux électrodes sont reliées à une source d'électricité, par exemple aux deux pôles d'une pile. La première conséquence, c'est que la lame unie au pôle positif se charge positivement, et la seconde négativement.

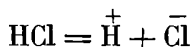
Par suite de l'accumulation de l'électricité libre sur les électrodes, des attractions et des répulsions électrostatiques s'exercent sur les ions de la solution chargés eux-mêmes d'électricité libre : les ions positifs sont attirés par l'électricité négative de la cathode

(1) L'expression *ionisation*, employée depuis quelque temps dans ce même sens, devrait être réservée pour désigner la conductivité *temporaire* des ions gazeux produite par l'apport à un gaz de certaines formes d'énergie (rayons Roentgen, etc.). Voir l'ouvrage cité p. 1169 de ce Livre.

et repoussés par l'électricité positive de l'anode, de sorte qu'une force agit sur ces ions dans le sens indiqué par la flèche. L'inverse a lieu pour les ions négatifs, qui se trouvent soumis à une force de sens opposé. Aucune force semblable ne s'exerce sur les molécules électriquement neutres.

La force résultant de ces actions électriques détermine le déplacement des ions libres dans le dissolvant, les ions positifs cheminant de l'anode à la cathode, et les négatifs dans la direction opposée. *Cette migration des ions nous représente ce que nous nommons un courant électrique dans un électrolyte.*

Les ions libres. — Il nous reste maintenant à déterminer la constitution matérielle des ions et des molécules électriquement neutres ; dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique de l'hydrogène libre se sépare à la cathode et du chlore libre à l'anode ; le premier doit être chargé positivement et le second négativement. Nous sommes donc amenés à ce résultat que l'acide chlorhydrique dissous dans l'eau doit être dissocié en ions hydrogène chargés positivement et en ions chlore chargés négativement ; la molécule HCl non décomposée doit être regardée comme neutre. Des conclusions correspondantes s'appliquent naturellement aux autres électrolytes. Maintenant nous obtiendrons facilement la grandeur moléculaire des ions et le degré de la dissociation électrolytique à l'aide des principes développés dans le chapitre précédent. La pression osmotique de l'acide chlorhydrique en solution étendue, comme le montrent les résultats concordants obtenus par divers moyens, est deux fois plus grande que la valeur qui correspond à la grandeur moléculaire de ce gaz, c'est-à-dire que par la dissolution d'une molécule dans l'eau il s'en forme deux autres. Cela ne peut être que si la dissociation électrolytique



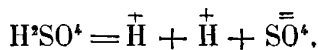
s'est faite presque complètement. Les ions de l'acide chlorhydrique sont donc mono-atomiques. Comme dans tous les phénomènes électriques les deux électricités apparaissent en quantités équivalentes, la charge positive de l'hydrogène doit être aussi grande que la charge négative du chlore ; *un atome d'hydrogène et un atome de chlore sont donc électriquement équivalents.* De là découle une conséquence importante. Si une quantité déterminée d'électricité traverse notre cellule électrolytique, des quantités électriquement équivalentes des deux ions doivent se séparer aux deux électrodes car, dans le cas contraire il se produirait une accumulation

énorme d'électricité libre à l'intérieur du circuit, ce qui est impossible. L'hydrogène et le chlore doivent donc être mis en liberté aux deux électrodes en quantités électriquement ou, ce qui est la même chose, *chimiquement équivalentes*. Intercalons dans le même circuit une cellule contenant une solution aqueuse d'acide bromhydrique, par exemple, la même quantité d'hydrogène va apparaître aux cathodes des deux cellules électrolytiques, donc aux anodes seront mises en liberté des quantités équivalentes de chlore et de brome ; nous pouvons donc dire d'une façon tout à fait générale que *dans les solutions les plus diverses des quantités égales de courant doivent mettre en liberté des quantités équivalentes des divers ions*.

On sait que ce résultat est parfaitement confirmé par l'expérience ; ce n'est autre chose que la loi fondamentale de l'électrolyse établie par FARADAY et vérifiée expérimentalement avec la plus grande rigueur.

Les ions qui sont chargés de la même quantité d'électricité que les ions chlore et hydrogène sont dits *univalents* ; les ions qui sont chargés de quantités d'électricité deux, trois, etc. fois plus grandes sont appelés divalents, trivalents, etc.

L'acide sulfurique, par exemple, en solution très étendue exerce une pression osmotique trois fois plus grande que celle qui correspond à sa concentration et à la formule H^+SO^+ ; cela ne peut s'interpréter qu'en admettant que dans ces conditions la molécule d'acide s'est décomposée en trois molécules plus simples, et que la dissociation s'est faite presque totalement selon l'équation :



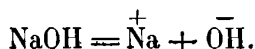
L'ion négatif SO^+ doit être à lui seul aussi fortement électrisé que les deux ions positifs ensemble, c'est-à-dire doit posséder deux fois plus d'électricité qu'un ion hydrogène ; c'est ce que nous indiquons par deux traits au-dessus du symbole ($\overset{-}{\text{S}}\text{O}^+$).

Nous dirons donc que l'ion SO^+ est divalent et que l'acide sulfurique est *dibasique* ; d'une façon générale un acide dont la molécule par sa dissociation complète fournit n ions hydrogène sera dit n fois basique.

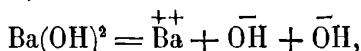
L'hydroxyle OH est aussi un ion univalent qui est chargé d'électricité négative ; il prend naissance dans la dissociation électrolytique de l'eau, qui toutefois reste extrêmement faible dans les conditions ordinaires,



et dans la dissociation des bases, comme la soude,

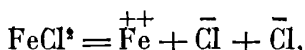


Les bases dont les molécules par leur division en ions ne fournissent qu'un hydroxyle, comme la précédente, sont dites *monocides* ; les bases, comme l'hydrate de baryum, dont la molécule fournit deux hydroxyles,

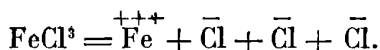


sont dites *diacides*, etc.

Un fait très remarquable, c'est que le même ion peut exister en solution avec des charges différentes. Ainsi l'ion Fe est *divalent* lorsqu'il est produit par la dissociation du chlorure ferreux



et il est *trivalent* quand il résulte de la dissociation du chlorure ferrique



Ainsi la valence électrique n'est pas une *propriété constante d'un élément*, mais dans certains cas elle peut varier par saut brusque ; une étude approfondie de ce changement de la valence électrique de certains éléments pourrait peut-être nous fournir une notion plus complète de la variation de la valence en général et de la nature de cette propriété.

De la façon exposée ci-dessus, en mesurant la conductivité et le poids moléculaire d'un électrolyte, on pourra presque toujours déterminer avec certitude la nature et la valence des ions ; souvent les propriétés chimiques des dissolutions fournissent en outre des indications importantes, comme nous le verrons dans le Livre III, Chapitre 4.

Détermination du degré de la dissociation électrolytique. — Outre la nature des ions, il est utile de connaître *jusqu'à quel point s'est avancée la décomposition des molécules neutres dans la dissolution*. La connaissance de l'état de dissociation d'un électrolyte est de haute importance, parce que du degré de la dissociation électrolytique dépendent beaucoup d'autres propriétés que la conductivité et la pression osmotique, parmi lesquelles la *participation de la substance dissoutes aux réactions chimiques*, dont il sera parlé dans la « Théorie de l'affinité ». Nous pouvons déterminer le degré de dissociation, autrement dit la valeur du coefficient de

dissociation, entendant par ce terme le rapport du nombre des molécules dissociées au nombre total, par deux moyens indépendants l'un de l'autre, par la pression osmotique et par la conductivité.

La première méthode se pratique exactement de la même façon que dans la détermination de la dissociation ordinaire (non électrolytique) dans les solutions (p. 404). Désignons par P_0 la pression osmotique calculée d'après les lois des gaz sans tenir compte de la dissociation, et par P la pression osmotique réellement observée, on a

$$1 + (n-1)\alpha = \frac{P}{P_0} ; \alpha = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0},$$

α étant le degré de dissociation électrolytique et n le nombre des ions en lequel se divise une molécule. Au lieu du rapport des pressions osmotiques on peut naturellement prendre celui des abaissements du point de congélation ou de la tension de vapeur, qui leur sont proportionnels.

La détermination de la conductivité électrique fournit un second moyen ; on la réalise avec simplicité et exactitude par le procédé indiqué par KOHLRAUSCH ; nous pouvons nous dispenser d'une description complète (1) de cette méthode très employée dans les laboratoires ; disons seulement qu'elle repose sur l'emploi du pont de WHEATSTONE, qu'au lieu d'un courant constant on opère avec un courant alternatif pour supprimer l'influence perturbatrice de la polarisation, et que comme indicateur du courant on se sert, au lieu d'un galvanomètre, d'un téléphone, très sensible aux courants alternatifs.

Comme unité de conductivité électrique on prend maintenant celle d'un corps dont un cube de 1 cm. de côté possède une résistance de 1 ohm. Une substance qui pour la même forme a une résistance w a la conductibilité κ :

$$\kappa = \frac{1}{w}.$$

La conductivité d'un électrolyte divisée par la concentration η (= nombre d'équivalents-gramme par cmc.) est appelée la *conductivité moléculaire* Λ :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}.$$

(1) On la trouvera dans F. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Physik, 9 Aufl., p. 400 ; voir aussi OSTWALD u. LUTHER, Physiko-chem. Messungen, Leipzig, 1902, p. 395, et particulièrement KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, 1898.

Jusqu'à ces derniers temps on prenait comme unité de conductivité celle du mercure à 0° ; comme elle est 10630 fois plus grande que l'unité précédente, la conductivité rapportée au mercure est

$$k = \frac{x}{10630}.$$

La conductivité moléculaire λ se définissait naguère

$$\lambda = \frac{k}{c},$$

où $c = 1000 \eta$, c'est-à-dire exprime la teneur normale.

D'après les considérations p. 407, la conductivité est proportionnelle au nombre des ions libres, c'est-à-dire au produit $\alpha \eta$, et la conductivité moléculaire est par conséquent proportionnelle elle-même au degré de dissociation α , c'est-à-dire que nous pouvons écrire

$$\Lambda = K \alpha,$$

en désignant par K un facteur de proportionnalité. Pour les très grandes dilutions, la dissociation électrolytique devient complète et $\alpha = 1$; désignons par Λ_∞ la conductivité moléculaire déterminée pour d'assez grandes dilutions, on a simplement

$$\Lambda_\infty = K \text{ et } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Le tableau suivant contient les nombres trouvés par KOHLRAUSCH (1) pour la conductivité moléculaire de solutions étendues de chlorure de potassium à 18°.

KCl

$c = 1000 \eta$	Λ	α	$c = 1000 \eta$	Λ	α
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$\frac{1}{\infty}$	131,2	1,000

$$\Lambda_\infty = 131,2.$$

Remarquons déjà ici que la variation de la conductivité avec la concentration, à partir de $c = 0,1$ et en diminuant, est à peu près la même pour tous les sels formés de radicaux univalents, c'est-à-

(1) Wied. Ann. 26, 161 (1885) ; Leitvermögen etc., p. 159.

dire que *ces sels en solutions équivalentes sont à peu près également dissociés* ; ainsi les valeurs de α contenues dans le tableau précédent peuvent servir pour le calcul du degré de dissociation de ces sels (p. ex. NaCl, LiNO³, CH³COONH⁴, etc.).

La combinaison des deux méthodes pour la détermination de α fournit

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0},$$

relation qui a été établie par ARRHÉNIUS (1) dans son mémoire où pour la première fois fut développée nettement l'hypothèse de la dissociation électrolytique, et qui relie les valeurs anormales de la pression osmotique des électrolytes à la variation de la conductivité avec la concentration. Cette relation s'est trouvée bien confirmée par le calcul des résultats d'observation que l'on possédait, ainsi que par des recherches expérimentales précises (2). C'est ce qu'on peut voir par le tableau suivant, qui donne les valeurs de $1 + (n-1)\alpha$, c'est-à-dire du facteur par lequel le nombre des molécules est multiplié par suite de la dissociation ; la colonne I donne les valeurs trouvées par la méthode de la plasmolyse (p. 149), la colonne II, celles qui ont été obtenues par la méthode du point de congélation, et la colonne III, les valeurs fournies par la mesure de la conductivité électrique.

Substances	n	c	1 + (n-1) α		
			I	II	III
Sucre de canne	0	0,3	1,00	1,08	1,00
CH ³ COOH	2	0,33	—	1,04	1,01
KCl	2	0,14	1,81	1,93	1,86
LiCl	2	0,13	1,92	1,94	1,84
MgSO ⁴	2	0,38	1,25	1,20	1,35
CaN ² O ⁶	3	0,18	2,48	2,47	2,46
SrCl ²	3	0,18	2,69	2,52	2,51
K ⁴ FeCy ⁶	5	0,356	3,09	—	3,07

Nombres de transport de Hittorf et loi de Kohlrausch sur le déplacement des ions. — Revenons à la considération du mécanisme du courant ; une question se pose, c'est celle de la vitesse avec laquelle

(1) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 631 (1887).

(2) ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 491 (1888) ; VAN'T HOFF et REICHER, ibid. **3**, 198 (1889).

les ions se déplacent dans le dissolvant pour une tension déterminée (différence de potentiel) aux électrodes et des dimensions déterminées de la cellule électrolytique. La grandeur de la force qui agit sur les ions et qui provient des charges des électrodes est évidemment la même, dans les mêmes conditions pour tous les ions univalents, et l'effort exercé sur les ions positifs dans le sens du courant est le même que l'effort exercé en sens contraire sur les ions négatifs ; pour les ions de valence n , la force agissante est naturellement n fois plus grande.

Mais la *résistance de frottement* sera différente pour les divers ions, suivant leur constitution. Nous pouvons prévoir avec la plus grande probabilité que cette résistance de frottement doit être extraordinairement considérable ; car si nous observons la lenteur avec laquelle se dépose un précipité fin en suspension dans l'eau, lenteur d'autant plus grande que le précipité est plus ténu, nous comprendrons que des particules aussi extraordinairement petites que les ions ne peuvent se mouvoir dans le dissolvant avec une vitesse sensible que sous l'influence de forces excessivement grandes. *Selon cette prévision* (qui sera parfaitement confirmée plus tard), nous pouvons envisager les ions comme des points matériels soumis à un frottement considérable et dont la vitesse doit être proportionnelle à la force qui les sollicite (p. 17). Comme l'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse avec laquelle les ions se déplacent dans le dissolvant, il en résulte que la force électromotrice et l'intensité du courant sont proportionnelles, c'est-à-dire la loi d'OHM.

Ainsi que nous le montre l'équation (7), p. 18, la force et la vitesse ne sont pas au début proportionnelles ; mais, à cause de la grandeur du frottement, ce stade initial échappe à l'expérience ; voir à ce sujet COHN, Wied. Ann. **38**, 217 (1889).

Sous le nom de *résistance de frottement* nous comprenons la force (exprimée par exemple en kilogrammes) qui doit agir sur un ion-gramme (poids moléculaire de l'ion exprimé en grammes) pour que celui-ci se déplace dans le dissolvant avec une vitesse de 1 cm. par seconde ; la *mobilité* ou *vitesse de transport* est l'inverse de cette force, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle un ion-gramme se déplacerait sous l'influence d'une force égale à l'unité (p. ex. d'une force de 1 kg.). Pour plus de simplicité, considérons un électrolyte binaire, formé de deux ions univalents et supposons qu'une quantité d'électricité E traverse la cellule ; le transport se fait de telle sorte que les ions positifs se déplacent dans le sens du courant et les ions négatifs dans le sens inverse, et si nous

imaginons en un endroit quelconque une section perpendiculaire à la direction du courant, la quantité d'électricité qui y est amenée par les ions positifs, plus la quantité amenée en sens contraire par les ions négatifs, doit être égale à E .

Désignons par U et V les mobilités des ions positifs et des ions négatifs ; leurs vitesses seront entre elles comme leurs mobilités, puisque pendant le passage du courant ces ions sont sous l'influence de forces égales ; il en résulte donc que le transport de l'électricité E se fait de telle sorte que par une section quelconque de l'électrolyte il passe

$$E \frac{U}{U + V} \text{ ions positifs}$$

dans la direction du courant et

$$E \frac{V}{U + V} \text{ ions négatifs}$$

dans la direction opposée. Maintenant il se sépare à la cathode E équivalents d'électricité positive sans forme d'ions positifs, qui disparaissent de la solution et s'échappent à l'état de gaz (électriquement neutre) ou se déposent à l'état métallique sur l'électrode ;

$E \frac{U}{U + V}$ y sont arrivés par le déplacement des ions ; donc après l'expérience on doit trouver au voisinage de la cathode une diminution de la concentration correspondant à l'enlèvement de

$E \frac{V}{U + V}$ des cations, ou bien, puisque la même quantité des ions négatifs est enlevée par le transport, à l'enlèvement de $E \frac{V}{U + V}$ équivalents de l'électrolyte. De même au voisinage de l'anode le liquide doit s'appauvrir de $E \frac{U}{U + V}$ équivalents d'électrolyte.

Souvent le cas se présente où la quantité de cation ou d'anion séparée exerce une action secondaire sur la solution ou sur le métal de l'électrode. Si nous électrolysons du chlorure de potassium, le métal déposé par la quantité E d'électricité qui a traversé la cellule ne demeure pas sur la cathode mais réagit sur le dissolvant de la façon connue (formation d'hydrate de potassium et dégagement d'hydrogène) ; électrolysons du nitrate d'argent entre deux électrodes d'argent ; les E équivalents de NO_3 mis en liberté à l'anode ne se dégagent pas mais réagissent sur le métal pour reformer la quantité correspondante de nitrate d'argent, etc. Ici les variations de concentration aux électrodes sont modifiées, mais d'une façon facile à calculer pour chaque cas particulier.

L'étude approfondie de ces variations de concentration produites par le déplacement des ions, ainsi que leur interprétation théorique dans le sens que nous avons indiqué sont dues à HITTORF (1), dont les travaux sont d'une importance capitale pour la conception de l'électrolyse et pour la théorie des solutions en général. Avec HITTORF nous désignerons sous le nom de *nombre de transport du cation et de l'anion* les rapports suivants, directement déterminables par l'expérience,

$$n = \frac{U}{U + V} \text{ et } 1 - n = \frac{V}{U + V} .$$

Dans la pratique on peut souvent, par la détermination du nombre de transport, résoudre la question de la nature des ions, et en particulier s'il s'agit d'électrolytes à molécules très complexes.

La découverte de la relation entre la conductivité et le nombre de transport est due à FRIEDRICH KOHLRAUSCH (1); nous déduirons cette relation en tenant compte de la dissociation électrolytique.

La conductivité de la solution d'un électrolyte binaire est d'autant plus grande qu'elle contient plus d'ions libres et que la mobilité de ceux-ci est plus grande; comme les quantités d'électricité transportées par l'anion et le cation sont séparément proportionnelles à leurs mobilités, la conductivité doit être proportionnelle à leur somme. Donc la conductivité spécifique κ d'une solution qui dans un cmc. contient η équivalents de l'électrolyte est

$$\kappa = \alpha \eta F (U + V),$$

si α est le degré de dissociation correspondant à la concentration; F est un coefficient qui dépend des unités choisies; posons

$$u = FU \text{ et } v = FV,$$

il vient

$$\kappa = \alpha \eta (u + v);$$

remplaçons $\frac{\kappa}{\alpha}$ par la conductivité moléculaire Λ , nous avons

$$\Lambda = (u + v) \alpha .$$

Pour une *grande dilution*, $\alpha = 1$; en remarquant en outre que u et v sont proportionnels aux grandeurs U et V introduites auparavant, nous obtenons les trois équations :

$$\Lambda_{\infty} = u + v; \quad u = n \Lambda_{\infty}; \quad v = (1 - n) \Lambda_{\infty},$$

qui sont l'expression de la loi de KOHLRAUSCH de l'indépendance du

(1) Pogg. Ann. **89**, 177; **98**, 1; **103**, 337 (1853-59); Classiques d'Ostwald, Nos **21** et **23**.

(1) Wied. Ann. **6**, 1 (1879); **26**, 161 (1885).

Nerust, I.

déplacement des ions ; elles expriment d'abord que la conductivité moléculaire d'un électrolyte binaire est égale à la somme des conductivités des deux ions, qu'elle est, par conséquent, une propriété additive, et de plus, qu'entre la conductivité et le nombre de transport, il existe une relation telle que de la connaissance du nombre de transport d'un électrolyte on peut calculer les nombres de transport des autres électrolytes au moyen de leur conductivité.

Ces règles qui s'appliquent aux électrolytes complètement dissociés, subsistent encore, comme on peut facilement s'en convaincre, pour la comparaison des électrolytes qui sont dans le même état de dissociation ; lorsque KOHLRAUSCH a déduit sa loi on ne connaissait pas encore la différence des molécules conductrices (ions libres) et des molécules inactives d'un électrolyte, et ainsi, dans la vérification de sa loi sur les conductivités mesurées par lui et sur les nombres de transport précédemment déterminés par HITTORF, KOHLRAUSCH a trouvé une concordance parfaite entre le calcul et l'expérience, dans tous les cas où il comparait des électrolytes dans le même état de dissociation, mais dans les autres cas il a trouvé des écarts très prononcés. C'est seulement ARRHENIUS qui a expliqué, ce que nous venons de voir par la déduction précédente, que la loi de Kohlrausch tombe en défaut pour la comparaison d'électrolytes inégalement dissociés en leurs ions. Peu après, une recherche expérimentale effectuée spécialement dans ce but sur la conductivité et les nombres de transport des solutions d'argent très étendues (1), vint montrer la validité rigoureuse de la relation de KOHLRAUSCH entre le nombre de transport et la conductivité, lorsque ces deux grandeurs se rapportent à des électrolytes complètement dissociés.

Le tableau suivant donne les conductivités moléculaires pour un certain nombre d'ions ; les nombres sont relatifs à la température de 18° :

	K	NH ⁺	Na	Li	Ag	H		
$u =$	65,3	64,2	44,4	35,5	85,7	318		
	Cl	Br	I	NO ⁺	ClO ⁺	CO ² H	C ² H ³ O ⁺	OH
$\nu =$	65,9	60,7	66,7	60,8	56,5	45	33,7	174

D'après ces nombres nous calculons, par exemple, que la conductivité moléculaire du chlorure de potassium est 131,2 et son nombre de transport 0,50, tandis que l'expérience a donné 131 et 0,51. La grande importance pratique de cette loi réside en ce

(1) M. LOEB et W. NERNST, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 948 (1888). — Comp. spécialement F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. f. Elektrochemie, **13**, 333 (1907).

qu'elle nous permet de calculer avec certitude la valeur limite de la conductivité moléculaire pour une dilution infinie, même pour les électrolytes que nous ne pouvons étudier dans ces conditions. Ainsi, pour le chlorure de potassium, nous pouvons extrapoler cette limite avec assez de certitude (p. 413), mais pas pour l'ammoniaque, comme le montrent les nombres suivants :

Concentration	= 1,0	0,1	0,01	0,001	équiv. gr. par litre.
Cond. mol. de NH ³ . .	= 0,89	3,3	9,6	28	

L'ammoniaque, pour les dilutions où les mesures deviennent déjà très incertaines est encore trop loin de la dissociation totale pour prendre une conductivité moléculaire constante. Mais par la loi de KOHLRAUSCH nous pouvons, au moyen de la mobilité des deux ions de l'ammoniaque (hydrate d'ammonium = NH⁺ + OH), calculer avec une parfaite sécurité la limite de la conductivité moléculaire pour une très grande dilution :

$$\Lambda_{\infty} = 64,2 + 174 = 238,2.$$

Cette conception, que les substances en dissolutions aqueuses conductrices du courant sont plus ou moins décomposées en leurs ions, est donc appuyée dans tous les sens par les phénomènes et les lois de l'électrolyse ; la règle d'AVOGADRO transportée par VAN'T HOFF aux solutions s'applique donc aussi aux électrolytes.

Mobilité des ions et coefficient de température. — Les valeurs de la mobilité des ions augmentent avec la température de 1,5 à 2,7 0/0 par degré ; le coefficient de température est d'autant plus petit que les mobilités sont plus grandes, de sorte que pour une température croissante les différences relatives des mobilités des divers ions tendent à s'égaliser. KOHLRAUSCH (1) a cherché à représenter quantitativement la relation de la vitesse de transport (u) d'un ion et du coefficient de température (α) par l'équation

$$\alpha = 0,0136 + \frac{0,67}{1,85 + u} \tag{I}$$

Une formule plus simple est la formule logarithmique

$$\alpha = \frac{0,0348}{\log u + 0,207} \tag{II}$$

La formule quadratique

$$\alpha = 0,0134 + 0,64 \left(\frac{1}{u} \right) - 6,94 \left(\frac{1}{u} \right)^2 \tag{III}$$

fournit aussi de bonnes valeurs.

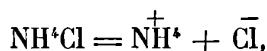
(1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 288, 626 (1902); **14**, 429 (1908).

On n'a pas encore réussi à donner une base théorique à aucune de ces formules ; si, malgré leur diversité, elles concordent assez bien avec l'expérience (voir le tableau suivant), cela tient surtout au domaine restreint de leur applicabilité (α est compris entre 0,0265 et 0,0154).

	u_{18}	α_{18} obs.	α_{18} calc.		
			Form. I	Form. II	Form. III
Li	33,4	0,0265	0,0265	0,0264	0,0264
Na	43,5	0,0244	0,0244	0,0243	0,0245
Ag	54,3	0,0229	0,0228	0,0228	0,0228
Cl	65,5	0,0216	0,0216	0,0216	0,0216
Br	67,0	0,0215	0,0214	0,0215	0,0214
H	315	0,0154	0,0156	0,0152	0,0154

On pourrait peut-être interpréter la marche précédente de α en disant que les ions, qui se déplacent avec une lenteur relative, entraînent avec eux un plus grand nombre de molécules d'eau et que leur nombre décroît avec la température.

Particularités de la dissociation électrolytique. — La dissociation électrolytique est en principe différente dans sa nature de la dissociation ordinaire, en ce sens que les produits de dissociation de la première sont électrisés, et non ceux de la seconde ; l'introduction de la dissociation électrolytique dans la science marque donc une nouvelle phase de nos conceptions moléculaires, puisqu'elle nous a fait connaître une nouvelle catégorie de molécules, les ions électrisés. La même substance peut, suivant les circonstances, se dissocier électrolytiquement ou bien se diviser en molécules non électrisées ; si l'on dissout du sel ammoniac dans beaucoup d'eau, il se dissocie presque complètement selon l'équation



tandis que si nous le vaporisons sous une pression assez faible, il se décompose en grande proportion suivant l'équation



en molécules non électriques. Ces deux décompositions sont des phénomènes différents, entre lesquels il existe probablement une relation étroite, mais encore inconnue.

Nous pouvons mélanger en toutes proportions les produits de la

dissociation ordinaire ; dans la dissociation électrolytique, il y a toujours en présence autant d'ions négatifs que de positifs, de façon qu'ils se neutralisent électriquement. Pour séparer les produits de la dissociation ordinaire, il ne faut pas d'autre travail que dans la séparation des composants d'un mélange en général (p. 113) ; pour les produits de la dissociation électrolytique, outre ce travail, il en faut en exercer un autre (incomparablement plus grand) *contre les forces attractives* des ions chargés d'électricités opposées. On observe une séparation analogue, bien qu'en quantité infinitésimale, dans l'influence électrostatique des électrolytes (1), où les électricités libres s'accumulent sous forme d'ions à la surface ; mais jusqu'ici on n'a pas obtenu une quantité appréciable de ce qu'on appelle « *ions libres* » non accompagnés d'ions de charge opposée. Ceci ne semble pas réalisable, car des forces électriques répulsives énormes s'opposent à l'accumulation d'ions libres de même espèce.

Diffusion des électrolytes. — Les développements qui précèdent nous font comprendre pourquoi nous ne pouvons arriver à séparer les ions par un dispositif semblable à celui qui a été décrit p. 400. Si nous faisons diffuser par un orifice étroit un gaz dissocié, les composants se sépareront au moins en partie en raison de leur inégale mobilité ; mais il en est autrement dans le cas de la dissociation électrolytique. Supposons en contact, par exemple, deux solutions d'acide chlorhydrique inégalement concentrées, mais assez étendues pour qu'on puisse ne pas tenir compte des molécules HCl non dissociées ; alors sur toutes les molécules en dissolution, sur l'ion-H positif, comme sur l'ion-Cl négatif, s'exercera la même force provenant de la chute de la pression osmotique, qui les transportera des endroits de plus forte vers les endroits de plus faible concentration. Mais comme nous le savons d'après la conductivité, l'ion-H a une mobilité plus grande que l'ion-Cl (p. 419) ; il doit donc le devancer et ainsi on aura effectivement une *séparation partielle des deux sortes d'ions*.

Mais ceci ne peut se faire qu'en quantité inappréciable ; car par ce fait que la solution plus étendue contient un excès d'ions-H et la solution plus concentrée, un excès d'ions-Cl, la première est chargée positivement et la seconde négativement ; ces charges électriques exercent une action électrostatique qui tend à amener les ions-H vers les concentrations plus fortes, et les ions-Cl vers

les concentrations plus faibles ; la diffusion des ions-H se trouve ainsi ralentie et celle des ions-Cl est accélérée, de sorte que l'état stationnaire doit évidemment être le même que si les deux ions se diffusaient avec la même vitesse. Leur séparation ne peut donc se faire qu'au premier instant et, vu la grande capacité électrostatique des ions, seulement en quantité excessivement faible : *les produits de la dissociation électrolytique ne peuvent être séparés l'un de l'autre en quantité appréciable, comme le sont les produits de la dissociation ordinaire.* Au contraire cette séparation devient facile si l'on enlève les charges électrostatiques produites par la diffusion, c'est-à-dire si l'on *électrolyse* la solution.

La théorie de la diffusion des électrolytes en dissolution peut maintenant être présentée de la façon suivante (1) : Soit un vase cylindrique rempli d'une solution fortement dissociée d'un électrolyte binaire ; η désignant la concentration dans toute la section q et p la pression osmotique de chaque ion dans la même section située à la hauteur x ; au niveau $x + dx$ la concentration et la pression osmotique sont respectivement $\eta - d\eta$ et $p - dp$; le volume qdx de la portion du cylindre comprise entre deux sections aux niveaux x et $x + dx$ contient ηqdx mol. gr. de l'électrolyte (par exemple, d'acide chlorhydrique). Sur ce dernier agit la force qdp , et sur une mol. gr. $\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}$; la résistance de frottement que les deux ions ont à vaincre dans leur mouvement est (p. 416) $\frac{1}{U}$ pour le cation et $\frac{1}{V}$ pour l'anion. La quantité de chaque ion qui, pendant le temps z , traverserait une section du cylindre s'il n'y avait d'autres forces que celles de la pression osmotique serait donnée par le produit :

Section \times Concentration \times Force par mol. gr. \times Mobilité \times Temps,
c'est-à-dire

$$- Uq \times \frac{dp}{dx} dz \text{ et } - Vq \frac{dp}{dx} dz, \text{ respectivement.}$$

Mais en réalité les forces électrostatiques dont nous avons parlé entrent en jeu et égalisent la vitesse des deux ions ; désignons par P leur potentiel électrostatique ; sur chaque ion-gramme s'exerce une attraction ou une répulsion électrostatique $-\frac{dP}{dx}$ ou $+\frac{dP}{dx}$, et pour la quantité de chaque ion qui, sous l'influence de

cette force seule, traverserait la section du cylindre, on trouverait par le même produit que ci-dessus :

$$- Uq\eta \frac{dP}{dx} dz \text{ et } + Vq\eta \frac{dP}{dx} dz,$$

En réalité les deux forces agissent simultanément et pour la quantité de sel qui traverse la section pendant le temps dz on devra avoir :

$$dS = - Uqdz \left(\frac{dP}{dx} + \eta \frac{dP}{dx} \right) = - Vqdz \left(\frac{dp}{dx} - \eta \frac{dP}{dx} \right),$$

ou, après élimination de $\frac{dP}{dx}$,

$$dS = - \frac{2UV}{U+V} q \frac{dp}{dx} dz.$$

Or, d'après les lois de la pression osmotique (p. 166)

$$p = \eta RT.$$

Portons cette valeur dans l'expression de dS , il vient

$$dS = - \frac{2UV}{U+V} RTq \frac{d\eta}{dx} dz.$$

La comparaison de cette formule avec celle que nous avons obtenue p. 174 (où la concentration est désignée par c) montre que

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT \tag{1}$$

représente le coefficient de diffusion de l'électrolyte.

Nous savons déjà que U et V (p. 417) sont proportionnels aux mobilités u et v des ions,

$$u = FU \text{ et } v = FV. \tag{2}$$

La valeur du facteur F dépend des unités choisies ; nous pouvons calculer sa valeur absolue au moyen de l'équation de KOHLRAUSCH, déduite p. 417, et dans laquelle il faut faire $\alpha = 1$ pour un électrolyte totalement dissocié

$$\alpha = \eta F(U + V) ;$$

exprimons toutes les grandeurs dans le même système d'unités, et F devient naturellement égal à 1. Nous choisirons pour cela le système C. G. S. employé habituellement en Physique.

Pour avoir la conductivité κ dans ce système, il faut multiplier par 10^{-9} la valeur obtenue, parce qu'un ohm vaut 10^9 unités CGS. L'unité de concentration des ions est évidemment la concentration de la solution qui dans un cmc. contient une quantité ± 1 d'électricité élémentaire, si donc ν mols d'un ion positif retien-

nent l'unité d'électricité positive, il y a dans un cmc. $\frac{\eta}{\nu}$ unités d'électricité positive et naturellement autant d'électricité négative. Nous trouvons donc

$$x \cdot 10^{-9} = (U + V) \frac{\eta}{\nu},$$

ou, en introduisant la conductivité moléculaire (p. 417)

$$U + V = \Lambda \nu \cdot 10^{-9} \quad (3)$$

Mais 96540 coulombs (= 9654 unités CGS) séparent un mol d'un ion univalent (voir Livre IV, chap. 6); donc pour un ion univalent

$$\nu = \frac{1}{9654},$$

et en outre,

$$U + V = \frac{\Lambda}{9654} \cdot 10^{-9} = 1,036 \Lambda \cdot 10^{-13},$$

ou bien (p. 417)

$$U = 1,036 u \cdot 10^{-13}, V = 1,036 v \cdot 10^{-13}. \quad (4)$$

Ce sont les vitesses absolues, calculées par KOHLRAUSCH (1) dès 1879, avec lesquelles se meuvent les ions s'ils sont soumis à une force égale à l'unité, c'est-à-dire si, par exemple, la chute de potentiel est 1 par centimètre dans un électrolyte parcouru par un courant. Si cette chute de potentiel est $10^8 = 1$ volt, on obtient les vitesses

$$U' = 1,036 u \cdot 10^{-5}, V' = 1,036 v \cdot 10^{-5}.$$

Supposons donc, par exemple, la cuve électrolytique p. 408 unie aux pôles d'un élément de Daniell, dont la force électromotrice est 1,11 volt et donnons aux lames polaires une distance de 1,11 c., nous avons par cm. une chute de potentiel de 1 volt (en négligeant la résistance intérieure de l'élément et la polarisation des électrodes); si la cuve est remplie d'acide chlorhydrique dilué, on calcule, d'après les valeurs de u et v données p.

$$U' = 0,00329, V' = 0,00068 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}.$$

On voit ainsi que ces vitesses dirigées par le courant sont très petites en comparaison des vitesses de va et vient non ordonnées des molécules. que nous avons introduites p. 278 pour expliquer la pression osmotique et qui, dans l'esprit de la théorie cinétique, donnent la mesure de la température. L'accroissement de force vive que les ions éprouvent par le courant est donc extrêmement

(1) Wied. Ann. 6, 460 (1879).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

minime, et le travail fourni par le courant est presque entièrement employé à vaincre le frottement, c'est-à-dire est *dépensée en chaleur de Joule*.

Avec des ions colorés (par exemple, avec l'union du permanganate de potassium), d'après une idée exprimée par LONGE en 1887 et à l'aide de l'appareil en U que j'ai décrit (Zeitschr. f. Electrochemie **3**, 308, 1897), on peut non seulement rendre nettement visible à l'œil le mouvement des ions, mais encore mesurer dans un cours avec une exactitude satisfaisante les vitesses des ions calculées ci-dessus en valeur absolue.

Introduisons dans l'équation (1) qui donne le coefficient de diffusion les valeurs de U et V données par les équations (3) et (4), il vient

$$D = \frac{2uv}{u+v} \nu. RT. 10^{-9}; \quad (5)$$

il reste encore à exprimer la constante gazeuse R dans le même système, c'est-à-dire que pour son évaluation on devra prendre comme unité de volume le cmc. et comme unité de quantité d'ions celle qui contient l'unité d'électricité; alors la pression dans un espace qui contient cette quantité d'ions par cmc. sera (p. 50), pour $T = 270^\circ$,

$$22\ 412 \nu \text{ atmosphères} = 22\ 412 \times 981\ 000 \times 1,033 \nu \text{ unit. abs.}$$

et on a dans le système CGS (pour les ions univalents $\nu = \frac{1}{9634}$):

$$RT = 2,351 \frac{T}{273} \times 10^6. \quad (6)$$

Portons cette valeur dans (5), nous obtenons le coefficient de diffusion en valeur absolue, c'est-à-dire la quantité de sel qui traverse en une seconde une section d'un cmq., lorsque la chute de concentration est 1 par cm. L'unité suivant laquelle nous exprimons la quantité de sel est indifférente, pourvu que nous exprimions la concentration (= la quantité de sel par cmc.) avec la même unité; mais il faut remarquer que les valeurs du coefficient de diffusion que nous trouvons dans la littérature supposent le jour comme unité de temps; pour obtenir le coefficient D exprimé en unités usuelles, nous devons donc introduire le facteur $8,64 \times 10^4$ (nombre de secondes en un jour), et il vient:

$$D = \frac{2uv}{v+u} \nu. 2,351 \frac{T}{273} \times 10^6 \times 10^{-9}. 8,64 \times 10^4, \quad (7)$$

ou bien en simplifiant et transformant pour $T = 273 + 18$,

$$D = 0,04485 \frac{uv}{u+v} [1 + 0,0034(t - 18)], \quad (8)$$

Le coefficient de température calculé pour 18° , théoriquement,

d'après les mobilités des ions et celui de la pression osmotique, a été trouvé 0,024 pour les bases et les acides, et 0,026 pour les sels neutres, en parfaite concordance avec les observations. Le tableau suivant contient les observations de SCHEFFERS (1) ramenées à 18° et les valeurs calculées théoriquement d'après les mobilités u et v des ions selon l'équation (8) :

Substances	D obs.	D théor.	Substances	D obs.	D théor.
HCl	2,30	2,45	NaNO ³	1,03	1,15
HNO ³	2,22	2,29	NaCOOH	0,95	1,00
KOH	1,85	2,13	NaCH ³ COO	0,78	0,86
NaOH	1,40	1,58	NH ⁴ Cl	1,33	1,46
NaCl	1,11	1,19	KNO ³	1,30	1,41

On doit à W. OEHOLM (2) une étude expérimentale approfondie sur l'exactitude de la théorie de la diffusion ; dans le tableau suivant sont inscrits les valeurs numériques obtenues à 18° pour des solutions environ 0,01 normales, c'est-à-dire assez étendues :

Substances	D obs.	D théor.	Substances	D obs.	D théor.
HCl	2,32	2,45	KCl	1,46	1,46
KOH	1,90	2,13	KI	1,46	1,47
NaOH	1,43	1,58	LiCl	1,00	0,994
NaCl	1,17	1,19	CH ³ COOH	[0,930]	1,37

Comme l'acide acétique n'est que très faiblement dissocié aux concentrations employées, la valeur observée 0,93 est beaucoup plus faible que la valeur calculée pour une dissociation complète (1,37). Du reste si l'on réfléchit que les données pour le calcul théorique des coefficients de diffusion sont empruntées aux lois des gaz et aux mesures électriques, qu'on a ainsi rapproché deux chapitres de la physique entre lesquels on soupçonnait à peine une relation, on trouvera que la concordance est surprenante, surtout pour les nouvelles mesures d'OEHOLM. De plus, cette circonstance que, non seulement pour l'acide acétique, mais encore pour les autres substances, les valeurs calculées sont, en règle générale, un peu plus grandes que les valeurs observées, s'explique, au

(1) Zeitschr. physik. Chem. 2, 390 (1888).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 50, 909 (1904).

moins en partie pour la dissociation incomplète, puisque les molécules non dissociées se diffusent plus lentement que les ions libres.

La théorie de la diffusion des mélanges salins peut aussi être développée complètement, ici encore l'expérience confirme les exigences de la théorie, comme je l'ai indiqué (1888) et comme ARRHÉNIUS l'a montré ensuite par une série d'expériences (Zeitschr. physik. Chem, **10**, 51, 1892; voir en outre les études intéressantes de U. BEHN, Wied. Ann. **61**, 54, 1897 et d'ABEGG et BOSE, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 543, 1899).

Si nous mesurons la conductivité, les mobilités des ions, les coefficients de diffusion et la constante des gaz dans un même système cohérent d'unités, nous avons simplement

$$\Lambda = U + V$$

et d'après (5)

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V} \right) \frac{1}{2RT}$$

Ainsi, tandis que la conductivité moléculaire est simplement la somme des mobilités des ions, l'inverse de la valeur du coefficient de diffusion est proportionnel à la somme des inverses des mobilités; c'est donc aussi une propriété additive.

Frottement des ions. — On peut aussi calculer les frottements des ions en valeurs absolues d'après les valeurs trouvées p. 424. pour leurs mobilités; comme les vitesses que prennent les ions lorsque sur v équivalents agit une force 1, sont, d'après l'équation (4).

$$U = 1,036 u \times 10^{-13}, \text{ et } V = 1,036 v \times 10^{-13}$$

la force pour v équivalents doit être

$$\frac{1}{1,036 u \times 10^{-13}}, \text{ ou } \frac{1}{1,036 v \times 10^{-13}} \text{ unités absolues,}$$

ou sur un ion-gramme devra agir la force

$$K = \frac{1}{1,036 u \times 10^{-13} \times 984\,000 v} = \frac{0,950}{u} \left(\text{ou } \frac{0,950}{v} \right) \times 10^{+11} \text{ kg. (9)}$$

pour que les ions se meuvent avec une vitesse de $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ (KOHLENSCH).

Pour un non-électrolyte nous pouvons employer les mêmes formules que pour un sel, en faisant $u = v$; la mobilité se calcule d'après l'équation (8) :

$$u = \frac{D}{0,02242 [1 + 0,0034 (t - 18)]}$$

et, en tenant compte de (9) :

$$K = \frac{2,13}{D} [1 + 0,0034 (t - 18)] \times 10^9 \text{ kg} \quad . \quad . \quad (10)$$

Nous allons utiliser les équations 9) et (10) pour calculer la résistance de frottement sur un ion et sur une molécule électriquement neutre de structure moléculaire semblable. La conductivité v de l'ion de l'acide caproïque $\text{H}^+\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ est 18 à 10°, et par suite la force nécessaire pour lui imprimer une vitesse de $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, évaluée en kilogrammes, est d'après (9)

$$K = 5,3 \times 10^9.$$

Du coefficient de diffusion (0,38) du mannite ($\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$), mesuré à la même température, nous calculons d'après l'équation (10)

$$K = 5,5 \times 10^9.$$

Ces résistances de frottement, qui se montrent si voisines, bien qu'elles aient été obtenues par des voies tout à fait différentes, sont une preuve que les développements précédents sont assis sur une base certaine. Le tableau suivant contient une série de comparaisons analogues (1).

Anion ou cation de	Poids mol.	v ou u	K. 10^{-9}	Substance diffusante	Poids mol.	D	K. 10^{-9}	Température
Acide acétique .	59	45	2,1	Ac. acétique.	60	0,90	2,4	18
Acide tartrique.	149	30	3,2	{ Ac. tartrique Ac. racémique que . . .	150	0,50	4,2	18
Ac. racémique .	149	30	3,2		150	0,52	4,1	18
Acide isobutyl-sulfurique .	153	29	3,3		17	1,64	1,3	19
Ion ammonium.	18	64	1,5	Ammonia-que . . .	17	1,64	1,3	19

Autres dissolvants. — La propriété qu'ont les substances en dissolution de se scinder en ions et de conduire électrolytiquement le courant est particulièrement prononcée lorsque le dissolvant est de l'eau ; on la retrouve aussi pour d'autres dissolvants, mais à un degré le plus souvent incomparablement moindre.

Il est à remarquer toutefois que la conductivité électrolytique ne dépend pas seulement du nombre des ions, c'est-à-dire du degré de dissociation, mais encore (p. 417) de leurs mobilités.

D'après ce qui vient d'être dit, la vitesse de diffusion est aussi une mesure de la conductivité ; cette remarque est importante, parce que pour les dissolvants peu dissociants on ne peut pas déterminer Λ_∞ directement ni, à cause de sa trop faible valeur, déduire α des mesures du point de congélation, et par conséquent

(1) EULER, Wied. Ann. Jubelband, p. 273 (1897).

pour pouvoir déterminer séparément α et $\Lambda_{\infty} = u + v$ dans l'équation

$$x = \alpha \eta (u + v)$$

on est obligé d'employer la vitesse de diffusion. Selon WALDEN (1), la relation

$$\Lambda_{\infty} \eta = \text{const.}$$

(η frottement intérieur du dissolvant) s'applique à un grand nombre de dissolvants qu'il a étudiés; η , a varié entre de larges limites, de 1 à 30, de sorte qu'on a évidemment ici une règle très importante.

Au sujet de la propriété des dissolvants de pouvoir scinder les corps dissous en leurs ions, nous pouvons faire les considérations suivantes (2). Il est manifeste que les forces attractives électrostatiques exercées par les ions qui possèdent des charges opposées jouent un rôle prépondérant dans la dissociation électrolytique en général; ces forces agissent naturellement de façon à réunir deux ions contraires en une molécule neutre. On doit donc admettre que d'autres actions dont la nature nous est encore inconnue (peut-être l'énergie cinétique des composants de la molécule) tendent à produire la séparation et que c'est du concours de ces deux causes qui agissent en sens contraire que résulte l'équilibre de dissociation. Si l'on affaiblit les actions électrostatiques, la dissociation électrolytique doit augmenter; or l'électrostatique nous apprend que deux points chargés d'électricités contraires s'attirent avec une force d'autant moindre que la constante diélectrique (p. 361) du milieu où ils se trouvent est plus grande; il résulte de là que, toutes choses égales d'ailleurs, la dissociation électrolytique doit être d'autant plus complète que la constante diélectrique du dissolvant est plus grande. La comparaison suivante montre la confirmation de cette présomption.

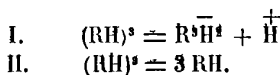
Milieu	Constr. diélectr.	Dissociation électrolytique
Espace gazeux	1,0	Inappréciable à la température ordinaire.
Benzène	2,3	Extrêmement faible, mais une conductivité sûrement appréciable indique une trace de dissociation.
Ether	4,1	Conductivité sensible des électrolytes dissous.
Alcool	25	Assez forte dissociation.
Acide formique . . .	62	Forte dissociation des sels dissous.
Eau	80	Très forte dissociation.
Acide cyanhydrique.	96	Très forte dissociation.

(1) Zeitschr. physik. Chem. **55**, 246 (1906).

(2) NERNST, Gött. Nachr., n° 12 (1893); Zeitschr. physik. Chem. **13**, 534 (1894). La même année, mais plus tard, J.-J. THOMSON a développé des considérations analogues (Phil. May. **36**, 320, 1893).

Ces exemples et une série d'autres mettent hors de doute le parallélisme de la dissociation électrolytique des substances dissoutes et de la constante diélectrique du dissolvant ; mais il ne faut pas espérer un parallélisme absolu, parce qu'on peut encore prévoir d'autres influences et, en particulier nous ne savons pas comment peuvent varier avec la nature du milieu les actions qui tendent à séparer les ions.

L'acide formique comme dissolvant se comporte d'une façon particulièrement remarquable étudiée par ZANNI VITTI-TESSARIN (Zeitschr. physik. Chem. **19**, 251, 1896). Des sels tels que NaCl, KBr, etc., ne sont guère moins dissociés dans ce dissolvant que dans l'eau, comme l'ont montré des mesures concordantes de la conductivité et de l'abaissement du point de congélation ; l'acide chlorhydrique, au contraire, n'est pas conducteur et il est même formé en grande partie de doubles molécules ; de même l'acide trichloracétique, qui dans l'eau est fortement dissocié, a dans l'acide formique son poids moléculaire normal et n'est pas conducteur. Ceci montre bien qu'en plus de l'influence évidente de la constante diélectrique d'autres influences encore entrent en ligne, tout d'abord très probablement l'association des ions avec les molécules du dissolvant. Assez souvent on observe ce fait que pour une dilution croissante la conductivité moléculaire diminue, au lieu d'augmenter. Même dans l'eau, les acides et les bases présentent cette allure pour de grandes dilutions ; on l'expliquerait comme un phénomène secondaire dû à la présence d'impuretés. Dans certains dissolvants non aqueux, ce phénomène est tellement marqué qu'une telle explication ne peut être admise. Peut-être y a-t-il une dissociation qui se fait par degrés successifs, et où la dissociation électrolytique n'est sensible que pour certaines concentrations, au delà desquelles elle diminue à mesure que la solution devient plus diluée. Par exemple, on pourrait supposer qu'un acide est d'abord trimoléculaire et comme tel fournit des ions, tandis que l'acide simple ne serait qu'un électrolyte faible



Les ions n'existeraient en quantité notable, suivant l'équation I, que pour des concentrations moyennes, tandis que pour les grandes dilutions, il se formerait suivant l'équation II, des molécules neutres. On trouve un bon résumé de ces faits dans CARRARA, Electrochimie des solutions non aqueuses ; trad. allem. de K. ARNDT, Stuttgart, 1908.

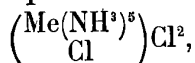
Il convient encore de mentionner que les dissolvants qui ont une grande action dissociante sont en même temps ceux qui à l'état liquide ont une tendance à la polymérisation (NERNST, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 624, 1894 ; DUROI et ASTON, C. R. **125**, 240, 1897). Cette circonstance est en faveur de l'hypothèse que la dissociation électrolytique est favorisée par l'association des ions libres avec les molécules du dissolvant, hypothèse qui est d'autant plus plausible que, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les ions ont une tendance à former des combinaisons moléculaires.

Il semble, en outre, qu'il y ait là une relation avec ce fait sur lequel F. KOHLRAUSCH (Pogg. Ann. **159**, 270, 1875) avait attiré l'attention, que nous ne connaissons pas de liquides purs qui soient de bons électrolytes aux tempé-

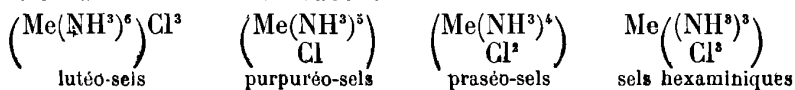
rales ordinaires, et que c'est seulement dans les mélanges que la conduction électrolytique devient sensible.

Systematique des combinaisons moléculaires par WERNER. — Dans l'étude des combinaisons du carbone (p. 323 et suivantes) nous nous sommes placés à un point de vue purement unitaire ; mais pour la plupart des combinaisons inorganiques, notamment pour les sels, les acides et les bases, la conception dualistique déjà utilisée par BERZÉLIUS reprend ses avantages ; elle revient, comme nous l'avons fait voir, à la division de la molécule en ions positifs et ions négatifs. WERNER a montré que l'étude de la division en ions fournit des bases sérieuses pour la détermination de la constitution de ce qu'on nomme les combinaisons moléculaires, et particulièrement des combinaisons métallo-ammoniques.

Son point de départ est dans les considérations suivantes : Des combinaisons métallo-ammoniques des métaux trivalents, cobalt, chrome et rhodium nous connaissons quatre séries, contenant respectivement 3, 4, 5 et 6 molécules d'ammoniaque. Prenons, par exemple, les chlorures, nous avons comme termes les plus riches en ammoniaque les lutéo-sels $\text{Me}(\text{NH}^3)^6\text{Cl}^3$, où Me représente un des métaux indiqués. Dans les solutions de ces sels, les atomes de chlore, comme chez les autres chlorures métalliques, sont séparés à l'état d'ions, ainsi qu'on le voit par la conductivité et par les réactions chimiques, telles que la réaction immédiate avec le nitrate d'argent, la décomposition par l'acide sulfurique avec formation d'acide chlorhydrique, etc. Si cette combinaison perd une molécule d'ammoniaque et se convertit en purpuréo-sel $\text{Me}(\text{NH}^3)^5\text{Cl}^2$, on observe ce fait remarquable que *l'un des atomes de chlore n'est plus séparable à l'état d'ion*. C'est ce qu'on peut exprimer symboliquement par la formule

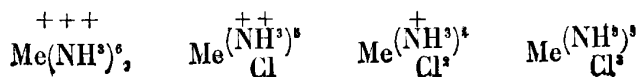


entendant que le complexe inscrit entre les parenthèses n'est pas dissocié dans la solution. Si l'on passe aux termes suivants, on trouve toujours que lorsque le composé perd une molécule d'ammoniaque un autre atome de chlore cesse de fonctionner comme ion. On a donc la série suivante :

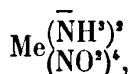


Le dernier terme de la série n'est pas dissocié.

La série des cations de ces sels est

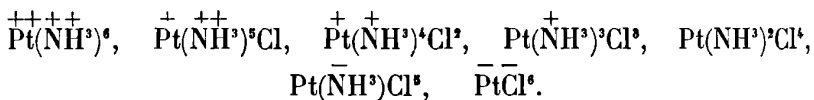


Les molécules ammoniacales neutres sont donc remplacées ici par des anions univalents, ce qui fait que naturellement une charge négative de l'anion neutralise une charge positive du complexe, et que pour chaque atome de chlore introduit le complexe perd une charge électrique et devient finalement électriquement neutre. Si à la place d'une molécule ammoniacale on introduit encore un anion dans le sel neutre hexaminique, on obtient ainsi un anion



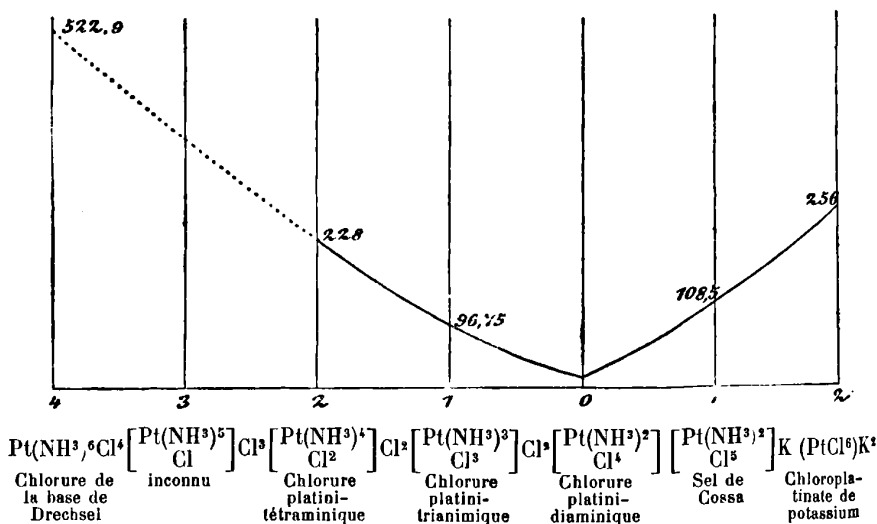
qui forme un sel avec le potassium.

Ces relations se montrent d'une façon remarquable dans les combinaisons platini-ammoniques étudiées par WERNER (1); on a la série suivante de radicaux :



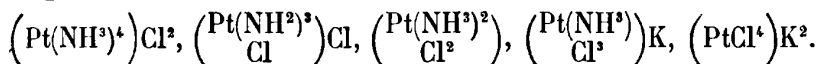
L'ion platini-ammonique, qui possédait primitivement une charge positive quadruple, perd toujours une charge positive par la substitution d'un ion-Cl; il devient un ion neutre et finalement un ion négatif. La courbe suivante donne les conductivités moléculaires mesurées des chlorures et des sels de potassium des radicaux précédentes :

Fig. 32.



(1) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 267 (1893); **8**, 153 (1895). — WERNER et MIO-LATI, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 35 (1893).

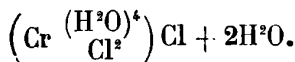
De même par la substitution des ions Cl dans les combinaisons du platine divalent, on obtient la série de sels :



Dans les exemples que nous venons de citer la place de l'ammoniaque peut être occupée par d'autres groupes atomiques neutres, en particulier par l'eau. Ainsi nous connaissons les combinaisons roséo-pentaminiques $\left(\text{Me}(\text{NH}_3)_5\right)\text{Cl}$ et roséo-tétraminiques

$\left(\text{Me}(\text{NH}_3)_4\right)\text{Cl}$; dans ces composés le radical est resté trivalent parce que le substituant est neutre. Si l'on introduit six molécules d'eau, on arrive aux hexa-hydrates, et c'est en réalité la forme de combinaison qui est la plus fréquente chez les métaux lourds. Si un hydrate contient plus de six molécules d'eau, comme, par exemple, les sulfates, cela s'explique selon WERNER parce que l'anion aussi fixerait de l'eau ou bien parce que des molécules doubles pourraient aussi être substituées.

WERNER et GUBSER (1) ont trouvé dans les chlorures chromiques le cas intéressant d'une « isomérisation hydratée ». On sait d'ailleurs depuis longtemps que ces sels, de même que les autres sels chromiques, peuvent exister sous deux modifications, l'une verte et l'autre violette. Les sels solides ont tous deux la composition $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En solution la forme verte passe à la forme violette et la conductivité devient environ trois fois plus grande. Dans la solution violette les trois atomes de chlore sont à l'état d'ions ; le corps a la constitution $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$; dans la solution verte, il n'y a qu'un seul atome à l'état d'ion et la constitution est



Ce qui prouve qu'il y a ici deux molécules d'eau fixées d'une façon différente des autres, c'est que le sel vert passe facilement à l'état de tétrahydrate sans perdre aucune de ses propriétés caractéristiques.

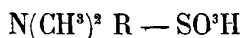
On voit par ces exemples qu'un atome négatif peut être fixé de deux façons différentes : ou bien il se sépare facilement à l'état d'ion, ou bien il forme un radical avec l'atome de métal ; c'est ce qui a lieu lorsqu'il tient la place de l'ammoniaque ou de l'eau. WERNER se représente dans ce cas les radicaux comme unis direc-

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 4579 (1901) ; voir d'autre cas d'isomérisation dans WERNER, Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig, 1905.

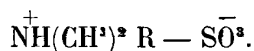
tement au métal, comme se trouvant dans la « sphère intérieure », Les ions qui sont ainsi unis à d'autres sortes de molécules sont dits « ions complexes ». Le nombre des radicaux fixés directement est une constante caractéristique pour le métal considéré, c'est le « nombre de coordination » ; il faut le distinguer de la valence.

Les vues de WERNER fournissent des points d'appui précieux pour une systématique des combinaisons moléculaires ; toutefois nous sommes encore loin d'une théorie complète. — Dans un travail très remarquable (*Zeitschr. anorg. Chem.* **20**, 453, 1899) ABEGG et BODLAENDER ont montré que l'affinité des éléments pour l'électron est un facteur prépondérant pour la formation des combinaisons complexes ; moins fortement un ion retient sa charge électrique, plus il est apte à former des « combinaisons moléculaires ». Un obstacle au développement logique et pratique de cette idée, c'est que jusqu'ici nous n'avons pu parvenir à une détermination sûre de l'« électroaffinité ».

Ions hybrides. — Une espèce particulière d'ions sur lesquels KÜSTER (1) a le premier appelé l'attention, prend naissance lorsque d'une molécule électriquement neutre se détachent simultanément un ion positif et un ion négatif (univalent ou plurivalent) ; il reste une molécule qui, à la vérité, est neutre dans son ensemble, mais qu'on doit considérer comme un ion, puisqu'elle contient des charges électriques libres (qui, en somme, se compensent) ; KÜSTER a proposé de l'appeler un « ion hybride » (*Zwitterion*). Un exemple nous en est fourni par le méthylorange et, en général, par les substances ayant la formule de constitution



qui en solution sont capables de fonctionner en même temps comme base (comme dérivé de l'ammoniaque) et comme acide (acide sulfoné) et par conséquent peuvent former en solution aqueuse l'ion hybride



Il est manifeste que la notion de l'ion hybride se confond dans son essence avec celle de « sel interne » ; mais la nouvelle théorie admet la possibilité de deux isomères, selon que les charges sont demeurées libres ou se sont neutralisées. Toutefois l'expérience ne nous a encore rien appris sur l'existence de ces deux isomères (qui correspondraient, par exemple, à la différence entre l'acide acétique dissocié et l'acide non dissocié).

Il serait évidemment d'un grand intérêt de posséder un moyen de déceler les

(1) *Zeitschr. anorg. Chem.* **13**, 436 ; voir aussi WINKELBLECH, *Zeitschr. physik. Chem.* **36**, 546 (1901).

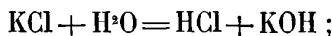
ions hybrides ; comme un champ électrique n'exerce aucune force résultante sur de tels ions, ceux-ci ne se manifestent pas comme les ions ordinaires par la conductivité électrique. Sans doute un champ électrique pourrait produire un moment de rotation sur les charges libres et tendre à donner une direction aux ions hybrides, mais nous ne savons encore rien de certain à ce sujet. Peut-être les ions hybrides se présentent-ils plus fréquemment qu'on ne l'a cru jusqu'ici, et pour ne citer qu'un exemple, le carbone pourrait bien fonctionner comme quadrivalent dans l'oxyde de carbone, si l'on consentait à attribuer à ce dernier la constitution



mais cette conception ne peut pour l'instant ni être démontrée, ni être réfutée. Voir à ce sujet BRIDG, *Zeitschr. physik. Chem.* **13**, p. 323 (1894).

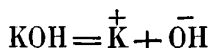
Gaz incandescents. — Sur la base de ses propres expériences, ARRHÉNIUS (1) a développé cette idée que la conductivité relativement grande des gaz incandescents a une cause électrolytique et résulte de la présence d'ions libres. La flamme d'un bec Bunsen, alimentée au moyen d'un pulvérisateur d'un mélange d'air et de petites gouttelettes de diverses solutions salines était amenée à contenir une quantité constante et approximativement mesurable de sel ; cette quantité était naturellement proportionnelle à la concentration de la solution employée et était déterminée en valeur absolue par une mesure photométrique. En mesurant l'intensité d'un courant amené dans la flamme par deux électrodes de platine, on pouvait déterminer la conductivité de la vapeur saline incandescente ; la flamme exempte de sel est relativement peu conductrice. Avec tous les sels alcalins, le pouvoir conducteur était sensiblement proportionnel à la racine carrée de la quantité de sel et indépendante de la nature du constituant négatif, puisque, par exemple, tous les sels de potassium, pour des concentrations équivalentes, conduisent également bien. La conductivité augmentait avec le poids atomique du métal alcalin. Des mélanges de vapeurs de sels de potassium et de sodium présentaient une conductivité qu'on calculait comme celle d'un mélange de deux électrolytes en solution aqueuse. Les acides et les sels d'ammonium ne conduisaient pas d'une façon remarquable ; les sels des métaux lourds n'avaient qu'une conductivité très faible, l'allure des sels des métaux alcalino-terreux était beaucoup plus compliquée.

La réaction qui conduit à la formation d'ions libres consiste, d'après ARRHÉNIUS, en une action de la vapeur d'eau de la flamme sur le sel alcalin, selon le schéma



(1) *Wied. Ann.* **43**, 18 (1891).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'hydrate formé se divise suivant une faible fraction en ions :



Comme d'après l'observation directe l'acide formé n'est pas conducteur dans la flamme, il résulte de cette conception une conséquence trouvée expérimentalement et au premier abord très surprenante, que *les sels ayant le même ion positif ont la même conductivité en concentrations équivalentes*. D'autres phénomènes, par exemple ce fait que la conductivité est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, s'expliquent d'après la même conception ; tous les électrolytes faiblement dissociés présentent une semblable allure, comme nous le verrons dans le Livre III.

Au sujet de ce qui précède, il convient toutefois de faire observer que d'après des travaux récents les relations de conductivité des gaz incandescents pourraient bien être tout à fait différentes ; ainsi, par exemple, STARK (Physik. Ztschr. **5**, p. 83, 1904) admet que les ions négatifs des flammes sont des électrons libres.

Remarque historique. — L'idée de la dissociation électrolytique, qui a transformé et fécondé des domaines si divers de la physique et de la chimie, a eu comme d'autres grandes découvertes sa préparation historique. Dès 1857, CLAUSIUS (1) se basant sur les lois de la conduction électrolytique, a développé cette idée que dans un conducteur de cette nature des ions libres doivent exister au moins à l'état de traces et d'une façon temporaire. Partant de points de vue analogues, H. VON HELMHOLTZ (2) est arrivé en 1880 à une conception semblable. *Comme les forces attractives électriques les plus faibles produisent un équilibre de l'électricité aussi complet dans les liquides électrolytiques que dans les conducteurs métalliques, il faut admettre qu'il ne s'oppose pas d'autres forces (chimiques) au mouvement des ions chargés positivement et négativement que leurs forces électriques attractives et répulsives*. HELMHOLTZ a, dans cette proposition, exprimé avec la plus grande clarté l'idée fondamentale de la dissociation électrolytique. Au point de vue expérimental, les recherches cryoscopiques de RAOULT sont de la plus haute importance ; dès 1884 ce savant avait observé (3) que les abaissements du point de congélation d'une grandeur anormale produits par les sels dissous dans l'eau ont une relation évidente avec le nombre des ions, et il a même donné des règles

(1) Pogg. Ann. **101**, 338 (1857).

(2) Wied. Ann. **11**, 737 (1880).

(3) C. R. du 18 août 1884.

approximatives pour *calculer les abaissements du point de congélation produits par les sels, d'après le nombre et la valeur des ions*. Toutefois le développement de ces idées et l'établissement des formules exactes sont dues à ARRHENIUS (1887), qui, d'une part, a donné le moyen de déterminer le nombre et la nature des ions, et, d'autre part, a, par une série d'applications, mis en lumière la fécondité de la théorie.

CHAPITRE VIII

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLUTIONS SALINES

Nécessité des propriétés additives. — Une solution saline suffisamment étendue contient l'électrolyte à l'état de dissociation complète ; la substance dissoute est donc un mélange de plusieurs espèces de molécules, autrement dit des ions. Maintenant c'est un fait d'expérience général que dans une solution étendue, tout à fait comme pour un mélange gazeux (p. 112), chaque composant conserve ses propriétés particulières inaltérées, et qu'on peut donner les propriétés du mélange si l'on connaît celles de ses composants. De là découle cette proposition fondamentale, *que les propriétés d'une solution saline résultent de la combinaison additive de celles des ions libres.*

Mais cette proposition simple, que dans le chapitre précédent nous avons déjà trouvé confirmée par son application à la conductivité électrique, ayant parfois donné lieu à de fausses interprétations, il convient d'avertir formellement le lecteur contre quelques applications erronées. Elle suppose un électrolyte complètement dissocié, et lorsque la dissociation est incomplète, on ne peut rien dire *a priori*. Elle peut aussi dans certaines circonstances s'appliquer à des électrolytes non complètement dissociés, et il est manifeste que ceci aura lieu dans tous les cas où la propriété considérée ne change pas par l'union des ions en une molécule neutre. Jusqu'à quel point en est-il ainsi dans un cas donné, cela doit dépendre de ce que la propriété en question est nettement additive ou non. Ce n'est évidemment pas un motif de rejeter cette loi parce qu'elle se trouve parfois être valable (par exemple, pour l'absorption de la lumière) là où sa nécessité n'apparaît pas.

Densité des solutions salines. — Si l'on ajoute à de l'eau un sel qui se dissocie complètement, la variation de volume qui en résulte est la somme des variations produites par les ions séparément ; c'est donc une propriété additive. La même chose peut avoir

lieu pour des sels peu dissociés (par exemple, lorsque la dissociation électrolytique n'est accompagnée d'aucune variation de volume), mais cela n'est pas nécessaire. D'ailleurs il a été jusqu'ici impossible d'établir *suivant quelle proportion chaque ion participe à la variation de volume observée*.

Désignons par s la densité d'une solution qui pour m gr. d'eau contient un mol d'un sel de poids moléculaire M , et par s_0 la densité de l'eau pure à la même température, la variation de volume produite par la dissolution de cette quantité de sel est

$$\Delta v = \frac{M + m}{s} - \frac{m}{s_0};$$

le tableau suivant contient quelques-unes de ces valeurs de la variation de volume calculées d'après des solutions étendues (1) :

I	Diff.	II	Diff.	Diff. I—II
KCl = 26,7	8,4 10,3	NaCl = 17,7	9,0 9,4	9,0
KBr = 35,1		NaBr = 26,7		8,4
KI = 45,4		NaI = 36,1		9,3

Ces valeurs sont incertaines à une unité près, au moins ; la loi précédente se conserve entre ces erreurs d'observations, ainsi que le prouve la constance approximative des différences Br—Cl, I—Br et K—Na.

Souvent la variation de volume Δv n'est plus additive lorsqu'il s'agit de substances très peu dissociées :

KAc = 50,6	NaAc = 40,0	HAc = 51,1
KCl = 26,7	NaCl = 17,7	HCl = 17,4
Diff. = 23,9	22,3	33,7

Ces différences sont celles des accroissements de volume produits par Ac (= radical de l'acide acétique) et par Cl ; elles ont même valeur si on les calcule d'après les deux sels également dissociés, mais cette valeur devient bien différente si l'on compare l'acide chlorhydrique, qui est fortement dissocié, avec l'acide acétique, qui l'est fort peu. Pour une grande dilution, l'acide acétique est aussi passablement dissocié ; alors la valeur de son Δv doit être diminuée d'environ 40,5.

(1) J. TRAUBE, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 44 (1893).

Si la variation de volume Δv que nous venons de définir est une propriété additive, il ne peut naturellement en être de même pour les variations du poids spécifique, en vertu de relations d'ordre algébrique; cependant cela aura lieu d'une façon approximative, car les variations de la densité n'atteignent qu'une minime fraction de la densité elle-même. En fait on trouve, par exemple, que les densités des solutions normales des combinaisons du potassium et du sodium avec le même élément ou radical électro-négatif présentent une différence constante; maintenant comme les variations de la densité sont à peu près proportionnelles à la quantité de substance contenue dans la solution, il doit en être de même de cette différence des densités.

On peut faire usage de ces régularités pour calculer, à l'aide d'un petit nombre de données à déterminer empiriquement, la densité d'une solution quelconque d'un sel ayant des ions A et B (1). Si l'on désigne par D_μ la densité d'une solution μ fois normale de chlorure d'ammonium que l'on prend comme point de départ, et par a et b les différences entre la densité d'une solution normale de chlorure d'ammonium et celles de solutions normales de ACl et de NH^+B , respectivement, la densité d de la solution μ fois normale de AB se calculera par la formule

$$d = D_\mu + \mu(a + b).$$

Les constantes a et b à déterminer empiriquement sont appelées les modules des ions considérés. Dans les tableaux suivants sont données les densités des solutions de chlorure d'ammonium, ainsi que les modules d'un certain nombre d'ions (2). Tous les nombres sont relatifs à la température de 15°.

μ	Dens. des sol. de NH^+Cl
1	1,0157
2	1,0308
3	1,0451
4	1,0587
5	1,0728

Modules en $\frac{1}{10000}$ de l'unité.

$\text{NH}^+ = 0$, $\text{K} = 289$, $\text{Na} = 238$, $\text{Li} = 78$, $\frac{1}{2} \text{Ba} = 735$, $\frac{1}{2} \text{Sr} = 500$,

(1) WALSON, C. R. **73**, 441 (1871) et **77**, 806 (1873).

(2) BENDER, Wied. Ann. **20**, 560 (1883).

$\frac{1}{2}$ Ca = 280, $\frac{1}{2}$ Mg = 210, $\frac{1}{2}$ Mn = 356, $\frac{1}{2}$ Zn = 410, $\frac{1}{2}$ Cd = 606,
 $\frac{1}{2}$ Pb = 1087, $\frac{1}{2}$ Cu = 434, Ag = 1061.

Cl = 0, Br = 373, I = 733, NO³ = 163, $\frac{1}{2}$ SO⁴ = 206,
 C²H³O³ = - 15.

Ainsi on trouve pour la densité d'une solution de Sr(NO³)² contenant 3 équivalents, c'est-à-dire 1.5 mol. gr. de sel par litre,

$$d = 1,0451 + 0,0003 (500 + 163) = 1,2440 ;$$

la détermination directe de la densité a donné 1,2442. Quelquefois cependant les différences atteignent une valeur beaucoup plus grande.

Electrostriction par les ions libres. — Un fait remarquable, c'est que chez les substances dissociées électrolytiquement les valeurs Δv introduites ci-dessus sont étonnamment petites, car elles restent notablement inférieures au volume moléculaire et même, dans certains cas, elles deviennent négatives (par exemple, pour le carbonate de sodium, le sulfate de magnésium, le sulfate de zinc). On observe aussi en général qu'à mesure que la division en ions devient plus complète, Δv marque une tendance à la diminution, comme cela apparaît d'une façon frappante dans les mesures précises de KOHLRAUSCH et HALLWACHS par la méthode mentionnée p. 348. Les faits observés jusqu'ici se résument le plus simplement en disant que *le dissolvant eau éprouve une forte contraction par la présence des ions libres.*

Il est intéressant de remarquer qu'une telle contraction peut être prévue d'après les charges électriques des ions ; tout liquide électrisé doit en effet diminuer son volume si (comme c'est toujours le cas) sa constante diélectrique augmente par la pression. On est donc amené à expliquer la contraction éprouvée par l'eau qui a dissous des électrolytes comme étant produite par le champ électrostatique des ions ; la théorie de cette électrostriction a été établie et développée par DRUDE et NERNST (1).

Cette électrostriction qui, d'après des principes de physique incontestables, doit nécessairement exister, agirait de façon à contracter le dissolvant ; l'accroissement de pression intérieure qui en résulte n'est pas toutefois une pression s'étendant d'une façon uniforme sur tout le dissolvant ; il est très grand au voisinage immédiat de chaque ion à cause de la chute considérable de

(1) Zeitschr. physik. Chem, 15, 79 (1894).
 IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

potentiel en cet endroit, et il diminue rapidement à quelque distance. Cependant le dissolvant se comporte à divers points de vue comme s'il était soumis à une pression uniforme considérable. On parvient ainsi à une signification physique très simple de ce que nous avons appelé la *pression interne* des solutions (p. 282).

Naturellement il faut bien admettre de prime abord qu'il peut y avoir encore d'autres causes de la pression interne, et l'on trouve, en effet, que même les non-électrolytes présentent aussi des valeurs assez considérables de cette pression. Mais au total, d'après l'examen des matériaux d'observation calculés par TAMMANN, il me semble qu'il n'y a plus aucun doute que, conformément aux explications qui précèdent, les électrolytes se distinguent par une pression interne relativement élevée ; il est possible aussi que la forte pression interne de certains non-électrolytes soit due aux ions hybrides, qui, aussi bien que les autres, doivent produire une électrostriction. Quand TAMMANN, dans sa monographie citée, p. 280, conteste l'action spécifique des ions, il se met un peu en contradiction avec ses propres résultats ; d'ailleurs ses considérations sur l'électrostriction (*l. c.*, p. 88) ne paraissent pas, au point de vue physique, à l'abri de toute objection.

Dans les solutions aqueuses, la contraction qui résulte de la division d'un électrolyte en deux ions univalents est, en règle générale, de 40 à 42 cmc. CARRARA et LÉVI (Gazz. chim. ital. **30**. II. 197, 1900), en prenant comme dissolvants les alcools méthylique et éthylique et l'uréthane, ont aussi observé une diminution du volume moléculaire de l'électrolyte avec l'accroissement de la dissociation ; de même WALDEN (Zeitschr. physik. Chem. **60**, 87, 1907), étudiant les densités des solutions d'un bon électrolyte, l'iodeure de tétréthylammonium, dans les dissolvants les plus divers, a trouvé qu'une dissociation croissante s'accompagnait toujours d'une contraction ; celle-ci était à peu près la même dans tous les cas, et rapportée à la dissociation totale, elle était en moyenne de 43 cmc., peu différente de celle que l'on a trouvée pour les solutions aqueuses.

Pouvoir réfringent des solutions salines. — Les mêmes raisons, qui font que la variation du volume par addition d'un sel à un liquide doit être une propriété additive des ions, nous font prévoir qu'il doit en être de même des variations du pouvoir réfringent ; en effet, *on trouve que le pouvoir réfringent moléculaire des sels en solution aqueuse est une propriété additive*, pourvu que les sels soient totalement, ou au moins en grande partie, décomposés en leurs ions libres ; il peut (mais cela n'est naturellement pas nécessaire) ne pas en être ainsi lorsque la dissociation électrolytique

est faible. Ainsi GLADSTONE (1) avait déjà constaté que les pouvoirs réfringents spécifiques moléculaires des combinaisons semblables du potassium et du sodium présentent une différence passablement constante ; comme Le Blanc (2) l'a montré d'une façon approfondie, cela est encore vrai pour la différence des pouvoirs réfringents spécifiques des acides et de leurs sels de sodium, pourvu que les premiers soient fortement dissociés, mais non lorsque la dissociation est minime, c'est-à-dire que *l'hydrogène combiné et l'hydrogène libéré électrolytiquement ont une réfraction atomique notablement différente*. Jusqu'ici on n'a pas davantage trouvé le moyen de déterminer la réfraction spécifique des ions séparés que la quantité dont ils font varier le volume spécifique de l'eau (voir p. 439).

Il est plus simple mais moins rationnel de calculer avec l'indice de réfraction lui-même qu'avec le pouvoir réfringent. La variation qu'éprouve l'indice de réfraction de l'eau pure par addition d'un sel se compose d'une façon au moins approximativement additive des variations produites par les ions séparés, et l'on peut, au moyen de nombres ou modules convenablement choisis, calculer les indices de réfraction des solutions salines de la même façon que nous avons pu le faire pour leurs poids spécifiques (p. 440). Si l'on désigne par N_μ l'indice de réfraction d'une solution de chlorure de potassium contenant μ équivalents par litre, l'indice de réfraction d'une solution contenant le même nombre d'équivalents d'un autre sel, dont les ions ont les modules a et b , s'exprime par la formule

$$n = N + \mu (a + b).$$

BENDER (3) a déterminé pour la température de 18° et pour les raies indiquées les indices de réfraction des solutions de KCl qui servent de points de départ, ainsi qu'un certain nombre de modules :

μ	H α	D	H β	H γ
1	1,3409	1,3428	1,3472	1,3505
2	1,3498	1,3518	1,3565	1,3600
3	1,3583	1,3603	1,3651	1,3689

(1) GLADSTONE, Phil. Trans. 1868 ; KANNONIKOF, J. pr. Chem. [2], 31, 339 (1885).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 4, 553 (1889).

(3) Wied. Ann. 39, 89 (1890). Voir aussi VALSON, Jahresbericht für Chemie, 1873, p. 135.

Modules en $\frac{1}{10000}$ de l'unité

	H α	D	H β	H γ
K	0	0	0	0
Na	2	2	2	2
$\frac{1}{2}$ Cd	38	—	40	41
Cl	0	0	0	0
Br	37	38	41	43
I	111	114	123	131

Ainsi l'indice de réfraction d'une solution binormale de bromure de sodium est donné pour la raie H α par l'expression (1) :

$$n = 1,3498 + 0,0002(2 + 37) = 1,3576,$$

tandis que par l'expérience on trouve la valeur 1,3578. Souvent la concordance est moins bonne.

Absorption de la lumière et couleur. — La théorie de la dissociation électrolytique exige que *l'absorption d'un électrolyte complètement dissocié se compose additivement de l'absorption de ses constituants positifs et négatifs*, et que, par suite, la couleur d'une solution saline étendue dépende de la couleur des ions libres. Les faits connus témoignent en faveur de cette proposition ; par exemple, pour des concentrations suffisamment faibles, tous les chromates sont jaunes, tous les sels de cuivre sont bleus, et tous les sels formés par l'union d'ions incolores, comme Cl, Br, I, NO 3 , SO 4 , etc., et K, Na, Ba, Ca, NH 4 , etc., ont des solutions aqueuses incolores ; dans ces derniers temps diverses déterminations quantitatives ont confirmé cette loi. OSTWALD (2) a fixé photographiquement les spectres d'absorption d'un certain nombre de sels de l'acide permanganique, de la fluorescéine, de l'éosine, de l'acide rosolique, du violet d'aniline, etc., ce qui en permet l'examen sans avoir d'influences subjectives à redouter. Les figures jointes au mémoire, obtenues directement des négatifs fournis par l'impression lumineuse, donnent les images photographiques, parfaite-

(1) CHÉNEVEAU (Ann. phys. chim. (8), **12**, 145, 289, 1907) a montré récemment que chez les sels, d'accord avec ce que nous avons dit, la différence des indices de réfraction de la solution et de la substance dissoute est indépendante de la dissociation et est une propriété additive des ions.

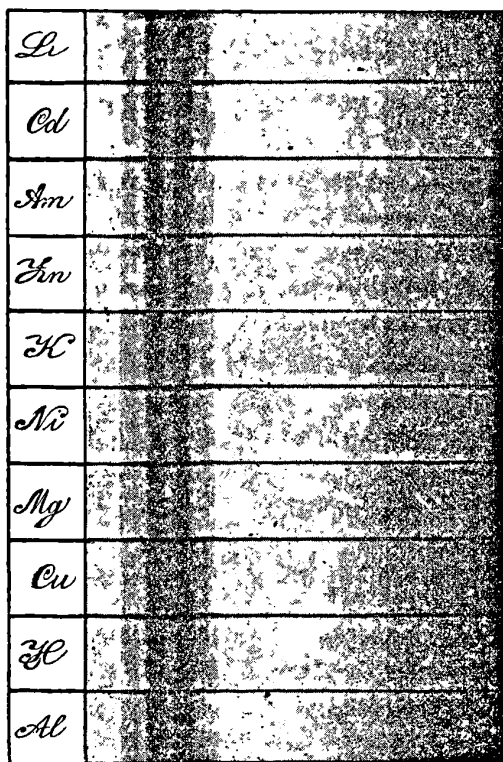
(2) Abh. d. kgl. sächs. Akad. **18**, 281 ; Zeitschr. physik. Chem. **9**, 579 (1885). — Voir aussi *University Phil. Mag.* **57**, 33 (1892).

ment comparables entre elles, des spectres d'un certain nombre de solutions étendues contenant un ion coloré ; elles nous fournissent une confirmation éclatante de cette conséquence nécessaire de la théorie de la dissociation : *les spectres des solutions étendues de différents sels ayant un même ion coloré sont identiques.*

La figure ci-contre nous montre les spectres d'absorption d'une série de sels de l'acide permanganique étu-

Fig. 33.

diés en solutions équivalentes, c'est-à-dire en solutions contenant le même nombre d'ions colorés ; on y voit des bandes absolument identiques dans le jaune et dans le vert. Si l'on se rappelle (p.388) combien fortement peut varier l'absorption de la lumière, même par de légères modifications dans la structure de la molécule, la proposition précédente paraîtrait bien étrange si elle n'était expliquée de la façon la plus simple par la théorie de la dissociation.



On n'a pas encore trouvé de règles générales pour les changements qu'éprouve le spectre par l'union des ions en une molécule électriquement neutre ; la variation, par exemple, est relativement faible lorsqu'on dilue une solution de sulfate de cuivre, et elle est déjà nettement visible à la couleur lorsqu'on ajoute de l'eau à une solution de chlorure cuivrique ; la solution, primitivement verdâtre, prend peu à peu la teinte bleue des ions cuivre ; c'est une expérience simple et d'une signification évidente.

Naturellement le même ion peut, lorsqu'il change de valence électrique, prendre une couleur différente ; ainsi l'ion chrome trivalent est bleu, et l'ion divalent est violet ; de même le spectre se modifie lorsqu'un ion coloré forme un nouvel ion avec d'autres

substances ; par exemple, les ions négatifs des divers acides chromiques possèdent une autre teinte que les ions chrome libres.

Pouvoir rotatoire naturel. — *Les sels qui possèdent un même ion optiquement actif doivent avoir le même pouvoir rotatoire à l'état de dissociation complète dans des solutions équivalentes.* Quelques mesures de LANDOLT (1) fournissent déjà une vérification de cette loi, mais des résultats plus frappants sont donnés par les recherches plus récentes d'OUDEMANS (2), qui est arrivé à cette loi par une voie purement expérimentale et l'a formulée de la façon suivante : Dans des solutions de concentration équivalente les sels des alcaloïdes ont une rotation indépendante de la nature de l'acide qui leur est uni ; de même les sels des acides optiquement actifs ont une rotation indépendante de la nature du métal. Ainsi la rotation moléculaire des sels suivants de l'acide quinique, mesurée sur des solutions environ 1/7 normales, a les valeurs à peu près égales :

$$K = 48,8 ; Na = 48,9 ; Ba = 46,6 ; Sr = 48,7 ; Mg = 47,8.$$

Le *pouvoir rotatoire magnétique* est aussi une propriété additive, comme il résulte des recherches de JAHN (3) et autres. Mentionnons encore que, d'après les recherches de G. WIEDEMANN (4), le *magnétisme atomique* des sels de métaux magnétiques en solution se montre indépendant de la nature de l'acide (voir aussi p. 365) et que les *phénomènes de fluorescence* peuvent aussi bien appartenir aux ions qu'aux molécules électriquement neutres (5).

Mobilité des ions. — OSTWALD, WALDEN et surtout BREDIG (6) ont étudié pour un très grand nombre d'anions et de cations les vitesses de transport des ions déduites des valeurs limites de la conductivité, dans leurs rapports avec leur nature chimique. Les relations obtenues sont en substance les suivantes :

La mobilité des ions *élémentaires* est une fonction nettement *périodique de leur poids atomique* et elle *augmente* avec lui dans chaque série d'éléments analogues, mais faiblement pour les poids atomiques supérieurs à 35.

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 4073 (1873); W. HARTMANN, *ibid.* **21**, 221 (1882).

(2) Beibl. **9**, 633 (1885).

(3) Wied. Ann. **43**, 280 (1891).

(4) Voir l'art. « Magnetismus » dans le dictionnaire de LADENBURG, **7** (1889).

(5) Voir l'étude intéressante de BUCKINGHAM, *Zeitschr. physik. Chem.* **14**, 129 (1894).

(6) *Zeitschr. physik. Chem.* **13**, 242 (1894).

Les ions *composés* ont la même vitesse s'ils sont *isomères* et du même degré de substitution relativement au groupe dissociant : ainsi ont la même vitesse :

Les anions de l'acide o-toluique CH^3 . C^6H^4 . COOH (29,9) et de l'acide α -toluique C^6H^5 . CH^3 . COOH (29,8); de l'acide butyrique CH^3 . CH^2 . CH^2 . COOH (30,7) et de l'acide isobutyrique $(\text{CH}^3)^2\text{CHCOOH}$ (30,9) ;

Les cations de la propylamine $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{NH}^+\text{OH}$ (40,1) et de l'isopropylamine $(\text{CH}^3)^2\text{CHNH}^+\text{OH}$ (40,0) ;
par contre, parce qu'il n'y a pas égalité du degré de substitution, les vitesses sont inégales pour les cations de la propylamine $\text{C}^3\text{H}^7\text{NH}^+\text{OH}$ (40,1) et de la triméthylamine $(\text{CH}^3)^3\text{NHOH}$ (47,0).

Plus le degré de substitution des ions isomères est élevé, plus grande est leur vitesse de transport.

La substitution du même groupe dans divers ions fait varier leur vitesse de transport *dans le même sens* ; la mobilité *diminue* en général *quand le nombre des atomes augmente*, mais d'autant moins que ce nombre est déjà plus grand, de sorte que la vitesse de transport, par la complexité croissante des ions, tend asymptotiquement vers une valeur minimum qui est 20 environ (les ions les plus rapides sont $\overset{+}{\text{H}} = 318$ et $\bar{\text{O}}\text{H} = 174$). Par suite de nombreuses influences constitutives en partie inconnues, il est impossible d'établir des relations numériques.

Systématique des propriétés des ions. — Dans l'étude d'une propriété quelconque des solutions salines il s'agira d'abord de la ramener à une forme additive ; cela est ordinairement très simple pour ce qu'on nomme les propriétés unilatérales (p. 120), c'est-à-dire pour celles auxquelles contribue seulement la substance dissoute, et non le dissolvant. La conductivité, la couleur de matières dissoutes dans un solvant incolore sont, par exemple, des propriétés unilatérales ; mais il n'en est pas ainsi de la densité, du pouvoir réfringent, du frottement intérieur, etc., parce qu'ici le dissolvant contribue pour sa part à la grandeur qu'on veut mesurer. Dans ce cas il faut d'abord chercher à déterminer quelle est l'action qu'exerce le *corps dissous* ; quant à la façon d'opérer, nous en avons donné quelques exemples dans les paragraphes précédents.

Quand on est enfin parvenu à donner à la propriété étudiée une forme additive (dans certaines circonstances par combinaison avec une autre propriété, comme, par exemple, par combinaison du pouvoir réfringent et de la densité), on se trouve en face d'une

nouvelle question, celle de savoir *dans quelle mesure chaque ion particulier contribue à la grandeur de la propriété considérée*. Dans certains cas un seul ion agit, comme chez les sels d'un radical coloré ou optiquement actif combiné avec un radical incolore ou inactif ; alors la question est résolue immédiatement. Dans d'autres cas, la réponse n'a pas encore été trouvée, comme, par exemple, pour l'augmentation de volume qu'éprouve l'eau par la dissolution de sels ; au contraire on a pu faire la part de chaque ion pour le pouvoir conducteur et pour le pouvoir diffusif, en un mot pour les propriétés sur la nature desquelles nous avons des conceptions précises.

Ce n'est que lorsque ces questions préliminaires sont résolues qu'on peut avec sécurité rechercher *comment la propriété en question dépend de la nature des ions*. En général, on peut dire là-dessus que ce sera une propriété *constitutive* plus ou moins prononcée ; nous pouvons donc ici prendre les mêmes points de vue que ceux que nous avons utilisés dans le paragraphe consacré à la systématique des propriétés des molécules électriquement neutres, p. 394.

Outre la composition et la constitution, il y a parfois chez les ions encore un nouveau facteur déterminant la *grandeur de la charge électrique* ; le même ion peut se présenter avec une valence électrique différente. La question, intéressante à divers points de vue, de savoir comment les propriétés physiques sont influencées par une variation de la charge électrique, n'a pas encore été l'objet d'une étude systématique.

Enfin s'il s'agit d'un *électrolyte non complètement dissocié*, on a à rechercher dans quelle mesure les parties électriquement neutres et les parties dissociées contribuent à la propriété en question de la substance dissoute. La réponse se présente d'elle-même si, comme pour le pouvoir conducteur, les parties dissociées sont seules actives. Mais dans tous les cas où l'on parvient à résoudre cette question, on se trouve en possession d'une *méthode de détermination du degré de la dissociation électrolytique*.

Comme résultat le plus important des deux chapitres précédents, nous pouvons formuler ce théorème : *Les ions présentent toutes les propriétés des molécules ordinaires et en plus certaines propriétés nouvelles qu'on peut rapporter à leur charge électrique*.

CHAPITRE IX

LA THÉORIE ATOMIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ

Généralités. — Dans les deux chapitres précédents nous nous sommes occupés des propriétés des ions libres, c'est-à-dire de molécules chargées d'électricité positive ou négative ; dans le Livre III nous verrons de quelle importance est la théorie des ions libres pour l'intelligence de nombreux phénomènes chimiques.

Nous nous trouvons ainsi amenés à pénétrer la nature de l'électricité elle-même, problème qui, bien qu'appartenant au domaine de la physique pure, est pour le chimiste théoricien du plus haut intérêt ; il me semble que c'est ici le moment de l'examiner, d'autant plus que dans ces derniers temps s'est développée une conception franchement chimique de l'électricité.

Il ne sera pas inutile de mettre en garde contre une interprétation manifestement erronée, mais passablement répandue de ce nouveau développement de la théorie de l'électricité, qui se rattache aux noms de MAXWELL et de HERTZ ; l'intelligence de ce qui va suivre en deviendrait difficile et même impossible. On sait en général que la physique moderne s'est beaucoup occupée des oscillations électriques, et sous l'influence des travaux récents s'est répandue l'idée que la théorie fluidique de l'électricité, qui voit en elle un agent matériel, était définitivement éliminée ; on entend même souvent cette assertion, nullement motivée, que l'électricité n'est qu'un « état vibratoire ». Sans doute la théorie électromagnétique de la lumière a fourni la preuve, convaincante sous tous les rapports, que les phénomènes lumineux, que depuis longtemps l'on ramène à des mouvements ondulatoires, ne sont par leur nature que des phénomènes électriques, ou, en d'autres termes, qu'il n'y a aucune différence de principe entre les vibrations lumineuses et les vibrations électriques. Ainsi l'optique est devenue en fait un chapitre spécial de l'électricité, de même que le magnétisme en est un depuis longtemps. Malgré cela, la question de la

nature de l'électricité est restée dans son ensemble ce qu'elle était auparavant.

Un exemple nous fera comprendre la chose. La physique a montré que les impressions sonores se ramènent à des vibrations de l'air, ce qui fait que l'acoustique est un domaine spécial de l'hydrodynamique, celui de la théorie des vibrations des corps gazeux. Si quelqu'un, s'appuyant sur les résultats de l'acoustique, venait à nous dire que l'air n'est qu'un état vibratoire, nous saisirions sans peine le non-fondé de cette assertion ; et cependant on a souvent, dans ces derniers temps, commis vis-à-vis de l'électricité une erreur en tous points semblable. Ce sont des recherches d'ordre purement chimique qui nous ont appris quelque chose de l'air, et le développement de l'acoustique n'y a que peu contribué. De même, selon toute apparence, les recherches qui promettent de nous donner des éclaircissements sur la nature de l'électricité, et peut-être aussi de l'éther lumineux, seront de celles dont les méthodes se rapprocheront des méthodes employées en chimie.

Ion et Electron. — La considération des phénomènes électrolytiques (voir p. 407) nous a montré que les quantités d'électricité libre que peuvent prendre les ions ont une grandeur aussi invariable que les masses des atomes des éléments chimiques. L'interprétation la plus simple de ces faits serait d'attribuer, avec HELMHOLTZ (1), à l'électricité elle-même une structure atomique, ce qui suppose l'existence de *particules élémentaires positives et négatives*.

De même que sans la conception atomistique de la matière la loi des proportions définies et des proportions multiples serait restée inexplicable, ainsi l'existence d'ions, c'est-à-dire d'atomes ou de radicaux qui ne peuvent prendre qu'une quantité déterminée d'électricité libre, ou bien exactement le double ou le triple, etc., de cette quantité, nous serait incompréhensible si nous considérions l'électricité comme continue. Mais si nous attribuons une structure atomique à l'électricité, qui, d'après tout ce que nous en savons, est aussi indestructible que la matière et qui, aussi bien que les éléments chimiques, peut être considérée comme une substance fondamentale, il va de soi que chaque ion ne peut jamais fixer qu'un nombre entier d'atomes élémentaires d'électricité.

Nous aurions en conséquence à admettre deux nouveaux éléments univalents, dont les atomes n'exercent aucune attraction

(1) Die neuere Entwicklung von FARADAYS Ideen über Elektrizität (1884), Vorträge und Reden, 4 Aufl., Bd., II, p. 251 ; Ges. Abh. III, p. 97.

newtonienne appréciable sur ceux des autres éléments, mais agissent entre eux, les atomes de même espèce se repoussant, les atomes d'espèce différente s'attirant (loi de COULOMB) ; comme symboles de ces éléments nous prendrons les signes \oplus et \ominus , et nous désignerons leurs atomes sous le nom d'électrons positifs et négatifs. Les combinaisons de ces deux éléments univalents, nous les voyons dans les ions libres ; alors la loi de FARADAY nous apparaît clairement comme n'étant autre que la loi des proportions définies et des proportions multiples appliquée aux combinaisons des atomes des éléments ordinaires avec les électrons positifs et négatifs.

Par substitution d'un électron positif, par exemple, à la place du chlore dans la molécule d'acide chlorhydrique HCl, il se forme la combinaison $H \oplus (= \overset{+}{H})$; par substitution d'un électron négatif à la place de l'hydrogène, on a la combinaison $Cl \ominus (= \overline{Cl})$; par double substitution d'électrons négatifs à la place de l'hydrogène dans la molécule d'acide sulfurique $H^2 SO^4$, on a la combinaison $SO^4 < \ominus (= \overline{SO^4})$, etc. La formation des ions libres est ainsi soumise au schéma des valences (p. 321). Le dualisme que l'on observe dans la mise en jeu des valences et qui conduit à une division en éléments positifs et négatifs, se retrouve manifestement en ce que certains éléments (comme, par exemple, l'hydrogène fortement positif) s'unissent facilement aux électrons positifs, et d'autres (comme le chlore fortement négatif) s'unissent facilement aux électrons négatifs.

Que les ions, dans le sens de la théorie de la valence, se comportent comme des combinaisons chimiques saturées, c'est ce qui découle de leur façon d'être dans les combinaisons moléculaires ; nous avons vu, en effet, p. 431, que les ions peuvent se substituer aux molécules d'ammoniaque dans les combinaisons platini-ammoniques.

La relation des électrons positifs et négatifs rappelle manifestement celle des isomères optiques (p. 339). La combinaison d'un électron positif et d'un électron négatif ($\oplus \ominus =$ Neutron, molécule électrique neutre dépourvue de masse) a-t-elle une existence réelle ? c'est évidemment une question de haute importance ; nous admettons que les neutrons existent partout comme l'éther lumineux, et nous pouvons ajouter qu'un espace rempli de ces molécules serait sans poids, non conducteur de l'électricité, mais électriquement polarisable, c'est-à-dire devrait posséder des propriétés semblables à celles que la physique attribue à l'éther lumineux.

Electrons libres. — La « Théorie chimique de l'Electricité » que nous venons d'exposer soulève maintenant la question de savoir si les atomes électriques sont isolables ou s'ils ne peuvent exister qu'en combinaison avec les atomes ou les radicaux ordinaires.

Les considérations suivantes (1) rendent probable l'existence au moins temporaire des ions libres. Examinons, par exemple, au point de vue cinétique l'équilibre (voir Livre III, chap. 1).



qui s'établit en solution aqueuse ; nous devons nous figurer qu'un échange continu de l'électron négatif a lieu entre l'atome de brome et celui de chlore, et nous sommes forcés d'admettre que les atomes élémentaires d'électricité peuvent, au moins d'une façon transitoire, exister seuls, sans être liés à la matière ; toutefois on n'a pas encore déterminé la grandeur de la fraction des ions qui sont ainsi mis en liberté, dans le cas précédent et dans les cas semblables.

Mais on a réussi par d'autres voies à isoler au moins les électrons négatifs, c'est-à-dire à les séparer de la matière ordinaire. L'étude des rayons cathodiques découverts par HITTORF a fait voir (WIECHERT, 1897) que ces rayons sont constitués par des électrons négatifs lancés avec une très grande vitesse. Par l'examen des actions que les champs de force électrostatiques et électromagnétiques exercent sur les rayons cathodiques, on a réussi à déterminer avec certitude la vitesse des particules électriques ; d'après les mesures de W. KAUFMANN (2) pour des potentiels de décharge de 3.000 à 14.000 volts, cette vitesse s'élevait de $0,31.10^{10}$ à $0,68.10^{10}$ cm/sec, c'est-à-dire de $1/10$ à environ $1/4$ de la vitesse de la lumière. Comme nous le verrons dans le chapitre XII de ce Livre, les rayons BECQUEREL contiennent aussi des électrons négatifs libres ; leur vitesse est ici environ $2,8. 10^{10}$ cm/sec, à peine un peu inférieure à celle de la lumière (3.10^{10}).

Jusqu'ici on n'a pas encore réussi à démontrer l'existence des électrons positifs libres. Il est probable que l'électron positif a une bien plus grande affinité que l'électron négatif pour les radicaux ou les atomes ordinaires, de sorte que son isolation est beaucoup plus difficile (3). Il ne me semble pas cependant qu'on ait

(1) NERNST, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 1563 (1897).

(2) Voir RIECKE, Lehrbuch der Phys., 2 Aufl., t. II, p. 348 et suiv.

(3) Voir NERNST, Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Göttingen, O. Vandenhoeck et Ruprecht, 1901, p. 25.

des raisons suffisantes de penser que les électrons positifs ne puissent être isolés.

Pour les nombreuses particularités, surtout expérimentales, que présentent les phénomènes appartenant au domaine si remarquablement riche des rayons cathodiques, je renverrai à E. RIECKE, *Lehrb. d. Phys.*, 2 Aufl., t. II, p. 339 et suivantes.

De ce que les électrons négatifs sont projetés par les forces électrostatiques dans les rayons cathodiques, par les forces chimiques dans les rayons BECQUEREL et qu'ils se meuvent avec une vitesse constante (dans le vide), on peut en conclure qu'ils possèdent une certaine inertie, c'est-à-dire une masse. Cette masse peut être calculée d'après la grandeur de la déviation magnétique ou électrique des rayons, et dans les rayons cathodiques on a trouvé qu'elle est environ $1/2000^e$ de la masse de l'atome d'hydrogène. Mais elle augmente sensiblement pour de plus grandes vitesses. Vraisemblablement il ne s'agit pas ici d'une masse dans le sens ordinaire du mot, mais bien d'une sorte d'inertie de nature électromagnétique produite par l'action sur l'éther lumineux de l'électron en mouvement. Voir H.-A. LORENTZ, *Physikal. Zeitschr.* 2, 78 (1900) ; ABRAHAM, *Gött. Nachr.*, fasc. I, 1902 et W. KAUFMANN, *ibid.*, fasc. III, 1903.

Mentionnons enfin que d'après la théorie du phénomène de ZEEMANN (voir RIECKE, *l. c.*, p. 447 et suiv.) donnée par LORENTZ, l'émission de lumière par les vapeurs métalliques incandescentes se ramènerait à des oscillations des électrons négatifs autour de l'atome de métal chargé positivement, et que la masse de l'électron négatif se trouve être ici sensiblement de même grandeur que dans les rayons cathodiques.

Action des électrons sur les gaz. — Les rayons électroniques se manifestent et se caractérisent par leur pouvoir de pénétration, par leur déviation électrique et magnétique, par leurs actions sur la plaque photographique et par les phénomènes de phosphorescence qu'ils provoquent. Toutes ces actions sont particulières aux électrons lancés avec des vitesses énormes ; il serait par conséquent de la plus haute importance d'avoir aussi dans l'action des ions sur les gaz une sorte de réactif des électrons en repos ou animés d'une faible vitesse.

On a, en effet, observé que les électrons dans un gaz forment immédiatement des ions, c'est-à-dire des molécules électrisées ; à la vérité ces ions sont d'une toute autre catégorie que ceux que nous connaissons par la théorie de la dissociation électrolytique. Par opposition aux ions électrolytiques, nous les appellerons « ions gazeux » (*Luftionen*).

Les nombreux phénomènes observés dans ce domaine peuvent être ordonnés et rassemblés dans une vue d'ensemble grâce aux considérations suivantes (1). Lorsque des électrons libres pénètrent

(1) Voir à ce sujet l'exposé détaillé de J. STARK, *Elektrizität in Gasen*, Leipzig - LILLIAD - Université Lille 1

dans une masse gazeuse (p. ex. dans l'air), chaque électron particulier réunit un certain nombre de molécules du gaz et forme ainsi un ion gazeux ; si la vitesse de l'électron qui entre dans la masse gazeuse est très grande, il peut, avant d'arriver à l'état d'ion gazeux, produire un nombre relativement grand d'ions gazeux positifs et négatifs.

Nous pouvons nous représenter le plus simplement la formation d'un ion gazeux comme causée par l'attraction diélectrique de l'électron libre sur les molécules gazeuses, de la même façon que nous avons dû admettre, p. 441, qu'un ion électrolytique s'entoure d'un cortège de molécules d'eau et produit ainsi la contraction du dissolvant. Le complexe ainsi formé se mettra en équilibre thermique avec les autres molécules, c'est-à-dire prendra la force vive correspondant à sa masse et à la température du gaz.

Si l'électron libre possède une grande vitesse propre, il peut, en perdant peu à peu son excès de force vive, diviser un grand nombre de neutrons, c'est-à-dire former de nouveaux électrons positifs et négatifs, dont chacun forme à son tour un ion gazeux, soit immédiatement, soit après avoir, par un excès suffisant de force vive, décomposé d'autres neutrons.

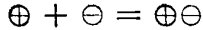
De même que les ions électrolytiques dans le dissolvant, les ions gazeux peuvent donner à un gaz une certaine conductivité. Les rayons cathodiques qui, à travers une lame métallique mince, passent du tube de GEISSLER dans une masse gazeuse, ou les rayons BECQUEREL qui sortent de la préparation radioactive et pénètrent dans l'air peuvent donner au gaz une remarquable conductivité, parce que les électrons négatifs qui y arrivent avec une grande vitesse provoquent la formation d'un grand nombre d'ions gazeux positifs et négatifs.

Mais cette conductivité, à l'opposé de la conductivité électrolytique, n'est ni stable ni durable ; elle se perd en un temps très court, mais mesurable, par la recombinaison progressive des ions gazeux ou, plus exactement, par l'union de l'électron positif contenu dans l'ion positif avec l'électron négatif de l'ion négatif. Ici encore se montre une différence remarquable entre les ions électrolytiques et les ions gazeux ; dans le premier cas l'équilibre s'établit avec une vitesse incommensurable, et dans le second avec une vitesse relativement grande, mais parfaitement mesurable.

La loi de GULDBERG et WAAGE (Livre III, Chap. I), comme l'ont montré de nombreuses mesures, s'applique à la recombinaison des ions gazeux ; η désignent la concentration des ions positifs, et η' celle des ions négatifs, on a :

$$-\frac{d\eta}{dt} = K \eta \eta'$$

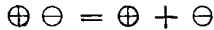
le plus souvent (pas toujours), on peut écrire $\eta = \eta'$. Probablement la combinaison des électrons libres avec les molécules gazeuses fait que la recombinaison des deux sortes d'ions gazeux exige un certain temps, tandis qu'il est à penser que grâce à cette circonstance que le vide (l'éther lumineux) n'a pu jusqu'ici être rendu conducteur, la réaction



se fait avec une énorme rapidité.

Un fait des plus remarquables, c'est que la nature chimique du gaz n'a qu'une influence secondaire sur le degré d'ionisation (1) ; ceci se comprend de soi-même dans le sens de notre méthode d'exposition dans laquelle il s'agit en premier lieu de la division des neutrons et où les molécules gazeuses ont un rôle plus effacé, puisqu'en vertu des forces diélectriques elles s'unissent aux électrons libres. Dans la conception usuelle, selon laquelle les molécules gazeuses dans l'ionisation se diviseraient en ions positifs et électrons négatifs libres, on devrait s'attendre, comme dans la dissociation électrolytique, à une influence prépondérante de la nature chimique du gaz.

Autres modes de formation des ions gazeux (2). — Les gaz peuvent être rendus conducteurs d'autre façon que par les rayons d'électrons négatifs. Il est probable que la réaction



a toujours lieu lorsqu'on produit une chute de potentiel suffisante (par exemple, par des pointes électrisées) en présence de molécules gazeuses, qui vont s'unir aux électrons libres et pourront retarder la recombinaison de ceux-ci ; quoi qu'il en soit, les gaz sont rendus temporairement conducteurs par les décharges des pointes.

Les rayons ROENTGEN ionisent aussi les gaz très fortement ; on

(1) Voir STARK, *l. c.* p. 74 et suiv. Par opposition, avec la dissociation électrolytique stable des dissolutions, des sels fondus et aussi des gaz (p. —), nous désignerons sous le nom d'« ionisation » la conductivité temporaire donnée aux gaz par les ions gazeux.

(2) Nous devons nos connaissances sur les ions gazeux en première ligne aux ingénieuses recherches de J.-J. THOMSON et de ses élèves (RUTHERFORD, ZELETY, MAC CLELLAND, TOWNSEND, etc.). Cambridge, 1897 à 1900.

pourrait penser qu'ici encore la division en électrons libres est provoquée par des différences de potentiel qui seraient produites par les ondes éthérées pulsantes qui semblent constituer l'essence des rayons RÖENTGEN.

On ne sait pas encore avec certitude si les ions que contiennent les gaz des flammes résultent d'une formation spontanée d'ions gazeux par une forte élévation de température ; en tout cas il est à remarquer qu'il existe chez les gaz à haute température une conductivité stable (dépendant dans la plus large mesure de la nature chimique des gaz considérés), qu'on peut rapporter à la dissociation électrique ordinaire (p. 435).

Mobilité des ions gazeux. — Même dans les ionisations gazeuses les plus fortes qu'on ait atteintes jusqu'ici, le nombre des ions produits est toujours très faible en comparaison de celui de la totalité des molécules du gaz, un ion pour plus qu'un trillion de molécules (1). Il en résulte que les ions gazeux, comme un électrolyte en solution très diluée, doivent posséder une mobilité indépendante de leur concentration.

La conductivité K d'un gaz ionisé devient ainsi

$$K = k\eta + k'\eta',$$

η et η' étant les concentrations, k et k' , les mobilités des ions gazeux positifs et négatifs.

Les valeurs de k et k' ont pu être déterminées par des procédés très variés ; sans entrer ici dans les particularités expérimentales, nous nous contenterons de citer les nombres les plus dignes de confiance, obtenus par ZELENY (2) :

	k	k'	$\frac{k'}{k}$	Temp.
Air sec.	1,36	1,87	1,37	13,5
« humide	1,37	1,51	1,10	14
Oxygène sec	1,36	1,80	1,32	17
» humide.	1,29	1,52	1,18	16
Ac carbonique sec	0,76	0,81	1,07	17,5
» humide	0,82	0,75	0,92	17
Hydrogène sec	6,70	7,95	1,19	20
» humide	5,30	5,60	1,05	20

Les nombres expriment en centimètres par seconde les vitesses que prennent les ions gazeux pour une chute potentiel de 1 volt par centimètre.

(1) LANGEVIN, *l. c.*, p. 322.

(2) Phil. Trans. **195**, 193 (1901).

Dans la comparaison de la mobilité des ions gazeux positifs dans l'air sec, par exemple, avec celle des ions hydrogène (p. 424), nous voyons que les premiers, pour la même chute de potentiel, se meuvent environ 400 fois plus vite que les seconds ; il est évident, en effet, que le frottement des ions dans l'eau doit être beaucoup plus grand que dans l'air ; dans l'hydrogène les ions gazeux positifs ont même une vitesse qui est environ 2.000 fois plus grande que celle des ions hydrogène dans l'eau.

Malgré cette vitesse relativement grande, les conductivités obtenues par l'ionisation des gaz demeurent toujours très petites ; parce que la proportion des ions gazeux, comme nous l'avons déjà dit, n'est environ que 10^{-12} de celle du gaz ; et comme ce dernier, à la pression atmosphérique, contient à peu près $1/22$ de mol par litre, on voit que la concentration n'est au plus que $0,45 \cdot 10^{-13}$ de la concentration normale. Même dans l'hydrogène, où, comme nous l'avons vu, la mobilité est environ 2.000 fois plus grande que celle de l'ion hydrogène, nous n'obtenons que des conductivités dont l'ordre de grandeur est au plus celui d'une solution acide dont la concentration est 10^{-10} de la valeur normale. En conséquence les conductivités des gaz ionisés doivent, en règle générale, pouvoir être déterminées par des mesures électrométriques ; mais même les petites quantités d'électricité que prennent les électromètres pour se charger produisent souvent des variations notables de la concentration des ions gazeux. Ces circonstances font que les méthodes pour la recherche de la conductivité des gaz ionisés sont essentiellement différentes de celles qui servent à déterminer la conductivité électrolytique ; mais nous ne pouvons ici pénétrer plus profondément la question.

Les valeurs données ci-dessus pour les mobilités sont relatives aux gaz à la pression atmosphérique ; dans le sens des considérations cinétiques de la p. 232, la mobilité d'un ion doit être inversement proportionnelle au nombre des chocs avec les molécules, en d'autres termes, doit, pour un même gaz, varier en raison inverse de la pression.

Les mesures confirment parfaitement cette déduction jusqu'à des pressions de 0,1 à 0,2 atmosphères ; mais pour les pressions plus faibles, la mobilité croit beaucoup plus vite qu'en raison inverse de la pression, et cela est surtout marqué pour les ions négatifs (1).

Ce résultat peut naturellement s'interpréter parce qu'aux faibles

(1) Voir LANGEVIN, *l. c.*, p. 514.

pressions le nombre des molécules gazeuses qui enveloppent l'électron diminue, et que, pour cette raison, l'ion gazeux devient plus mobile. Cette circonstance, que la diminution en question est beaucoup plus nette chez les ions négatifs que chez les positifs, confirme cette déduction, tirée aussi d'autres raisons (p. 452), que l'électron positif s'unit plus fortement à la matière ordinaire que le négatif, de même que de la mobilité des ions négatifs, presque toujours notablement plus grande que celle des ions positifs (voir les valeurs du rapport $\frac{k'}{k}$ dans le tableau de la page), on peut conclure que le nombre des molécules gazeuses liées à l'électron positif est beaucoup plus grand que pour l'électron négatif.

La grande influence qu'exerce la vapeur d'eau sur la mobilité (et aussi, comme le montre le tableau du paragraphe suivant, sur la vitesse de diffusion) s'explique d'une façon évidente parce que les molécules d'eau (probablement à cause de leur grande constante diélectrique) se fixent en plus grand nombre sur les électrons (voir le paragr. suivant).

Diffusion des ions gazeux. — La théorie de la diffusion des électrolytes en solution diluée donnée par l'auteur est évidemment applicable sans aucun changement à la diffusion des ions gazeux. Donc, d'après l'équation (1) de la p. 423, le coefficient de diffusion est

$$D = \frac{2 U V}{U + V} R T ; \quad (1)$$

si dans cette expression nous mettons les unités absolues au lieu des volts,

$$U = k \cdot 10^{-8}, \quad V = k' \cdot 10^{-8}.$$

Pour la constante des gaz nous avons trouvé avec les ions univalents l'éq. (6) p. 423.

$$R T = 2,351 \frac{T}{273} \cdot 10^6;$$

comme un équivalent d'un ion de valence n possède la n^{e} partie de la pression osmotique, on a pour les ions de valence n

$$R T = \frac{2,351}{n} \frac{T}{273} \cdot 10^6$$

d'où, finalement

$$D = \frac{2 k k'}{k + k'} \frac{0,02351}{n} \frac{T}{273} \quad (2)$$

Les valeurs suivantes des coefficients de diffusion à 15° (cm², sec⁻¹) ont été mesurés et calculés par TOWNSEND (1) :

	observé	calculé
Air sec.	D = 0,0347	0,0391
» humide	» = 0,0335	0,0356
Oxygène sec	» = 0,0323	0,0384
» humide	» = 0,0323	0,0386
Ac. carbonique sec	» = 0,0245	0,0194
» humide	» = 0,025	0,0194
Hydrogène sec	» = 0,156	0,1805
» humide	» = 0,135	0,1345

D'après ce que nous avons vu p. 234, le coefficient de diffusion de CO² vis-à-vis de NO² est 0,089, et comme il s'agit ici de deux gaz qui ont presque le même libre parcours et le même poids moléculaire, ce coefficient doit être de même grandeur que celui des molécules d'acide carbonique dans l'acide carbonique. Mais nous avons vu p. 427, qu'un ion électrolytique a sensiblement la même mobilité qu'une molécule ordinaire, et nous pouvons prévoir que la mobilité, et par suite la vitesse de diffusion des ions gazeux, doit être la même que celle des molécules ordinaires qui auraient la même grandeur. Nous trouvons de plus que chez l'acide carbonique — et les autres gaz étudiés se comportent de même — les ions gazeux se déplacent avec une vitesse qui n'est que le tiers de celle des molécules d'acide carbonique (0,0245 contre 0,082) ; ainsi est rendue extrêmement probable l'idée que dans les ions gazeux un certain nombre de molécules se groupent autour de l'électron ; LANGEVIN (*l. c.* p. 332) estime ce nombre à 7 environ.

Si l'on effectue pour les ions gazeux un calcul analogue à celui de la p. 425, on trouve entre les coefficients de diffusion observés et ceux qu'on calcule d'après l'équation (2) une concordance relativement excellente, pourvu qu'on fasse

$$n = 1 ;$$

il est ainsi démontré que les ions gazeux sont électriquement univalents, c'est-à-dire ne contiennent qu'un seul électron (positif ou négatif).

Nous avons vu p. 421, que dans la diffusion d'un électrolyte il doit se former des différences de potentiel si les mobilités des ions positifs et des ions négatifs

(1) Physikalische Zeitschr. 1. 313 (1900) ; plus détaillé dans Phil. Trans. 193, 429 (1899).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sont différentes. Un phénomène correspondant chez les ions gazeux a été démontré par ZELENY (Phil. Mag. **46**, 134, 1898), par ce fait qu'un conducteur métallique plongé dans un gaz ionisé se charge négativement, parce que les ions gazeux négatifs sont plus mobiles et se diffusent plus rapidement que les ions positifs.

Condensation par les ions gazeux. — Si de l'air saturé de vapeur d'eau se détend, il se refroidit et devient sursaturé, de sorte que s'il renferme des poussières l'eau se sépare sous forme de brouillard ; en l'absence de poussière, l'air demeure sursaturé. Cependant pour une sursaturation assez forte les ions gazeux peuvent servir de noyaux de condensation, et il y a là pour eux un nouvel et important réactif.

J.-J. THOMSON (1) à qui, outre ses belles recherches et celles de ses élèves, nous devons l'explication de ces relations, a constaté que pour une expansion supérieure à 1,33 les ions gazeux positifs ou négatifs peuvent agir comme noyaux de condensation des gouttelettes de brouillard ; si l'expansion est comprise entre 1,29 et 1,33, tous les ions négatifs, mais seulement une partie des ions positifs, agissent comme centre de condensation ; pour une expansion de 1,27 à 1,29, les ions négatifs seuls provoquent la condensation, tandis qu'au dessous de 1,27 ni les ions positifs, ni les ions négatifs n'exercent plus d'action.

L'effet que nous venons de décrire des ions gazeux, de même que la réunion des molécules gazeuses par les électrons, doit vraisemblablement provenir des forces diélectriques ; dans le dernier chapitre de ce livre nous reviendrons sur ces phénomènes qui sont devenus de la plus haute importance pour l'atomistique. Un fait très remarquable, c'est que l'action condensante est beaucoup plus grande chez les ions négatifs que chez les ions positifs.

Éléments positifs et négatifs. — Nous pouvons, sur la base de la théorie électronique, nous faire une image intelligible de la relation des conceptions unitaire et dualistique. Les divers éléments (et aussi les radicaux) possèdent une affinité chimique différente pour les électrons positifs ou négatifs ; les éléments qui ont une affinité prononcée pour l'électron positif forment le groupe positif des éléments ; de même les éléments négatifs possèdent une affinité pour l'électron négatif. En outre les divers éléments ont entre eux une affinité chimique qui n'a pas un caractère polaire. En conséquence deux atomes d'un élément peuvent contracter une combinaison chimique stable sans que les électrons jouent aucun rôle, témoin les molécules d'oxygène et d'hydrogène formées de deux atomes solidement unis. La même chose est vraie de beau-

(1) Phil. Mag. [5], **46**, 528 (1898), [6], **5**, 364 (1903).

coup de combinaisons de métalloïdes entre eux, comme le chlorure d'iode, le sulfure de phosphore, etc. De même les métaux peuvent former entre eux de nombreuses combinaisons, où nous n'avons aucun motif de supposer la participation des électrons. Le carbone, en particulier, qui est intermédiaire entre les éléments nettement positifs et les éléments nettement négatifs, peut réagir avec les corps de ces deux catégories, et comme les électrons ne paraissent ici jouer aucun rôle, on comprend la possibilité d'une conception purement unitaire des combinaisons du carbone.

Mais dès qu'un élément positif et un élément négatif réagissent l'un avec l'autre il y a division des ions, c'est-à-dire que le processus chimique s'accompagne de l'addition ou de la séparation d'une molécule électriquement neutre et dépourvue de masse ; il est remarquable que ces phénomènes entraînent une modification plus profonde des propriétés que ceux où les électrons ne paraissent prendre aucune part ; car, tandis que les combinaisons des métaux entre eux conservent un caractère nettement métallique et que celles des métalloïdes ont aussi des propriétés qui rappellent celles des composants, il est manifeste que lorsqu'un métal réagit sur un métalloïde il se forme quelque chose de nouveau et de particulier. Une substance telle que chlorure de sodium présente les plus grandes différences avec ses composants, parce que des forces chimiques particulièrement puissantes agissent dans la formation de ce corps.

Naturellement il n'est pas impossible que, même dans les réactions qui ne présentent aucun caractère de polarité, des forces électriques puissent intervenir au second plan, puisqu'on espère toujours pouvoir ramener l'attraction newtonienne, comme on a pu le faire pour l'optique, à des phénomènes électriques. Ceci est l'affaire de l'avenir ; pour le moment on fera bien de distinguer les forces de nature polaire des forces de nature unitaire.

Le schéma développé ici laisse prévoir la possibilité qu'un élément ou un radical réagisse avec un électron positif ou négatif, sans qu'en même temps un autre élément de polarité contraire s'empare de l'électron devenu libre. S'il en est ainsi, l'électron libre, par analogie avec ce qui se passe dans les phénomènes chimiques ordinaires, sera mis en liberté avec une certaine tension de dissociation qui se manifestera par la force vive de l'électron en mouvement ; peut-être les rayons BECQUEREL doivent-ils, au moins en partie, leur origine à un tel phénomène chimique (voir Chap. XI).

En tout cas on ne peut, au point de vue purement chimique, apprécier trop hautement les recherches récentes sur la théorie électronique.

CHAPITRE X

L'ÉTAT MÉTALLIQUE

Généralités. — La matière se présente à nous sous une forme toute spéciale dans l'état métallique, qui, bien que les degrés intermédiaires ne manquent pas, se distingue d'une façon tranchée de l'état non métallique.

Que les substances métalliques constituent effectivement un groupe bien net, c'est ce qui résulte, en premier lieu, de la faculté qu'ils possèdent de s'unir entre eux fréquemment et facilement pour former (par pénétration moléculaire réciproque) des mélanges homogènes, ce qu'ils ne font pas avec les substances non métalliques ; pour aucun métal nous ne connaissons pas de dissolvant non métallique capable de dissoudre un métal sans exercer sur lui une action chimique manifeste et dont on puisse le retirer par simple cristallisation, et de même nous ne connaissons pas de mélanges isomorphes qui soient composés d'une substance métallique et d'une substance non métallique (1). Un exemple caractéristique nous est fourni par le sélénium, dont la modification métalloïdique est soluble dans le sulfure de carbone, tandis que la forme métallique y est insoluble.

Un second critérium, de beaucoup le plus important, de l'état métallique, c'est la faculté de conduire « métalliquement » le courant électrique, c'est-à-dire, contrairement à la conduction électrolytique, sans transport de matière ; les conducteurs métalliques et électrolytiques se comportent de façon si différente qu'on les distingue en conducteurs de première classe et de seconde classe.

(1) Seul ce fait que l'hydrogène et quelques autres gaz, pour lesquels nous connaissons beaucoup de dissolvants non métalliques, sont aussi occlus par divers métaux, pourrait paraître une exception, mais l'occlusion par les métaux n'est peut-être qu'un simple phénomène d'adsorption (p. 142).

L'opacité des métaux est en rapport très étroit avec leur conductivité électrique ; nous ne connaissons aucune substance non métallique qui exige, pour devenir transparente, d'être réduite en couche aussi mince qu'il le faut pour les métaux. Dans le sens de la théorie électromagnétique de la lumière l'opacité optique de l'état métallique se ramène, en effet, à ce que, contrairement à la conductivité électrolytique, où l'électricité elle-même ne se déplace qu'avec la matière, et où elle possède, par conséquent, une inertie sensible, les métaux se comportent comme de bons conducteurs aussi bien pour les vibrations électriques rapides que pour les vibrations lumineuses.

Il est à remarquer qu'en règle générale la conductivité métallique est, aux températures ordinaires, d'un ordre de grandeur beaucoup plus élevé que celle des électrolytes les plus conducteurs que nous connaissions, et, d'après de nombreuses observations récentes, il semble même qu'au voisinage du zéro absolu, où la conduction électrolytique devient insensible, la conduction métallique prenne des valeurs énormes, tandis qu'aux températures très élevées, où certains électrolytes prennent au contraire une conductivité tout à fait distinguée, elle paraît s'évanouir de plus en plus.

A la limite de l'état métallique et de l'état non métallique se placent quelques substances peu conductrices, comme le carbone, le silicium, le tellure et les éléments analogues (1). Dans les combinaisons chimiques proprement dites la conductivité métallique n'apparaît que rarement, et elle est toujours peu marquée (2).

A l'état gazeux les caractères métalliques disparaissent ; d'une part, les vapeurs des métaux peuvent se mélanger à tous les autres gaz et, d'autre part, elles ne présentent aucune trace de conductivité métallique.

Solutions métalliques (3). — La manière d'être physique des mélanges métalliques liquides est tout à fait analogue à celle des mélanges de substances non métalliques. Nous connaissons des métaux fondus, comme, par exemple, le plomb et l'étain, qui se

(1) Voir p. 206 la classification des éléments.

(2) Voir F. STREINTZ, *Leitvermögen gepresster Pulver*. Stuttgart, 1903, chez F. Encke.

(3) Voir à ce sujet les art. « Chemische Natur der Metallegierungen » de F. FÖRSTER, *Naturw. Rundschau* 9, n°s 36-41 (1892), et *Konstitution einiger Legierungen* de G. BODLÄNDER, *Berg. und Hüttenmännische Zeitung*, 1897, n°s 34 et 39.

mélangent en toutes proportions et sous ce rapport se comportent absolument comme l'eau et l'alcool ; d'autres, comme le plomb et le zinc, forment deux couches séparées qui ne se dissolvent mutuellement que peu, et sous ce rapport ressemblent à l'éther et à l'eau.

Lors de la solidification partielle d'un mélange liquide, en règle générale l'un des composants se sépare à l'état pur, et l'on peut aussi par la distillation fractionnée pousser assez loin la séparation des métaux les uns des autres. La théorie thermodynamique des mélanges métalliques peut être développée de la même façon que pour les substances non métalliques, et en particulier la détermination des poids moléculaires en solutions étendues s'étend sans modification aux solutions métalliques. On en a obtenu ce résultat important, que les métaux en solution étendue sont le plus souvent *monoatomiques*, ce que la détermination des densités de vapeur avait déjà indiqué pour les vapeurs de mercure et de cadmium ; naturellement cela n'exclut pas que les métaux en dissolution ne puissent former avec le dissolvant des combinaisons, qui, toutefois, ne contiennent qu'un atome du métal dissous.

Les solutions métalliques ont été étudiées au point de vue de la détermination des poids moléculaires par les méthodes de RAOULT-VAN'T HOFF, par RAMSAY (*Zeitschr., physik. Chem.*, **3**, 359, 1889), par TAMMANN (*ibid.*, **3**, 441, 1889), et dans ces derniers temps principalement par HEYCOCK et NEVILLE (*Journ. of Chem. Soc.*, depuis 1888). Nous allons indiquer les résultats les plus importants de ces chercheurs, en nous servant du travail de BODLÉNDER, cité dans la note qui précède. Ils ont trouvé (*Chem. Zentralblatt*, 1889, t. I, p. 666) que l'étain se sépare à l'état pur de ses alliages avec le sodium, l'aluminium, l'indium, le cuivre, le zinc, l'argent, le cadmium, l'or, le mercure, le thallium, le plomb et le bismuth, et que le poids moléculaire de la plupart de ces métaux dans la fonte métallique est le même que le poids atomique, que la molécule est donc formée d'un seul atome, comme la molécule de la vapeur de mercure. L'aluminium et l'indium ont dans l'étain des molécules diatomiques. L'antimoine seul élève le point de fusion de l'étain. Le sodium (*Chem. Zentralblatt*, 1869, t. II, p. 1043) se sépare à l'état pur des alliages liquides qui contiennent de l'or, du thallium, du mercure et du plomb, et ces métaux sont dissous dans le sodium à l'état d'atomes simples. Le cadmium, le potassium, le lithium et le zinc abaissent le point de fusion du sodium moins que ne le feraient un même nombre d'atomes des métaux précédents ; ils forment donc probablement des atomes doubles parmi les atomes simples. Le bismuth (*Chem. Zentralblatt*, 1891, t. I, p. 129) se sépare aussi à l'état de pureté de ses alliages avec la plupart des métaux, et les métaux suivants forment dans le bismuth fondu des molécules monoatomiques : plomb, thallium, mercure, étain, palladium, platine, or, cadmium, sodium et argent. Le zinc, le cuivre et l'arsenic forment des molécules plus grandes, diatomiques ou triatomiques ; l'antimoine élève le point de fusion du bismuth et il se sépare mélangé ou combiné à lui de l'alliage fondu. Le cadmium forme des combinai-

sons avec l'argent, qui élève le point de fusion. De tous les autres alliages le cadmium se sépare à l'état pur. Dans ces alliages, les molécules d'antimoine, de platine, de bismuth, d'étain, de sodium, de plomb et de thallium, ne sont formées que d'un seul atome ; le cuivre, le mercure, le zinc, le palladium, le potassium, l'or et l'arsenic forment des molécules polyatomiques dans le cadmium fondu. Le plomb paraît toujours se séparer à l'état pur de ses alliages en fusion. Tandis que l'or, le palladium, l'argent, le platine et le cuivre forment principalement des molécules monoatomiques dans le plomb fondu ; les autres métaux forment dans ce dissolvant des molécules plus grandes ; en particulier l'antimoine, le cadmium, le mercure et le bismuth existent sous forme d'atomes doubles dans le plomb fondu. Si l'on dissout en même temps de l'or et du cadmium dans l'étain, il se forme (Chem. Zentralblatt, 1892, t. I, p. 153) dans la solution une combinaison $AuCd$, qui, pour une concentration suffisante, se dépose à l'état cristallisé. Ce même composé, d'après des recherches plus récentes (Chem. Zentralblatt, 1894, t. I, p. 410) se forme encore quand on dissout de l'or et du cadmium dans le thallium, le bismuth ou le plomb. En solution dans l'étain, le plomb ou le thallium, le cadmium forme avec l'argent la combinaison Ag^2Cd , tandis que dans le bismuth fondu il forme Ag^2Cd . L'or s'unit à l'aluminium lorsqu'on dissout les deux métaux dans l'étain, en donnant une combinaison cristalline Al^2Au insoluble dans l'étain. On peut par addition d'aluminium à de l'étain contenant de l'or précipiter ce dernier métal sous forme de Al^2Au , de sorte qu'il ne reste que de l'étain pur. Du thallium se sépare à l'état pur d'une solution d'or, d'argent ou de platine dans le thallium (Chem. Zentralblatt, 1894, t. I, p. 266) ; les métaux dissous, or, argent ou platine forment dans le thallium des molécules monoatomiques. L'étain, le bismuth, le thallium, le plomb, l'antimoine, le magnésium sont monoatomiques dans le zinc, et par solidification toutes ces solutions séparent d'abord du zinc pur (Jour. Chem. Soc., 71, 383, 1897). — Dans ces derniers temps, TAMMANN et ses élèves ont découvert un grand nombre de combinaisons métalliques ; voir pour cela Zeitschr. anorg. Chem., depuis 1904, et surtout le résumé général, Zeitschr. f. Elektrochemie, 14, 789 (1908).

Il était à prévoir que les métaux en solution, tout comme les substances dissoutes ordinaires, doivent présenter le phénomène de l'*hydrodiffusion*, puisqu'ils obéissent aux lois de la pression osmotique. Il est même remarquable, comme G. MEYER l'a démontré (1), que les constantes de diffusion, et par suite les résistances de frottement qu'éprouvent les métaux dissous dans le mercure, sont du même ordre de grandeur que celles des substances salines dans l'eau. — SPRING (2) a montré par une série d'expériences intéressantes que des fragments métalliques comprimés ensemble sous une forte pression se soudent peu à peu, et il a prouvé aussi que les métaux solides sont capables de se diffuser les uns dans les autres (voir p. 186).

(1) Wied. Ann. 61. 225 (1897).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 15. 65 (1894).

Alliages métalliques. — Après la solidification complète d'un alliage fondu de divers métaux on peut, suivant les circonstances, retrouver les composants, soit à l'état de mélange intime mais simplement mécanique, soit à l'état pur, soit à l'état de combinaison, ou encore à l'état de mélange homogène sous forme de cristaux mixtes. Il est souvent difficile dans un cas donné de déterminer la nature d'un alliage métallique, et l'opacité des métaux augmente encore la difficulté ; cependant l'observation microscopique en lumière réfléchie de surfaces polies ou attaquées par des réactifs choisis, et aussi l'épreuve photographique, peuvent nous renseigner sur la constitution de l'alliage examiné ; mais c'est par l'observation de la marche du refroidissement du mélange qui se solidifie que l'on pourra résoudre la question le plus sûrement (voir livre IV, Chap. II, paragr. « Analyse thermique »).

Conductivité électrique des alliages. — La conductivité électrique des alliages a une allure très caractéristique. S'il ne s'agit que d'un mélange mécanique grossier des composants, la conductivité est une propriété additive, que l'on calcule d'après les volumes 0/0 des composants. Si l'on a un mélange isomorphe, la conductivité est déjà fortement diminuée par des additions de l'un ou de l'autre des composants, et par conséquent les conductivités sont beaucoup moindres que celles qu'on calculerait par la méthode des mélanges. Enfin les combinaisons des métaux possèdent à l'état pur une conductivité relativement considérable et se comportent comme des métaux purs vis-à-vis de l'addition de substances étrangères.

Les phénomènes variés qu'on observe dans ce domaine s'expliquent facilement par ces propositions simples que l'on doit à LE CHATELIER (1). LIEBENOW (2) en a donné une interprétation théorique d'une grande clarté et d'une forte probabilité intrinsèque.

Suivant cette théorie, la conductivité d'un alliage est diminuée par l'apparition de forces électromotrices inverses, qui sont de nature thermoélectrique, dans tous les cas où l'alliage est formé d'un mélange de molécules d'espèces différentes. Cette proposi-

(1) LE CHATELIER, Revue générale des Sciences **6** (1895), 531 ; Contribution à l'étude des alliages ; Paris, 1901, p. 446.

(2) Zeitschr. f. Elektrochemie, 1897, t. IV, p. 201. — A paru séparément : « Der elektrische Widerstand der Metalle », chez Knapp, Halle 1898. — Du reste Lord RAYLEIGH avait déjà fait remarquer occasionnellement, en 1896 (The Electrician **37**, 277), qu'il doit se produire dans les alliages des forces contre-électromotrices thermoélectriques.

tion simple semble, en effet, expliquer toute la façon de se comporter des alliages.

Imaginons, pour plus de simplicité, que l'alliage soit formé de minces lamelles des deux métaux superposées et alternées ; aux surfaces de contact se produira l'effet *Peltier* (échauffement ou refroidissement des surfaces de contact), c'est-à-dire que les surfaces de contact seront alternativement échauffées et refroidies et que le conducteur deviendra une pile thermoélectrique dont la force électromotrice s'opposera au courant ; comme cette force contre-électromotrice est proportionnelle à l'intensité du courant, l'effet résultant est simplement le même que celui d'une augmentation de la résistance. Ce même effet doit encore se produire si les deux métaux ne sont plus en lamelles distinctes, comme nous l'avons supposé, mais bien, ce qui est conforme à la réalité, sous forme de très petites particules juxtaposées.

On obtient ainsi pour la résistance spécifique d'un alliage métallique la formule

$$C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t),$$

dans laquelle A_0 désigne la résistance vraie à 0° , B_0 la résistance (apparente) produite par les effets thermoélectriques, ou, ce qui est physiquement la même chose, la force électromotrice inverse proportionnelle à l'intensité du courant ; C_0 est la résistance directement observée ; α , β , γ sont des coefficients de température.

On trouve pour le coefficient de température de la plupart des métaux purs la valeur 0,004 (assez voisin du coefficient de dilatation des gaz) ; en d'autres termes la résistance de la plupart des métaux purs croît à peu près proportionnellement à la température absolue, ce qu'avait déjà observé CLAUSIUS (1858). Quant aux forces thermoélectriques inverses, nous pouvons dès maintenant admettre qu'en général elles varient peu avec la température ; les résultats de l'observation justifient cette supposition, de sorte qu'en première approximation on peut poser $\beta = 0$.

Des considérations précédentes on peut déduire une série de conclusions intéressantes :

1. En général (si B_0 a une valeur considérable) la résistance spécifique d'un alliage est beaucoup plus grande que celle des composants ; le coefficient de température est, au contraire, notablement plus petit que celui des métaux purs.
2. Pour un mélange mécanique des métaux B_0 est petit, et ici la résistance spécifique peut être calculée d'après celle des composants ; le coefficient de température de tels alliages est aussi grand que celui des métaux purs.
3. Si par leur mélange les métaux forment une combinaison et si les quantités des composants sont prises dans le rapport correspondant à cette combinaison, B_0 doit disparaître, et le coefficient de température devenir égal à celui des métaux purs ; un excès de chacun des composants (dans un mélange moléculaire) fait donc que B_0 prend une valeur sensible, en même temps que diminue le coefficient de température.

Les conclusions précédentes sont vérifiées par l'expérience d'une façon surprenante, ainsi que l'a montré LIEBENOW par l'examen des matériaux d'observation encore un peu incomplets dont il disposait ; les mesures plus récentes concordent en tous points avec les considérations de LIEBENOW ; il a seulement

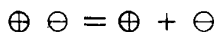
été établi qu'une petite valeur pour B_0 ne résulte pas de l'indifférence thermo-électrique, comme le croyait LIEBENOW, mais plutôt de ce que les métaux sont en mélanges mécaniques grossiers et non moléculaires.

Du reste, au lieu de s'arrêter à la thermo-électricité ordinaire des métaux, il vaut mieux, à la lumière de la théorie électronique, considérer que lorsqu'un électron passe de la sphère d'action d'une molécule à celle d'une autre molécule, il éprouve une accélération à l'entrée et un ralentissement à la sortie. Cette conception est d'ailleurs identique au fond avec celle de LIEBENOW et conduit, à ce qu'il me semble, aux mêmes conclusions.

On peut donc d'après la conductivité électrique et souvent plus simplement encore, comme l'a aussi montré LIEBENOW, d'après la valeur du coefficient de température dans certaines conditions, démontrer l'existence de combinaisons définies des métaux ; si, en effet, la combinaison en question forme avec les deux composants des cristaux mixtes, la conductivité, de même que le coefficient de température, présente pour le rapport quantitatif correspondant à la combinaison un maximum très nettement marqué (en forme d'angle aigu sur la courbe). Pour plus de détails, voir, par exemple, E. RUEB, Métallographie, Hambourg, 1907, chez L. Voss.

Sur la théorie de la conduction métallique. — D'après ce qui précède il n'est pas douteux que la meilleure voie pour arriver à la connaissance de l'état métallique, c'est l'étude de la conductivité des métaux, de même que la théorie de la conduction électrolytique nous a fait connaître la constitution moléculaire spéciale des électrolytes.

Pour le moment, dans ce domaine, nous n'en sommes encore qu'aux débuts. L'hypothèse qui se présente d'abord, c'est qu'il existe dans les métaux des particules électriques qui se déplacent par le courant, mais qui, contrairement aux ions, sont dépourvues de masse. La conductivité considérable de beaucoup de métaux fait supposer que le nombre de telles particules est très grand, et cette idée est confirmée par ce fait qu'à l'état métallique la matière possède une grande densité, c'est-à-dire qu'une forte *electrostriction* (p. 441) est produite par ces particules électriques. L'existence d'atomes électriques dénués de masse nous a déjà semblé probable par les considérations développées p. 450 ; d'après cela nous aurions à voir dans les métaux des dissolvants chez lesquels la dissociation



atteint des taux très élevés.

Si l'on admet que les principes de la théorie cinétique des gaz s'appliquent aux électrons libres contenus dans les métaux, et qu'en particulier leur force vive se met en équilibre avec celle des molécules ordinaires, le rapport des conductivités des métaux à celui des électrolytes peut être calculé, et les résultats du

calcul concordent bien avec ceux de l'expérience. Voir DRUDE, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900 [Ce mém. est traduit en français par P. LANGEVIN dans la collection de la Soc. de physique, Paris, 1903] ; REINGANUM, ibid. **2**, 398, 1900 ; G. JÆGER, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, juni 1908.



CHAPITRE XI

LA RADIOACTIVITÉ

Historique. — Peu après la découverte des rayons ROENTGEN, BECQUEREL (1896) observa que les composés de l'uranium et aussi l'uranium métallique possèdent la propriété d'agir sur la plaque photographique à travers des écrans opaques (lame d'aluminium et autres) ; l'air qui est au voisinage de telles préparations « radioactives » devient conducteur par suite de la présence d'une certaine quantité d'ions gazeux (p. 453). Grâce à la grande sensibilité des mesures électrométriques, cet effet de la radioactivité se prête admirablement à l'étude du phénomène.

Quelques années plus tard (1898), C. G. SCHMIDT et MME S. CURIE ont trouvé, indépendamment l'un de l'autre, des propriétés semblables chez les composés du thorium.

Une recherche chimique très approfondie entreprise par les époux CURIE (1898) conduisit à ce résultat surprenant, qu'on put retirer de la pechblende une préparation de baryum exceptionnellement active ; l'étude de ce produit a montré que son activité est due à la présence d'une minime quantité d'un nouvel élément analogue au baryum, dont le poids atomique est 226, et que ses inventeurs ont appelé *radium*. Les propriétés chimiques et spectrales de ce corps montrent bien qu'on a affaire à un élément chimique parfaitement caractérisé. Il se trouva de plus que le bismuth contenu dans la pechblende est aussi très fortement radioactif ; cette propriété est due au mélange d'un élément radioactif assez semblable au tellure, que S. et P. CURIE ont nommé *polonium*, et qui fut pour la première fois obtenu à l'état pur par MARCKWALD (1902). Enfin les terres rares qui existent en petites quantités dans la pechblende, contiennent, comme l'a montré DEBIERNE (1899), un satellite radioactif, l'*actinium*, qui se distingue par une émanation dont la vie est extrêmement courte (voir plus loin). Plus tard

GIESEL (1902) a retrouvé l'actinium dans les terres qui s'étaient accumulées dans les eaux mères du bromure de radium, et il a montré que c'est un élément semblable au lanthane. •

L'intensité du rayonnement du radium pur, dont la séparation des autres éléments fortement radioactifs n'a pu se faire jusqu'ici qu'en opérant sur des quantités considérables, est incomparablement plus grande que celle de l'uranium ; aussi a-t-on pu, au moyen des préparations de radium, démontrer une série de manifestations nouvelles de la radioactivité. Ces dernières consistent en d'intenses phénomènes de phosphorescence, analogues à ceux que produisent les rayons cathodiques et les rayons ROENTGEN ; le mélange de sels de baryum et de radium est lumineux, parce que le sel de baryum est rendu fortement phosphorescent par le rayonnement du radium ; beaucoup de sels et le verre deviennent colorés par une exposition de quelque temps aux rayons du radium ; dans les mêmes conditions l'oxygène est ozonisé et les tissus organiques, ce qui en est probablement la conséquence, sont rapidement détruits ; l'eau est décomposée en gaz tonnant, etc.

Ce qui est particulièrement surprenant, c'est ce fait inattendu, que toutes les préparations du radium émettent de la chaleur d'une façon continue : un gramme de radium émet par heure environ 100 cal. gr.

Complétant la liste de ces phénomènes singuliers, RAMSAY et SODDY (1903) ont découvert que les préparations de radium dégagent de l'hélium, caractérisé avec certitude par l'analyse spectrale.

L'hypothèse, due à RUTHERFORD, de la décomposition des atomes (voir plus loin), qui à première vue paraît encore plus singulière que la radioactivité elle-même, peut embrasser d'une façon simple et complète, autant qu'on peut en juger actuellement, tous les phénomènes de la radioactivité.

Nature du rayonnement. — Les recherches sur la nature de la radiation des substances radioactives, principalement celles que nous devons à RUTHERFORD, nous ont fourni des notions précises : le rayonnement consiste en plusieurs sortes de rayons, qu'on désigne sous les noms de rayons α , β , γ , auxquels sont venus s'ajouter les rayons δ découverts dans ces derniers temps.

1. Les rayons α (pareils aux rayons canaux des tubes de GEISSLER) sont formés de particules chargées positivement (ions gazeux) ; on a admis récemment et, comme il semble, avec de bonnes raisons, qu'il s'agit ici principalement d'atomes d'hélium unis à deux électrons positifs. La vitesse de ces particules matérielles a des

valeurs énormes, puisqu'elle peut atteindre $1/10$ de celle de la lumière ; on voit combien grande peut être l'énergie cinétique des particules. Une autre conséquence de leur grande vitesse, c'est leur pouvoir de pénétration ; cependant une lame d'aluminium qui n'est pas trop mince, une feuille de papier épaisse, etc., peuvent absorber presque totalement les rayons α . Si la vitesse des particules s'abaisse jusqu'à $1/30$ environ de la vitesse de la lumière, elles ne peuvent plus ioniser l'air ; comme leur vitesse diminue par leur passage à travers l'air, la faculté d'ionisation finit par s'annuler après un certain parcours, qui est 3,6 cm. pour les rayons du polonium. La mesure de ce parcours constitue une méthode de détermination de la vitesse initiale des particules, vitesse qui caractérise la préparation radioactive employée.

2. Les rayons β sont formés d'électrons négatifs ; ils sont donc dans leur essence identiques aux rayons cathodiques ; leur vitesse peut atteindre celle de la lumière ; leur pouvoir de pénétration croît avec leur vitesse ; ils peuvent, par exemple, traverser une lame d'aluminium assez épaisse. En outre ils provoquent une forte fluorescence, particulièrement sur le platino-cyanure de baryum ; on les met le plus facilement en évidence par la plaque photographique.

3. Les rayons γ possèdent le plus grand pouvoir pénétrant, mais ils ne sont pas déviés par un aimant ; ils ont donc les propriétés des rayons RÖNTGEN. Il est probable que les rayons de cette catégorie sont engendrés secondairement par les rayons β , puisque les électrons projetés avec une grande vitesse peuvent être arrêtés dans leur course par la matière radioactive elle-même, de même que les rayons RÖNTGEN proviennent de l'absorption des rayons cathodiques par la matière.

4. Enfin les rayons β sont constitués par des particules matérielles chargées négativement et animées d'une vitesse relativement faible ; ils sont en conséquence facilement absorbés ; ils sont fortement déviés par les aimants, conformément au signe de leur charge, dans le même sens que les rayons β et en sens contraire des rayons α .

Comme les diverses espèces de rayons ont chez les diverses préparations une force relative différente, l'étude de la nature du rayonnement fournit des caractères importants pour la substance radioactive considérée ; il serait donc extrêmement utile de rendre de plus en plus sensibles les méthodes pour l'étude des diverses espèces de rayons. La mesure de la déviation des rayons dans un champ magnétique ou électrique est surtout importante, car de la

grandeur de cette déviation on déduit la vitesse de projection des particules, ainsi que leur masse.

Un rayonnement qui serait constitué par des particules *non électriques* lancées même avec une très grande vitesse pourrait, il est vrai, se manifester par un dégagement de chaleur, mais le peu de sensibilité de la méthode fait que le plus souvent il échapperait à l'observation ; toutefois il est probable que les éléments radioactifs possèdent aussi un tel rayonnement. Par contre la vérification au moyen de l'électroscope du rayonnement des particules électriques possédant une vitesse suffisante pour ioniser l'air est extrêmement sensible ; ainsi, d'après LERCH (1), « si 1 mgr. de radium C était partagé entre toutes les personnes vivant actuellement sur le globe (environ 2.000 millions) la part de substance que chacun recevrait serait suffisante pour décharger cinq électroscopes en une fraction de seconde ».

Chez le radium l'énergie des rayons α est de beaucoup la plus grande ; c'est donc principalement l'absorption de ces rayons qui produit le dégagement de chaleur. — Si l'on enferme une préparation de radium dans un petit tube de verre, seuls les rayons β et γ peuvent sortir, et comme ils emportent avec eux de l'électricité négative, la préparation doit se charger positivement.

Théorie de la radioactivité. — Comme nous l'avons déjà fait remarquer, RUTHERFORD a réussi à résumer tous les phénomènes de radioactivité dans une simple hypothèse, d'après laquelle *ces phénomènes seraient produits par la décomposition explosive de l'atome d'un élément chimique.*

Pour comprendre cette conception, qui paraît de prime abord très audacieuse, rappelons-nous que la structure extrêmement complexe des spectres d'émission des éléments chimiques a depuis longtemps fait supposer que les atomes d'un élément ne sont pas de simples points matériels, mais bien des ensembles très compliqués. Quelles sont les pierres de l'édifice atomique ? nous l'ignorons, mais il est à présumer que les atomes d'hélium et les électrons doivent jouer un rôle important dans l'architecture des atomes, au moins des atomes de poids un peu considérable. Nous pourrions imaginer que les particules d'un atome sont animées séparément de mouvements très vifs, et ce ne serait plus qu'une simple conséquence de cette conception cinétique d'admettre que de temps à autre un tel microcosme se brise en fragments.

(1) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 383 (1907).

Si cela se produit fréquemment, l'élément en question sera instable ou même incapable d'existence ; si au contraire cette dislocation ne se fait qu'à des intervalles extrêmement éloignés, l'élément sera pratiquement invariable, et ce serait le cas des éléments précédemment connus, en exceptant au plus l'uranium et le thorium.

Mais si l'atome d'un élément ne possède ni une très grande ni une très faible stabilité, des atomes vont continuellement se décomposer et ainsi s'entretiendra un rayonnement sous forme de fragments d'atomes lancés avec une très grande force vive ; c'est dans cet état que, d'après l'hypothèse précédente, se trouvent les éléments radioactifs (uranium, thorium et surtout radium). Il est évident que suivant cette conception la radioactivité doit être un phénomène tout à fait général ; mais, d'après ce que nous venons de dire, elle ne sera accessible à l'observation que si la décomposition des atomes n'est ni trop fréquente ni trop rare. Que relativement peu d'éléments se trouvent dans ces conditions, cela n'a rien de surprenant ; on doit plutôt considérer comme un heureux hasard que des éléments fortement radioactifs aient pu être étudiés. Maintenant que l'attention a été appelée sur ces phénomènes, on peut espérer que, grâce au perfectionnement extraordinaire dont les méthodes électrostatiques sont particulièrement susceptibles, on pourra rendre accessible à la mesure des décompositions atomiques d'une extrême rareté, c'est-à-dire une radioactivité extrêmement faible.

La constante du temps des éléments chimiques. — Considérons un élément chimique quelconque, ses atomes sont susceptibles des déplacements les plus variés ; la réunion avec les atomes d'autres éléments forme l'essence des phénomènes chimiques. Mais indépendamment de cela, l'atome a pour ainsi dire une existence, une vie intérieure ; bien que nous n'en connaissions pas les particularités, nous pouvons cependant avec RUTHERFORD faire cette supposition simple, que le nombre d'atomes — dn dont diminue pendant le temps dt une quantité donnée d'un élément est proportionnel au nombre n des atomes encore existants dans la préparation, de sorte que nous pouvons écrire

$$- dn = \lambda n dt,$$

et, puisqu'au temps 0 le nombre des atomes est n_0 , par intégration on trouve pour la constante de temps,

$$\lambda = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{n_0}{n}.$$

Le temps τ après lequel la moitié des atomes est décomposée est

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \text{Lg } 2,$$

c'est ce qu'on nomme ordinairement « *la durée moyenne de la vie de l'élément* » (1).

L'étude des substances radioactives nous a appris que la température, l'état d'agrégation et même la nature des autres éléments avec lesquels l'élément considéré est combiné, sont sans influence sur la durée moyenne de la vie de celui-ci. Dans le sens de l'hypothèse précédente, nous pouvons, dans l'état actuel de nos connaissances, interpréter ce fait en disant qu'il n'y a pas d'influences qui puissent agir sur le mouvement intérieur des atomes. Au point de vue expérimental le résultat exprime que la transformation chimique des éléments l'un en l'autre (par exemple la formation de l'hélium aux dépens du radium) est un fait réel, mais que nous ne possédons aucun moyen d'influencer cette transformation.

Il semble d'après cela que la durée moyenne de la vie soit pour chaque élément une grandeur aussi caractéristique que son poids atomique. De même que dans les processus chimiques ordinaires le poids atomique d'un élément demeure inaltéré, ainsi en est-il pour la durée moyenne de la vie. Si donc l'hypothèse de la décomposition atomique devait se confirmer par la suite, la détermination de la durée de la vie moyenne, avec la plus grande précision pour le plus grand nombre d'éléments, deviendrait l'un des problèmes les plus importants de la chimie.

Pour la détermination de la durée moyenne de la vie d'un élément radioactif, on emploie principalement les méthodes suivantes : 1^o Chez les éléments dont la vie est relativement courte, on mesure simplement la diminution de la radioactivité avec le temps, ou même on détermine le temps au bout duquel la radioactivité est tombée à la moitié de sa valeur primitive. — 2^o On mesure à l'électromètre la quantité de corpuscules chargés qu'émet une préparation, et l'on peut en calculer la vitesse de décomposition. — 3^o En règle générale dans la décomposition d'un élément radioactif il se forme d'autres éléments radioactifs ; après des temps assez longs, un état stationnaire va s'établir parce que pendant l'unité de temps il se détruira autant de ces produits intermédiaires qu'il s'en formera de nouveaux. On conclut de ce fait que depuis les époques géologiques

(1) La décomposition radioactive se fait suivant la loi des réactions monomoléculaires (voir Livre III, chap. 5). — Si, comme c'est un cas fréquent, on a un mélange d'éléments radioactifs, chacun a une constante de temps λ spéciale et la courbe de la diminution de la radioactivité est alors plus compliquée ; cependant on peut, par un nombre suffisant de mesures, déterminer les diverses valeurs de λ .

les gisements de minerais d'uranium contiennent du radium toujours en même quantité, et que le radium est un produit de désagrégation de l'uranium ; comme on a, par plusieurs méthodes, déterminé la vitesse de décomposition du radium, on peut déduire la vitesse de décomposition de l'uranium des quantités relatives d'uranium et de radium contenues dans les minerais en question.

Les produits de décomposition de l'uranium. — Pour donner une idée de la variété des relations qu'on rencontre dans ce domaine, on a rassemblé dans le tableau suivant les durées de la vie de l'uranium et de ses produits de désagrégation connus ; mais les recherches dans ce domaine ne sont nullement terminées.

Elément	Vie moyenne	Propriétés	Nature de la radiation
Uranium	7. 10 ⁹ ans	Nitrate sol. dans l'éther	α
Uranium X	22 jours	Nitrate peu sol. dans l'éther	β, γ
Ionium	?	Très semblable au thorium	α, β
Radium	2600 ans	Homologue du baryum	α (δ)
R α (Emanation)	3,8 jours	Gaz noble, se condense à -150°	α (δ)
R A	3 minutes	Peu volatil	α
R B	26 minutes	»	β
R C	19 minutes	»	α, β, γ
R D	40 (?) ans	»	inactif
R E ₁	6 jours	»	»
R E ₂	4,8 jours	»	β
R F (Polonium)	140 jours	Semblable au tellure	α (δ)

L'uranium pur possède d'abord une certaine activité ; par divers moyens chimiques on réussit à en séparer une substance (l'uranium X) qui possède toute l'activité attribuée d'abord à l'uranium (au moins pour ce qui concerne les rayons β). Mais ceci n'est vrai que pour le premier moment ; au bout de quelque temps l'uranium X perd son activité, et cela dans la même mesure où l'uranium primitif la récupère, pendant que l'uranium X se forme continuellement aux dépens de l'uranium par la décomposition des atomes. L'uranium X séparé se décompose rapidement à son tour et son activité décroît (1). La quantité d'uranium X existant dans l'uranium augmente jusqu'au moment où il se forme autant d'uranium X qu'il s'en détruit pendant le même temps. L'état stationnaire ainsi obtenu est appelé *l'équilibre radioactif*.

(1) On ne sait pas encore si l'ionium se forme directement de l'uranium ou bien s'il se forme d'abord un produit intermédiaire.

La question de savoir en quel corps se transforme le polonium n'est pas encore résolue.

Le dégagement de $R\alpha$, élément radioactif très volatil, est appelé « *emanation du radium* ». Le fait que cette émanation se transforme ensuite en éléments radioactifs peu volatils, et qu'ainsi des objets qui ont été quelque temps au voisinage d'une préparation de radium deviennent eux-mêmes actifs, a fait donner à ces phénomènes le nom de « *radioactivité induite* ».

La durée moyenne de la vie ne paraît avoir aucun rapport avec les propriétés chimiques ; d'après LUCAS (1906), elle aurait cependant une certaine relation avec la série des tensions électrochimiques, en ce sens que par décomposition progressive on obtient des produits de transformation plus nobles électrochimiquement. — Comme le montre le tableau précédent, il existe des éléments qui se décomposent rapidement sans émettre des rayons d'une façon appréciable ; mais il faut observer que nous ne possédons aucun réactif certain pour les rayons formés de particules matérielles électriquement neutres.

Radioactivité et idée de l'atome. — On pourrait penser que la notion de l'atome dût être ébranlée par la théorie de la radioactivité. En effet, suivant cette théorie l'atome ne serait pas absolument indivisible. Mais il faut bien insister sur ce que l'idée de l'atome dans les phénomènes physiques et chimiques ordinaires persiste après comme avant, puisque nous ne connaissons aucune voie ni moyen d'influencer cette division des atomes qui est toute spontanée. Il semble plutôt que l'hypothèse atomique soit susceptible d'être élargie et approfondie par l'étude des phénomènes de radioactivité. Enfin ce qui est d'importance générale, c'est cette circonstance que la transformation des éléments chimiques semble nous ouvrir de nouvelles sources d'énergie d'une puissance inattendue ; ainsi le radium, jusqu'à sa décomposition complète, dégagerait environ cent mille fois plus de chaleur que la combustion du même poids de charbon.

Aussi, dans un exposé à la Soc. chim. allemande, MARKWALD (1) dit-il avec raison : « Ce fut le rêve des alchimistes de transformer les métaux communs en métaux nobles. Les substances radioactives nous apprennent que si ce changement pouvait avoir lieu, ou bien on pourrait recueillir une telle quantité d'énergie qu'auprès d'elle la valeur du métal noble obtenu serait insignifiante, ou bien au

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1561 (1908).

contraire il faudrait dépenser pour cela une quantité d'énergie dont la valeur serait incomparablement supérieure à celle du métal. »

La radioactivité est l'objet d'une littérature très riche que nous ne pouvons énumérer; disons toutefois que M. TÖPLER (Abh. der Naturwissenschaftliche Gesellschaft Isis, 1905, fasc. 1), W. MARCKWALD (MUSSPRATT, Chemie unter Uran), STEFAN MEYER (Vierteljahrsbericht des Wiener Vereins zur Förderung des physik. u. chem. Unterrichts, 1906) ont fourni d'excellents rapports et résumés sur ce sujet. On doit à R. LUCAS (GWELIN-KRAUT, Handwörterbuch der anorganischen Chemie, I. Aufl., 1906, art. « Radioaktive Stoffe ») un résumé des résultats les plus importants, ainsi que le tableau complet de la littérature de la radioactivité. — Une série de rapports avec les discussions qui s'y rattachent se trouvent dans le Bericht über die 14 Hauptversammlung der « Deutschen Bunsengesellschaft » (Zeitschr. f. Elektrochem., 1907, fasc. 27). — Enfin rappelons tout particulièrement l'exposé succinct de MARCKWALD, déjà indiqué.

CHAPITRE XII

L'ÉTAT COLLOÏDAL

Colloïdes et cristalloïdes. — Dans ses expériences sur l'hydrodiffusion, GRAHAM (1) a été amené à partager les substances en dissolution en deux groupes dont l'allure physique et chimique est nettement différente ; cette différence lui parut si tranchée qu'il les considérait comme deux « mondes matériels distincts » et mettait en opposition l'« *état cristalloïdal* » et l'« *état colloïdal* » de la matière. La différence se manifeste le plus nettement dans les solutions ; jusqu'ici nous nous sommes occupés des solutions des cristalloïdes, nous allons maintenant examiner celles des *colloïdes*. Les exemples les plus importants de ce groupe sont la silice, l'alumine, l'oxyde ferrique et beaucoup d'autres oxydes métalliques, l'amidon, la dextrine, la gomme, le caramel, le tannin, l'albumine, la colle forte, etc. On a pu récemment obtenir des solutions colloïdales de quelques autres éléments, tels que le sélénium, l'argent, le platine.

Les dénominations proviennent de ce que les cristalloïdes se distinguent par la faculté de prendre facilement l'état cristallin, tandis que les colloïdes, auxquels GRAHAM a donné ce nom d'après celui d'un de leurs principaux représentants, la colle forte, ne peuvent pas, ou du moins ne peuvent que difficilement cristalliser. Mais les différences que ces deux classes de corps présentent en dissolution sont encore plus importantes ; nous verrons bientôt comment *ces différences prennent une forme caractéristique dans la pression osmotique des solutions des cristalloïdes et des colloïdes*.

GRAHAM, comme nous l'avons déjà dit, a découvert les propriétés spéciales des solutions colloïdales par ses recherches sur la vitesse de diffusion ; la diffusion des colloïdes, analogue pour le reste à celle des cristalloïdes, est incomparablement plus lente ; on le

(1) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

voit par les nombres suivants que GRAHAM a trouvés pour les temps nécessaires aux diverses substances pour se diffuser également, à la température de 10°.

<i>Cristalloïdes.</i>		<i>Colloïdes.</i>	
Acide chlorhydrique . .	1	Albumine . . .	49
Chlorure de sodium . .	2,33	Caramel . . .	98
Sucre	7		
Sulfate de magnésium .	7		

Pression osmotique. — Autrefois les vues étaient partagées au sujet de savoir si l'on doit considérer une solution colloïdale comme une simple émulsion ou bien comme une solution véritable. Mais aujourd'hui, que du phénomène de la diffusion nous pouvons conclure immédiatement à une chute de pression (p. 143), il nous est bien difficile d'admettre une différence essentielle entre les solutions des colloïdes et celles des corps cristallisables (1). Seule la grande lenteur de la diffusion indique, d'une part, une faible force impulsive, c'est-à-dire une faible pression osmotique, et, d'autre part, une grande résistance de frottement qu'éprouvent les molécules par leur déplacement dans le liquide ; les deux choses s'expliquent en supposant que *les colloïdes possèdent des poids moléculaires exceptionnellement élevés.*

Effectivement les expériences instituées sur les solutions colloïdales fournissent des valeurs excessivement faibles de la pression osmotique. Ainsi PFEFFER (2), par l'emploi d'une membrane de ferrocyanure de cuivre, a obtenu pour la gomme arabique les valeurs suivantes de la pression osmotique, aux concentrations indiquées et à la température de 15° ; comme comparaison nous donnons les pressions correspondantes du sucre de canne.

Conc. %	Gomme arabique	Sucre de canne	M
1	6,9 cm. Hg	51,8 cm. Hg	2570
6	25,9 " "	310,8 " "	4110
14	70,0 " "	725,2 " "	3540
18	119,2 " "	932,4 " "	2680

(1) Mais les corps en suspension se distinguent des substances dissoutes en ce sens qu'ils n'exercent aucune pression osmotique (au moins appréciable par les moyens dont nous disposons), et par suite ne se diffusent pas ; il est surprenant que ce critérium ait été laissé de côté dans divers travaux récents.

(2) Osmotische Untersuchungen, Leipzig, 1877.

Le poids moléculaire M de la gomme arabique inscrit dans la dernière colonne a été calculé par les règles connues (p. 294) d'après celui du sucre de canne (342) multiplié par le rapport des pressions osmotiques correspondantes.

Dans le tableau suivant nous donnons quelques poids moléculaires calculés de la même façon et les pressions osmotiques observées par PFEFFER :

Substance	Membrane	Conc.	Temp.	Press.	Poids molécul.
Dextrine . .	Ferrocyanure de Cu	1 %	16°	16,6 cm. Hg	1080
Conglutine . .	Phosphate de Ca	2 %	16°	3,8 " "	9500
Colle forte . .	Ferrocyanure de Cu	6 %	23°3	23,7 " "	4900
» . .	Parchemin	6 %	23°3	22,3 " "	5200

LINEBARGER (1) a déterminé la pression osmotique de l'acide tungstique colloïdal, en se servant d'une paroi de papier parchemin, qui est imperméable aux colloïdes. Une solution contenant par litre 24 gr. 67 de H^2WO^4 avait à 17° une pression osmotique de 23 cm. 2 de mercure, ce qui donne 1700 pour le poids atomique, concordant assez bien avec la formule $(H^2WO^4)^7 = 1750$; une seconde solution contenant 10 gr. par litre a conduit au poids moléculaire 1720.

Point de congélation et tension de vapeur. — Ainsi que le fait prévoir la faiblesse de la pression osmotique, l'observation montre que les solutions colloïdales possèdent des points de congélation et d'ébullition peu écartés de ceux de l'eau pure. TAMMANN (2) a constaté que la tension de vapeur de l'eau n'éprouve que diminutions relativement insignifiantes par l'addition de quantités même considérables de gélatine et de gomme ; comme exemples du faible abaissement du point de congélation, nous citerons quelques-uns des nombres obtenus pour l'albumine de l'œuf par SABANÉIEF et ALEXANDROF (3) :

(1) Sil. Journ. [3], 43, 218 (1892).

(2) Mém. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg 35, n° 9 (1887).

(3) Journ. Soc. phys. chim. Russe ; 2, 7-19 (1891) ; résumé dans Zeitschr. physik. Chem. 9, 88 (1892).

Quant. d'albumine dans 100 gr. d'eau	Abaissement du point de congélation	Poids molécul.
14,5	0,020	14.000
26,1	0,037	13.000
44,5	0,060	14.000

A la vérité, on peut faire à ces mesures l'objection que les abaissements observés, déjà très petits par eux-mêmes, pourraient être attribués en tout ou en partie à des impuretés du colloïde, et que, par conséquent, les nombres inscrits dans la troisième colonne ne doivent être considérés que comme des *limites inférieures* des poids moléculaires. Dans tous les cas, elles mettent en évidence que la grandeur exceptionnelle des poids moléculaires des substances en solution colloïdale est une des propriétés les plus saillantes de ces solutions. Il convient de rappeler que GRAHAM s'était déjà demandé « si le caractère complexe de la molécule n'est pas la base de l'état colloïdal » (l. c. p. 71). Si donc les solutions colloïdales constituent une sorte de transition de la solution réelle à l'émulsion, elles sont incontestablement plus proches de la première que d'une simple suspension mécanique.

Poids moléculaire des colloïdes. — Pour une étude plus complète des solutions colloïdales et particulièrement pour la détermination précise des poids moléculaires, on appliquera tout particulièrement la méthode osmotique précédemment décrite ; car, tandis que dans la mesure des abaissements de la tension de vapeur et du point de congélation la présence de sels étrangers, très difficiles à éliminer, enlève toute valeur aux résultats de l'observation, les impuretés n'ont plus d'influence nuisible dans la mesure de la pression osmotique, puisque les sels traversent facilement la membrane de parchemin et n'ont aucune part dans la pression observée. En outre, aux pressions dont il s'agit ici, encore très facilement mesurables au manomètre, ne correspondent que des valeurs extrêmement faibles, mesurables en centièmes de degré, pour les abaissements du point de congélation et les élévations du point d'ébullition. La même méthode de recherche appliquée à des mélanges de plusieurs colloïdes devra nous renseigner sur *l'action réciproque des molécules des colloïdes* ; cette question encore très obscure de la faculté de réaction des molécules colloïdales présente évidemment un intérêt tout particulier.

Dans le tableau suivant sont rassemblés quelques résultats obtenus

nus par la méthode cryoscopique. Bien que les nombres soient assez incertains, en raison de la faiblesse des abaissements observés, ils prouvent néanmoins que les colloïdes possèdent un très grand poids moléculaire.

Substance	Poids moléc.	Observateurs
Inuline	2200	BROWN et MORRIS (1).
Maltodextrine	965	
Amidon	env. 25.000	GLADSTONE et HIBBERT (2).
Gomme	» 1.800	
Caramel	» 1.700	
Hydrate ferrique	» 6.000	
Acide tungstique	» 800	GATIN GRUZEWSKA (3).
Glycogène	>140.000	
Acide silicique	au moins 49.000	SABANÉIEF (4).
Tannin	1.100	

On peut d'ailleurs employer d'autres dissolvants que l'eau pour préparer des solutions colloïdales ; le caoutchouc dans le benzène a un poids moléculaire 6500 (GLADSTONE et HIBBERT) ; le tannin dans l'acide acétique a 1100 (SABANÉIEF). Mentionnons encore que GRAHAM (voir aussi p. 482) expliquait l'inertie spéciale des substances colloïdales par leur grand poids moléculaire, et que de cette observation que l'acide gummique, dont la composition est représentée par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, peut être neutralisé par de très petites quantités de chaux ou de potasse, il concluait à un poids moléculaire beaucoup plus élevé que celui qu'indique cette formule.

Une autre méthode de détermination des poids moléculaires, exempte, il est vrai, des causes d'erreur mentionnées, mais d'une base théorique moins sûre, nous est fournie par la mesure directe du coefficient de diffusion. De la théorie cinétique de RIECKE il résulte (p. 278) que le coefficient de diffusion doit être en raison inverse de la racine carrée du poids moléculaire M :

$$D = \frac{k}{\sqrt{M}} .$$

Le coefficient k , d'après les expériences de THOVERTS (5), a la valeur 59,2. HENZOG (6), qui a déterminé les coefficients de diffusion

(1) Chem. Zentralbl. 1889, II, 122.

(2) Ibid. 189; Phil. Mag. 28, 38 (1889).

(3) Pflügers Archiv 103, 282 (1904).

(4) Ibid. 1891, I, 10.

(5) C. R. 133, 1197 (1901); 134, 564 (1902).

(6) Biochem. Zeitschr. 11, 172 (1908).

de diverses espèces d'albumines, a trouvé de cette manière les poids moléculaires suivants :

Ovalbumine	17000
Ovomucoïde	30000
Pepsine	13000
Invertine	54000
Emulsine	45000

Ces résultats, sous le rapport de l'ordre de grandeur, concordent d'une façon satisfaisante avec ceux qu'on a obtenus par la mesure des températures de congélation.

Propriétés optiques. — Les solutions colloïdales en lumière transmise sont comme les solutions ordinaires, parfaitement limpides, aussi bien à l'examen microscopique que macroscopique. Mais si l'on fait traverser une solution colloïdale perpendiculairement à la direction de l'observation par un rayon lumineux intense, celui-ci se montre comme un trouble dans le liquide ; la solution n'est donc pas homogène ou, comme on dit, optiquement vide (phénomène de **TYNDALL**). Bien que ce phénomène ne puisse être considéré comme un critérium des solutions vraies vis-à-vis des solutions colloïdales, on peut cependant tirer de son intensité quelques conclusions au sujet de la grandeur des particules en dissolution ou en suspension. En principe c'est sur cette méthode que repose la détermination de la grosseur des particules en solutions colloïdales par l'examen ultra-microscopique (voir plus loin p. 494).

Ainsi **ZSIGMONDY** (1) a pu démontrer dans les solutions d'or colloïdal, selon le mode de préparation, l'existence de particules de 10^{-6} mm. à 10^{-3} mm. de diamètre ; la couleur de la lumière transmise, de même que l'aspect de la lumière diffusée, varie de la façon la plus marquée avec le degré de division.

Des particules très petites, qui échappent même à l'observation ultramicroscopique directe, peuvent être agrandies et rendues visibles par cette belle méthode qui rappelle le développement photographique : dans les mélanges réducteurs contenant de l'argent ou de l'or, chaque particule a la propriété de s'accroître aux dépens du métal de la solution (chimique), agissant comme une sorte de germe.

Gélatinisation. — Beaucoup de solutions colloïdales peuvent, par suite de l'addition de certaines substances étrangères, ou même

(1) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, p. 631 (1906).
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

quelquefois spontanément, se coaguler ou se gélatiser, c'est-à-dire passer à un état solide amorphe. Certaines solutions colloïdales pouvant être gélatinisées par une très faible quantité de substances étrangères, doivent être considérées comme sursaturées, c'est-à-dire comme étant dans un état instable. D'autres solutions colloïdales, telles que celles de gélatine, d'agar-agar, ne se solidifient qu'au dessous d'une certaine température et se liquéfient de nouveau si l'on élève convenablement la température ; ici on a manifestement un état d'équilibre entre la gelée et la solution liquide, qu'on peut comparer à l'équilibre d'un sel et de sa solution saturée. La conception du caractère des solutions gélatinisées qui se présente la première à l'esprit, c'est qu'on a affaire à une substance séparée en une sorte de tissu solide, d'une surface énorme, et cependant amorphe. Effectivement HARDY (1) a réussi à démontrer par l'examen microscopique qu'une gelée est constituée par un fin réseau ; la charpente solide formée aux dépens du colloïde retient une certaine quantité d'eau dissoute, tandis que les espaces intermédiaires sont remplis d'une solution aqueuse du colloïde. Les deux phases sont maintenues en présence par des forces capillaires ; on peut enlever par évaporation la plus grande partie de cette eau fixée par « affinité capillaire » (2) ; mais ici, comme les mailles du tissu sont très fines, l'évaporation ne se fait que par une dessiccation énergétique.

Une gelée desséchée qu'on met en contact avec l'eau se gonfle de nouveau, et ce phénomène, qui a pour conséquence une forte augmentation de volume, serait à considérer comme une succion capillaire de l'eau. On peut voir combien grande est la force qui amène l'eau dans la substance colloïdale par ce fait que le gonflement du bois fait briser des blocs de granit ; le travail produit par les forces capillaires ou les forces d'adhésion donne lieu à un dégagement de chaleur peu considérable, il est vrai, qui a été observé par E. WIEDEMANN et LÜDEKING (3).

Par addition de plus grandes quantités d'eau, certains colloïdes, tels que la gélatine, la colle forte, etc. peuvent être ramenés en solution ; d'autres, comme l'acide silicique, ne le peuvent pas ; la dissolution, ainsi que l'ont constaté les deux observateurs que nous venons de citer, est liée à une *absorption de chaleur*, ce qui confirme que la chaleur de dissolution des solides est le plus sou-

(1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).

(2) GRAHAM, l. c. p. 72. — Voir aussi les expériences intéressantes de LINEBARGER sur la *vitesse de coagulation*, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 375 (1898).

(3) Wied. Ann. **25**, 145 (1885).

vent négative ; la coagulation de l'acide silicique colloïdal est, en conséquence, accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Une solution gélatinisée présente diverses particularités : c'est un intermédiaire entre un solide et un liquide, se rapprochant des corps solides par la grandeur du frottement intérieur et nettement distinct d'une pâte fluide par une assez grande élasticité de déplacement ; toutefois elle a conservé bien des propriétés des solutions liquides ; elle peut dissoudre des cristalloïdes et leur permettre une diffusion libre qui, d'après les expériences anciennes de GRAHAM sur des solutions de gélatine, et surtout d'après les expériences plus récentes de VOIGTLÄNDER (1) sur les solutions d'agar-agar, *se fait sensiblement avec la même vitesse que dans l'eau pure*. En harmonie avec ce fait, la conductivité électrique des sels, qui d'après les principes exposés précédemment est en relation étroite avec le pouvoir diffusif, n'est que très peu modifiée par la gélatinisation de la solution ; il paraît en être de même de la faculté de réaction, car, d'après les observations de RÉFORMATSKY (2), la vitesse avec laquelle l'acétate de méthyle est catalysé par les acides est la même, à 10/0 près, dans l'eau pure et dans l'eau gélatinisée avec l'agar-agar.

Par ces propriétés s'expliquent certaines applications très importantes des solutions gélatinisées. La couche sensible des plaques photographiques, qui dans l'ancien procédé humide était liquide, est formée dans le procédé actuel par une solution gélatinisée ou une émulsion des substances impressionnables à la lumière, ce qui facilite considérablement le travail de la manipulation. Afin de pouvoir transporter commodément les éléments de pile, on a gélatinisé le liquide électrolytique qui les remplit, ce qui a conduit à construire ce qu'on nomme des « piles sèches ». L'introduction de la gélatine nutritive en bactériologie par ROBERT KOCH a fait époque dans cette science. Enfin rappelons que par l'emploi des solutions gélatinisées de fulmicoton (poudre sans fumée) la technique des explosifs a été véritablement transformée, surtout depuis que NOBEL a gélatinisé le fulmicoton par la nitroglycérine et a utilisé comme dissolvant une substance qui est elle-même explosive.

Mais, *en règle générale, une solution gélatinisée ne peut plus absorber un second colloïde*, car elle empêche presque complètement la diffusion de celui-ci ; c'est pourquoi elle constitue une

(1) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 316 (1889).

(2) Ibid. **7**, 34 (1891).

paroi semi-perméable, qui laisse un libre passage à l'eau et aux sels dissous, mais non aux colloïdes dissous dans l'eau.

Ce fait, que GRAHAM connaissait déjà et qui avec raison paraissait très surprenant, explique pourquoï par l'emploi d'une membrane animale, de papier parchemin ou de papier collé, on n'observe une osmose bien nette que vis-à-vis des solutions colloïdales ; de telles membranes possèdent précisément la propriété des solutions gélatinisées de ne pas opposer une grande résistance à la diffusion des cristalloïdes, mais d'empêcher presque totalement celle des colloïdes. Avant qu'on ne connût les parois décrites p. 145 et qui sont aussi imperméables à beaucoup de cristalloïdes, on inclinait à attribuer aux solutions colloïdales une activité osmotique particulièrement grande, et ce sont seulement les expériences de PFEFFER qui ont montré que c'est précisément le contraire qui est vrai.

Jusqu'à présent il est impossible de dire avec certitude sur quoi repose l'impénétrabilité d'une solution gélatinisée pour un autre colloïde dissous ; peut-être serait-on autorisé à penser que les mailles du tissu rempli d'eau sont trop fines pour permettre la diffusion des grandes molécules du colloïde, mais sont assez larges pour livrer passage aux molécules plus petites du cristalloïde.

Dialyse. — La propriété dont nous venons de parler des solutions gélatinisées est de grande importance pour la purification des solutions colloïdales, car elle fournit un moyen commode pour séparer les cristalloïdes des colloïdes. Si, en effet, on plonge dans l'eau pure un vase dont le fond est constitué par une membrane animale ou par du papier parchemin et qui est rempli de la solution à purifier, au bout d'un temps suffisant les cristalloïdes de la solution se sont diffusés dans l'eau extérieure, surtout si l'on a soin de renouveler celle-ci de temps à autre, tandis que les substances colloïdales sont retenues. Par exemple, pour préparer la silice colloïdale, on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution de silicate de soude placée dans un « dialyseur » ; c'est ainsi que GRAHAM, l'inventeur de cette méthode de séparation qu'il a appelée « dialyse », désigne l'appareil très simple que nous venons de décrire. Au bout de quelques jours le chlorure de sodium formé et l'excès d'acide chlorhydrique se sont diffusés et il reste une solution assez pure d'acide silicique. Par suite de l'action osmotique du colloïde dissous la solution s'enrichit en eau.

Hydrosols et hydrogels. — Quand un colloïde qui est passé de

sa solution à l'état solide se redissout si on le traite par le dissolvant primitif, il forme ce qu'on nomme d'ordinaire un *hydrosol* ; dans le cas contraire on a un *hydrogel* ou simplement un *gel* ; les hydrosols solides peuvent donc avec raison être appelés des *colloïdes réversibles*, et les hydrogels des *colloïdes irréversibles* ; mais l'on se demande si ces nouvelles dénominations, telles que hydrosol, et autres, sont bien nécessaires, ou si elles ne sont pas au contraire une surcharge inutile de la mémoire.

Solutions métalliques colloïdales. — Si dans des conditions expérimentales convenables on fait agir des réducteurs sur des solutions de sels métalliques, on obtient le métal dans un tel état de division qu'on dit avoir des solutions métalliques colloïdales. Selon Bredig (1) on obtient les mêmes solutions en faisant jaillir l'arc électrique sous l'eau entre des électrodes de métal. Il est probable que la matière de l'électrode se vaporise par la haute température produite, mais que le refroidissement très rapide ne lui laisse pas le temps de se réunir en complexes volumineux, de sorte qu'elle reste à l'état de particules de dimensions extrêmement petites. De cette façon on a préparé des solutions colloïdales de certains métaux, tels que le cadmium, dont on n'en avait pas obtenu par d'autres procédés. La méthode a été perfectionnée récemment par TH. SVEDBERG (2). Par le choix de dissolvants inertes, par l'emploi d'un courant alternatif dans lequel une grande capacité est intercalée, au lieu du courant continu employé jusqu'alors, par l'élimination parfaite de l'oxygène et par le maintien d'une basse température, on a même réussi à obtenir des solutions colloïdales des métaux alcalins. Pour cela il est inutile de prendre des électrodes du métal en question, il suffit de placer celui-ci en petits morceaux dans le liquide et de le mettre en contact avec les conducteurs du courant. Les solutions des métaux alcalins sont vivement colorées ; si le poids atomique augmente, l'absorption de la lumière se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

Phénomènes de précipitation. — Un colloïde peut être précipité de sa solution par l'addition d'un électrolyte. Suivant la nature du colloïde, l'action précipitante de l'électrolyte doit être attribuée ou au cation ou à l'anion. Quant au côté quantitatif du phénomène,

(1) BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1904.

(2) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **39**, 1703 (1906), *Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen*, Upsala 1907.

SCHULZE (1) et autres ont déterminé d'abord pour les sulfures colloïdaux les quantités minimum d'électrolytes suffisantes pour la précipitation du colloïde, et ils ont en même temps trouvé que la force précipitante d'un électrolyte est une fonction de la valence de l'ion précipitant, qu'elle augmente fortement avec la valence. Entre le pouvoir précipitant K de l'électrolyte, exprimé par la dilution de la solution qui produit encore la coagulation, et la valence R de l'ion précipitant subsiste approximativement la relation $R_1 : R_2 : R_3 = K_1 : K_2 : K_3$ (2). — Les ions H et OH possèdent une force précipitante particulièrement grande.

Dans les phénomènes de précipitation, la force absorbante du colloïde pour les substances dissoutes joue peut-être un rôle essentiel. VAN BEMMELN (Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 321-273) a trouvé que la répartition d'une substance dissoute entre une solution et un colloïde solide peut s'exprimer par la formule

$$\frac{C_1 n}{C_2} = K,$$

où C_1 représente la concentration de la substance dissoute dans le colloïde et C_2 la concentration de la solution; n est le plus souvent plus grand que 1.

Phénomènes électriques. — QUINCKE (3) et HELMHOLTZ (4) avaient déjà observé que les substances en suspension se déplacent sous l'influence d'une chute de potentiel électrique. Le même fait a été établi chez les colloïdes par divers observateurs (5); certains colloïdes, comme les hydrates $Fe(OH)^3$, $Al(OH)^3$, $Zr(OH)^4$ etc., marchent en sens inverse du courant, mais d'autres, tels que, par exemple, Pt , Au , Se , les sulfures, la silice, etc., se déplacent dans le sens du courant.

La *conductivité* propre des colloïdes, en raison de sa faiblesse, n'a pas encore été déterminée avec certitude (6). En ce qui concerne la *vitesse de transport*, au contraire, COTTON et MOUTON (7) ont pu

(1) Journ. prakt. Chem. [2], 32, 390-407 (1885).

(2) Voir HARDY, Berl. Ber. 37, 1095-1116 (1904); FREUNDLICH, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 129-160 (1903); PERRIN, C. R. 137, 564 (1903). Une application de cette relation à la détermination de la valence de l'ion-glucinium a été faite par GALECKI, Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 767 (1908).

(3) Pogg. Ann. [2], 113, 513-598 (1861).

(4) Wied. Ann. 7, 337 (1879).

(5) Voir, par ex., COEHN, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63-67 (1897); Wied. Ann. 64, 217 (1898); HARDY, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385-400 (1900); LINDER et PIKTON, Journ. chem. Soc. 71, 568-573 (1897); LOTTERMOSER, Samml. chem. u. chem. techn. Vortr. VI, Heft 5 et 6, p. 76.

(6) Voir DUCLAUX, C. R. 149, 1468 (1903), et MALFITANO, C. R. 139, 1221 (1904).

(7) C. R. du 27 juin 1904.

établir qu'elle est la même pour tous les colloïdes du même ordre de grandeur, et WHITNEY et BLAKE (1) ont trouvé que la vitesse de transport des particules colloïdales est à peu près la même que celle de l'ion univalent d'un sel inorganique.

Comme les substances dissoutes colloïdalement forment un conglomérat de nombreuses molécules chimiques (dans le sens étroit du mot), on peut prévoir que les molécules électrisées (ions) pourront aussi entrer dans les particules colloïdales ; si la quantité des ions d'une espèce est prépondérante, il en résulte une charge électrique qui provoque les phénomènes de transport mentionnés.

La charge électrique des particules colloïdales est évidemment importante pour la stabilité des solutions. Par elles-mêmes les particules du colloïde (sous l'influence des forces d'adhésion ou des forces capillaires) tendent à se rassembler en flocons, c'est-à-dire à se coaguler. A cela s'oppose la répulsion des charges électriques de même espèce liées aux particules du colloïde, de sorte que ce dernier persiste en solution stable.

Toute circonstance qui élimine la charge électrique du colloïde favorise la précipitation. Si l'on ajoute un électrolyte à un colloïde, l'action précipitante ne provient que de l'ion dont la charge est contraire à celle du colloïde, tandis que l'autre ion n'a aucune influence sensible ou bien tend à affaiblir l'action précipitante, exerçant ainsi une action protectrice ; en fait, ici encore ce n'est que par l'addition d'ions possédant des charges électriques opposées qu'il peut se former un complexe électriquement neutre.

Au même point de vue s'explique la règle de PICTON et LINDER (2), selon laquelle les colloïdes qui se précipitent mutuellement sont ceux qui dans un champ électrique se déplacent suivant des directions opposées ; donc ici, par l'union des deux colloïdes dont les charges électriques sont inverses, il se produit une neutralisation électrique. W. BILTZ (3) a réussi à étudier quantitativement ces phénomènes de précipitation réciproque des colloïdes et à déterminer un optimum de précipitation. Par exemple, BILTZ faisait agir sur 10 cme. d'une solution d'or contenant 1,4 mgr. Au un volume de 5 cme. d'une solution d'hydrate de zircon de concentration variable.

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., **26**, 1339-1387 (1904).

(2) Journ. chem. Soc. **71**, 572 (1897).

(3) Berl. Ber. **37**, 1095 (1904).

ZrO ² en mgr.	Phénomènes observés.
16,2	Pas de précipitation.
3,2	Pas de précipitation.
1,9	Formation de flocons se déposant très lentement.
1,6	Précipitation complète.
0,65	Très petits flocons, dépôt très lent.
0,32	Flocons extrêmement fins.
0,065	Aucune précipitation.

On voit donc qu'on a un optimum de précipitation pour 1,6 ; en s'en écartant suffisamment dans un sens ou dans l'autre on n'obtient plus de précipitation.

L'interprétation est évidemment la suivante. Pour supprimer la charge électrique d'une quantité donnée d'un colloïde par la charge opposée d'un second colloïde, il faut évidemment une quantité parfaitement déterminée de ce dernier. Si l'on en ajoute trop ou trop peu, la charge du second ou celle du premier reste prédominante, et la précipitation est nulle ou au moins incomplète. La question de savoir jusqu'à quelle distance il faut s'écarter de l'optimum dans l'addition des divers colloïdes pour que les flocons cessent de se former, mérite d'être l'objet d'une étude plus complète.

Si l'on réussit à ramener divers phénomènes à un point de vue unitaire, il n'en est pas moins vrai que « nous sommes encore loin d'avoir une vue d'ensemble claire et complète de tous les phénomènes qu'on rencontre dans ce vaste domaine (1) ». Vu la grande importance des colloïdes pour tous les organismes, un des problèmes les plus urgents de la chimie physique est évidemment l'étude approfondie de cette classe de corps en général, et en particulier il faudrait avant tout rechercher dans quelle mesure et avec quelles modifications les principes de la statique et de la cinétique chimiques s'appliquent aux colloïdes.

La tentative originale d'ARRHÉNIUS, de rapporter simplement aux principes de la théorie de l'équilibre chimique la neutralisation réciproque des toxines et des antitoxines, est considérée par EHRLICH comme ayant échoué ; voir à ce sujet. *Verhandl. der Bonner Tagung der deutsch. elektrochem. Ges.* (*Zeitschr. f. Elektrochemie* **10**, p. 661 ; 1904). Evidemment ARRHÉNIUS a considéré à tort des phénomènes à marche lente comme indiquant un état d'équilibre (voir la critique de NERNST, *ibid.* **10**, p. 377, 1904).

(1) LOTTERMOSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 630 (1906).

Mentionnons dans la littérature : LOTTERMOSER, Anorganische Kolloide, Samml. chem.-techn. Vorträge, Heft 6 (1901) ; A. MÜLLER, Theorie der Kolloide, Leipzig, 1903, chez Deuticke ; BREDIG, Anorg. Fermente, Leipzig, 1901 ; R. ZSIGMONDY, Zur Erkenntniss der Kolloide, Iéna, 1903, chez Gust. Fischer ; les brèves rédactions de W. BILTZ, Chemikerzeitung, **29**, 323 (1903) ; Medizin Naturw. Archiv I, 267 (1907) ; LOTTERMOSER, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 624 (1906) ; **14**, 634 (1908).

CHAPITRE XIII

LA GRANDEUR ABSOLUE DES MOLÉCULES

Limites supérieures. — Après avoir étudié les propriétés des molécules, leur état de mouvement, les forces avec lesquelles elles agissent les unes sur les autres, etc., nous allons nous occuper de leurs *dimensions absolues*. L'hypothèse que la matière n'est pas divisible à l'infini exige nécessairement que ces dimensions, quoique très petites, soient de grandeur finie.

Beaucoup d'expériences, même dans la vie journalière, nous montrent que la divisibilité peut être poussée très loin. Des quantités extrêmement minimes de matières fortement odorantes peuvent répandre leur odeur dans de vastes espaces, qu'elles remplissent ainsi de leurs molécules ; de même de minimes quantités de matières fortement colorantes peuvent donner de la teinte à d'énormes quantités d'eau ; une partie de fluorescéine dissoute dans plus de cent millions de parties d'eau donne au liquide une fluorescence sensible. FARADAY a préparé des lames d'or dont l'épaisseur est au plus la moitié d'un millionième de mm ; RÖNTGEN (1) a produit sur l'eau des couches d'huile aussi minces.

On a tenté à diverses reprises d'obtenir au moyen de semblables déterminations une limite *supérieure* de la grandeur des molécules ou au moins la *sphère d'action* des forces moléculaires, c'est-à-dire la distance à partir de laquelle les attractions réciproques des molécules commencent à prendre une « valeur sensible ». La définition de cette sphère d'action n'est rien moins que précise, car il faudrait fixer la limite entre « sensible » et « insensible », ce qui ne sera pas possible aussi longtemps qu'on ne saura rien de certain sur la loi suivant laquelle les forces attractives varient avec la distance moléculaire (2). Cependant on peut tenter d'apprécier cette

(1) Wied. Ann., **41**, 321 (1890).

(2) Voir à ce sujet, p. ex., BOHL, Wied. Ann. **36**, 334 (1889) ; GALITZIN, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 417 (1889).

grandeur par le moyen des forces capillaires : par cette voie VAN DER WAALS l'a trouvée de l'ordre de grandeur de 0,2 millionnièmes de mm.

S'il était possible d'obtenir des lamelles suffisamment minces d'un liquide homogène, la tension superficielle, constante jusque-là, devrait commencer à diminuer dès que l'épaisseur de la lamelle devient inférieure à la sphère d'action des forces moléculaires, parce qu'à partir de ce moment la résultante de ces forces dirigée vers l'intérieur du liquide commencerait à s'amoinrir. On a bien cherché à utiliser pour cela le phénomène de la tache noire des bulles de savon, mais, même en faisant abstraction de ce qu'une substance aussi peu homogène et aussi mal définie chimiquement que l'est une « solution de savon » ne peut guère être employée pour de telles recherches, DRUDE (1) a constaté que la tension superficielle de cette partie noire n'est guère différente de celle du reste ; le même observateur a estimé son épaisseur à 17×10^{-6} mm, tandis que REINOLD et RÜCKER (2) l'avaient trouvée égale à 12×10^{-6} mm. Les intéressantes recherches de A. OBERBECK (3), qui a déterminé la plus petite épaisseur d'un second métal dont il faut recouvrir une lame de platine pour que cette dernière prenne l'activité électromotrice de l'autre métal, fournissent à peine une détermination plus sûre de la sphère d'action des forces moléculaires, car les faits observés s'expliquent naturellement par la formation d'un alliage (solution solide, p. 186) à la surface du platine.

SIEDENTOPF et ZSIGMONDY (4) ont décrit récemment une méthode des plus intéressantes et pleine de promesses pour observer de très petites particules, dont l'indice de réfraction n'a besoin que d'être suffisamment différent de celui du milieu dans lequel elles se trouvent ; par un éclairage latéral suffisamment intense, on peut, en effet, obtenir une image de diffraction de particules (rendues elles-mêmes lumineuses par l'éclairement), malgré que leurs dimensions soient même petites vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière. Cette méthode de l'*observation ultramicroscopique* s'est montrée applicable jusqu'à des particules d'environ 6.10^{-6} mm. de diamètre ; ainsi l'observation directe a pu s'approcher beaucoup des dimensions moléculaires (voir plus loin). Les auteurs ont appliqué leur méthode aux verres colorés par le pourpre de Cassius ; ils ont pu démontrer que l'or est réellement réparti en granules

(1) Wied. Ann. **43**, 158 (1891).

(2) Phil. Trans. 1881, 447 ; 1883, 645.

(3) Wied. Ann. **31**, 337 (1887).

(4) Ann. d. Phys. [4], **10**, 1 (1903).

dans ces verres. Si les particules d'or (molécules colloïdales) rendues visibles séparément sont certainement encore formées de plusieurs atomes d'or, il est du plus haut intérêt de perfectionner les moyens d'observation de façon à décomposer en points distincts ces complexes en apparence continus.

L'espace occupé par les molécules. — D'après nos conceptions, les molécules ne remplissent pas réellement la totalité de l'espace occupé par le corps, mais sont séparées les unes des autres par des espaces intermédiaires. Nous avons déjà étudié les propriétés qu'on peut considérer comme donnant la *mesure* du volume effectivement rempli par les molécules ou tout au moins comme plus ou moins en rapport avec ce volume (p. 355 et 360). Nous allons maintenant examiner comment on a pu établir la valeur absolue de cette grandeur.

Une première méthode de détermination est donnée par la théorie de VAN DER WAALS, suivant laquelle la constante b de l'équation d'état est égale à quatre fois le volume des molécules ; on peut calculer sa valeur d'après les écarts du gaz et des lois de l'état gazeux idéal ou encore d'après cette relation que b est le tiers du volume critique, ou enfin par l'équation (p. 250)

$$b = \frac{1}{8} \frac{S_0}{273\pi_0} ;$$

si nous exprimons la pression critique π_0 en atmosphères, notre unité de volume est l'espace occupé par un mol du gaz dans les conditions normales de température et de pression, et

$$x = \frac{b}{4} = \frac{1}{32} \frac{S_0}{273\pi_0} \tag{I}$$

représente la fraction de ce volume effectivement occupée par les molécules. Les trois procédés indiqués pour le calcul de b ne fournissent, en raison des inexactitudes plusieurs fois signalées de la théorie, que des nombres d'une concordance imparfaite, mais pour le but que nous poursuivons ici ces divergences sont sans importance ; c'est pour le dernier mode de calcul que les données sont le plus nombreuses (1). Pour les substances fortement associées l'équation (I) n'est naturellement pas applicable.

Une seconde méthode est basée sur la théorie des diélectriques

(1) Kontinuität etc., p. 136.

de CLAUSIUS-MOSSOTTI (p. 355), selon laquelle la valeur de l'espace réellement rempli est

$$x = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (\text{II})$$

D étant la constante diélectrique.

Le tableau suivant, emprunté à un travail de LEBEDEF (1), contient quelques résultats calculés par ces deux méthodes tout à fait indépendantes l'une de l'autre ; la constante diélectrique D a été ramenée à l'état gazeux à 0° et à la pression d'une atmosphère, conformément à la théorie, par la formule bien vérifiée par l'expérience

$$\frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.},$$

($d =$ densité) ; les mesures de BOLZMANN (1875), de KLEMENCIC (1885) et de LEBEDEF (1891) ont principalement servi de base à ces déterminations.

Substance	x		$\frac{M}{22412 x}$
	selon (I)	selon (II)	
Oxyde azoteux.	0,00048	0,00038	3,7
Gaz carbonique	0,00050	0,00033	4,7
Ethylène.	0,00056	0,00054	2,4
Sulfure de carbone	0,00082	0,00097	4,3
Benzène	0,00128	0,00123	2,7

Bien que les divergences entre les deux séries d'observations dépassent les erreurs d'expérience, il est remarquable que l'ordre de grandeur soit le même ; il ne paraît donc pas trop téméraire de se servir de ces nombres pour en tirer de nouvelles déductions.

Densité des molécules. — De la valeur de x on déduit immédiatement le poids spécifique w des molécules ; 22412 cmc. d'un gaz à 0° et sous la pression d'une atmosphère contiennent un mol M ; la densité des molécules rapportée à l'eau à 4° est donc

$$w = \frac{M}{22412 x}.$$

La troisième colonne du tableau précédent donne les valeurs de cette grandeur calculées en prenant pour x les nombres obtenus

(1) Wied. Ann. **44**, 288 (1891).

nus en partant de la formule de VAN DER WAAALS ; on obtient des valeurs du même ordre de grandeur en calculant w d'après la constante diélectrique :

$$w = d \frac{D + 2}{D - 1}.$$

La réfraction spécifique (p. 355) donne par conséquent aussi une valeur au moins approximative du volume spécifique $\frac{1}{w}$ des molécules.

Grandeur des molécules. — La combinaison des résultats obtenus et de la formule de CLAUSIUS et MAXWELL (p. 232)

$$L = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2} \pi s^2} \text{ ou } \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\sqrt{2} L \pi s^2} \quad (1)$$

nous fait avancer d'un grand pas. Le libre parcours moyen L a été obtenu par trois méthodes différentes avec une concordance au moins approchée, de sorte que nous sommes bien certains de sa valeur approximative ; λ^3 , le cube qui contient en moyenne une molécule du gaz, est égal à l'inverse du nombre de molécules N contenues dans l'unité de volume, de sorte que pour la somme Q des sections des molécules nous pouvons écrire

$$Q = N \frac{\pi s^2}{4} = \frac{1}{4\sqrt{2}L}. \quad (2)$$

Admettons maintenant que les molécules soient *sphériques*, le volume précédemment introduit des molécules sera

$$x = N \frac{s^3 \pi}{6} = \frac{2}{3} s Q, \quad (3)$$

et, en éliminant Q au moyen de (2), le diamètre moléculaire devient

$$s = 6 \sqrt{2} x L = 8,5 x L,$$

exprimé en grandeurs déterminables ; ainsi nous trouvons pour le gaz carbonique (p. 233)

$s = 8,5 \times 0,00068 \times 0,00050 = 0,29$ millionnièmes de mm. ; on obtient des valeurs analogues pour les autres substances.

Nombre et poids des molécules. — Nous trouvons maintenant immédiatement le nombre des molécules contenues dans 1 mmc d'un gaz à 0, et sous la pression atmosphérique :

$$M = \frac{1}{\sqrt{2} L \pi s^2} = \frac{1}{72 \sqrt{2} L^2 x^2 \pi} = \frac{1}{320 L^3 x^2}.$$

D'après la loi d'AVOGADRO, ce nombre doit être le même pour tous les gaz, c'est-à-dire

$$L^3 x^3 = \text{const.}$$

Utilisons de nouveau les libres parcours calculés d'après le frottement intérieur (p. 233), nous trouvons

	$L \times 10^6$	$x \times 10^6$	$L^3 x^3 \times 10^{20}$
Oxyde azoteux	68	48	7,2
Gaz carbonique.	68	50	7,8
Ethylène.	58	56	6,1
Moyenne.			$7,0 \times 10^{-20}$

Pour le nombre N des molécules contenues dans 1 mmc. d'un gaz à 0° et sous la pression atmosphérique, on obtient donc

$$N = \frac{1}{328 \times 7,0} \times 10^{20} = 4,5 \times 10^{16}.$$

Or 1 mmc. d'hydrogène pèse 0,000090 mgr, un atome pèsera donc

$$\frac{0,000090}{2N} = 1,00 \times 10^{-21} \text{ mgr,}$$

et la molécule d'un gaz de poids moléculaire M aura un poids absolu

$$y = M \times 10^{-21} \text{ mgr.}$$

A l'aide de nombreuses données expérimentales, SIRK (1) a calculé la grandeur $L^3 x^3$ en déterminant x au moyen de l'indice de réfraction ($x = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, p. 356). Comme n est peu différent de 1 pour les gaz, on peut avec une grande approximation écrire

$$x = \frac{2}{3} (n - 1).$$

Pour la grandeur $\frac{4}{9} L^3 (n - 1)^3$ on a obtenu, comme moyenne de 32 gaz ou vapeurs différents, la valeur $3,24 \cdot 10^{20}$, d'où il résulterait $N = 9,65 \cdot 10^{16}$.

C'est VAN DER WAALS qui a le premier institué ces calculs ; LOSCHMIDT (1865) avait déjà tenté d'obtenir une limite supérieure. Les molécules colloïdales, pour lesquelles M dépasse 10000, pèse-

(1) Sitzungsber. d. Wiener Akad., Math. nat. Klasse, 117, [IIa] 1 (1908).

raient au moins 10^{-17} mgr. ; dissolvant 1 mgr. d'albumine dans un litre d'eau, il y aurait encore 10^{11} molécules d'albumine par millimètre cube.

Charge électrique d'un ion. — 1,008 mgr. d'hydrogène contiennent à l'état d'ions 9,65 unités absolues (électromagnétiques) d'électricité (p.424); un atome en contient donc $\frac{9,65.4,5.10^{-5}}{1,008 N} = \frac{4,307.10^{-4}}{N}$; en prenant pour N la valeur plus exacte déduite plus loin, on trouve pour la charge d'un ion-hydrogène $1,54. 10^{-20}$. Pour exprimer cette charge en unités électrostatiques, il faut multiplier par le facteur 3.10^{10} . La charge d'un ion univalent ou d'un électron est la même que celle de l'ion-hydrogène ; celle d'un ion de valence n est n fois plus grande.

Si un ion univalent se déplace avec une vitesse de $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, cela représente un courant électrique dont l'intensité serait $15,4. 10^{-20}$ ampères ; au moyen des galvanomètres très sensibles que l'on possède aujourd'hui, on peut mettre en évidence un courant d'environ 10^{-11} ampères, qui correspondrait par conséquent au mouvement d'environ 100 millions d'ions avec la vitesse indiquée de $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Détermination de la charge absolue d'un ion. — Dans les premières éditions de cet ouvrage, nous avons exprimé l'espoir qu'on parviendrait peut-être, par des mesures électriques, à déterminer directement la charge d'un ion séparé et par suite la grandeur des molécules. Cet espoir a été réalisé de la façon la plus complète et, à la vérité, on est arrivé au but par diverses voies.

1. Nous avons vu p. 460 qu'un ion gazeux peut servir de germe à la formation d'une gouttelette et en réalité, pour une sursaturation suffisante, tous les ions gazeux peuvent agir de la même façon.

La quantité d'eau condensée peut se calculer d'après le degré de sursaturation ; de plus on peut trouver la grandeur d'une gouttelette par la vitesse avec laquelle elle tombe sur le sol ; par suite on connaîtra le nombre de gouttelettes formées. Comme la quantité d'ions produits dans l'ionisation (par exemple au moyen des rayons ROENTGEN) peut aussi être déterminée, on en déduira la quantité d'électricité contenue dans chaque gouttelette, quantité qui est identique à la charge d'un ion seul.

De cette façon THOMSON (l. c. p. 404) a trouvé pour la charge d'un ion $11,3 \times 10^{-21}$ unités absolues (électromagnétiques) d'électricité. Il en résulte pour le nombre de molécules gazeuses contenues

dans un mmc. d'un gaz à 0° et sous la pression atmosphérique, $N = 3,8 \times 10^{16}$. Les expériences de THOMSON ont été répétées par d'autres savants anglais qui ont obtenu des valeurs analogues. Ainsi WILSON (1) a trouvé $N = 4,17 \times 10^{16}$; MILLIKAN et BREGE-MAN (2) ont obtenu $N = 3,18 \times 10^{16}$.

2. Une seconde méthode pour déterminer directement la charge électrique élémentaire repose sur la possibilité de compter le nombre des particules α émises en une seconde par un gramme de radium et ensuite, par une mesure électrique, de déterminer la charge totale de ces particules. Le nombre de parties émises en une seconde s'obtient par diverses méthodes. Une particule α produit dans un gaz un grand nombre d'ions; chacun de ces ions peut à son tour, dans certaines conditions expérimentales (grande raréfaction du gaz qui se trouve dans un champ électrique très intense), par ses chocs avec les molécules gazeuses former de nouveaux ions. L'action d'une seule particule α est ainsi tellement renforcée que son arrivée peut être indiquée par la déviation de l'électromètre. Pour faire servir ce phénomène au dénombrement des particules émises, on ne laisse pénétrer dans le vase à ionisation qu'une fraction extrêmement faible mais exactement connue du rayonnement total. On compte alors simplement le nombre des déviations (balistiques) de l'électromètre et l'on peut ensuite calculer facilement le nombre total des particules α (en supposant que le rayonnement est uniforme dans toutes les directions).

Suivant une autre méthode on peut déterminer le nombre des particules α émises par l'observation de la scintillation qu'elles produisent sur un écran de blende de SIDOR, phénomène qui avait déjà été observé par CROOKES (3) et a été étudié par ELSTER et GEITEL (4). On a des raisons d'admettre que chaque particule α produit une étincelle, de sorte qu'il suffit de compter celles-ci pour avoir le nombre des particules α (5). Les deux méthodes sont d'accord pour indiquer qu'un gramme de radium émet $3,4 \cdot 10^{10}$ particules α par seconde. La charge électrique totale que transportent ces particules émises par un gramme de radium a été déterminée par RUTHERFORD et GEIGER (6) et trouvée égale à 31,5 unités électrostatiques, de sorte qu'une particule α porterait $9,3 \cdot 10^{-10}$ unités

(1) Phil. Mag. April 1903.

(2) Phys. Rev. Febr. 1908, p. 197.

(3) Proc. Roy. Soc. **81**, 405 (1903).

(4) Phys. Zeitschr. **5**, 437 (1903).

(5) RUTHERFORD, l. c.; voir aussi REGENER, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **10**,

78, (1908).

(6) Proc. Roy. Soc. **81**, 161 (1908). Physik. Zeitschr. **10**, 1 (1909).

électrostatiques. La comparaison de ce nombre avec les valeurs obtenues par les autres méthodes (voir plus haut) pour la quantité élémentaire d'électricité montre que très probablement chaque particule α porte deux charges élémentaires, de sorte qu'on aurait pour ce nombre fondamental : $4,65.10^{-10}$ u. e. s., et pour N : $2,78.10^{16}$. REGENER (l. c.) admet, d'après ses expériences, comme nombre provisoire $N = 3,1.10^{16}$.

3. Enfin Planck dans sa théorie électro-magnétique du rayonnement (1), par l'emploi de quelques constantes des lois du rayonnement, constantes bien exactement vérifiées par l'expérience, a trouvé $N = 2,76.10^{16}$.

Ainsi les diverses méthodes donnent les valeurs suivantes pour le nombre des molécules d'un gaz idéal contenues dans 1 mmc à 0° et sous la pression d'une atmosphère :

Théorie cinétique	$N = 4,5 \cdot 10^{16}$
Méthode de la formation d'un brouillard (moyenne)	$N = 3,7 \cdot 10^{16}$
Numération des particules α	$N = 2,78 \cdot 10^{16}$
Théorie du rayonnement	$N = 2,76 \cdot 10^{16}$

La première valeur a été obtenue en admettant diverses simplifications (forme sphérique des molécules, etc.) et ne peut donc être qu'une valeur approchée ; la concordance entre les autres est très bonne.

En tout cas nous pouvons considérer les dimensions moléculaires comme établies avec une remarquable certitude, ce qui délivre la conception atomistique de son caractère primitivement hypothétique.

(1) Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906, p. 167.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

	Pages
<i>Introduction à quelques principes fondamentaux de la physique moderne.</i>	1
Faits d'expérience et généralisation par l'hypothèse	1
Domaine de validité des lois de la nature.	4
Système de mesures	6
Indestructibilité de la matière	7
Transformation de la matière	8
Corps simples et corps composés	8
Indestructibilité de l'énergie.	9
Mesure de l'énergie.	12
Equation du mouvement d'un point matériel	13
Transformation de l'énergie.	18
Changement isothermique	22
Transport de chaleur	23
Résumé des deux principes	27
Expression analytique du travail maximum.	29
Energie libre	31
Conditions thermodynamiques de l'équilibre.	33
Mélange physique et combinaison chimique.	34
Loi des proportions constantes et des proportions multiples.	36
L'hypothèse moléculaire.	36
Atomes et molécules	37
Tableau des éléments	39
Classification des phénomènes naturels	40
Division de l'ouvrage.	42

LIVRE I

LES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE LA MATIÈRE

1. <i>L'état gazeux.</i>	45
Propriétés générales des gaz.	45

	Pages
Les lois des gaz.	46
Hypothèse d'AVOGADRO	47
Energie d'un gaz	50
Chaleur spécifique des gaz	51
Chaleur spécifique des gaz à très haute température	52
Thermodynamique des gaz ; premier principe	55
Rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz	58
Thermodynamique des gaz ; second principe	60
Gaz à haute pression	62
2. <i>L'état liquide.</i>	65
Propriétés générales des liquides	65
La tension superficielle	66
Tension de vapeur et chaleur de vaporisation	67
Forme de la courbe des tensions de vapeur	70
Point d'ébullition	74
Les phénomènes critiques	75
3. <i>L'état solide</i>	78
Propriétés générales des corps solides.	78
Point de fusion et pression	78
Tension de vapeur des substances solides	82
L'état cristallin.	84
Principes de la cristallographie géométrique	85
Classification des cristaux d'après la symétrie	90
Mâcles et configuration des cristaux	96
Propriétés physiques des cristaux	98
Détermination de la symétrie cristallographique	104
Polymorphisme.	106
L'état amorphe.	108
4. <i>Les mélanges physiques.</i>	111
Généralités	111
Mélanges gazeux	111
Propriétés physiques des mélanges liquides	115
Propriétés optiques des mélanges	118
Propriétés unilatérales	120
Vaporisation des mélanges	121
Théorie de la distillation fractionnée	124
Etude thermodynamique des mélanges liquides	125
Point critique des mélanges	130
Mélanges isomorphes	131
Propriétés physiques des cristaux mixtes.	133

	Pages
Fusion et solidification des mélanges	135
Thermodynamique des mélanges isomorphes	141
Phénomènes d'adsorption	142
3. Les solutions étendues	144
Généralités	144
Pression osmotique	144
Mesure directe de la pression osmotique	146
Méthodes indirectes pour la mesure de la pression osmotique	151
A. Eloignement du dissolvant	152
1. Par vaporisation	152
2. Par solubilité élective	157
3. Par cristallisation	157
B. Eloignement de la substance dissoute	160
1. Par vaporisation	160
2. Par solubilité élective	161
3. Par cristallisation	161
Les lois de la pression osmotique	162
Pression osmotique et concentration	162
Pression osmotique et température	163
Pression osmotique et chaleur de dilution	164
Pression osmotique et nature de la substance dissoute	165
Pression osmotique et pression gazeuse	165
Lois d'absorption de DALTON et de HENRY	170
Nature du dissolvant	171
Etat moléculaire des substances en solution	172
Pression osmotique et hydrodiffusion	174
Osmose par distillation isotherme	176
Pression osmotique dans les mélanges	177
Remarque générale sur la théorie de la pression osmotique	178
Pression osmotique pour de fortes concentrations	179
Solutions concentrées idéales	183
Solutions solides	186

LIVRE II

ATOME ET MOLÉCULE

1. Théorie atomique	191
Poids équivalent et poids atomique	191
Loi d'AVOGADRO	193
Loi de DULONG et PETIT	194
Influence de la température sur la chaleur atomique	196

	Pages
Isomorphisme	198
Le système périodique des éléments	204
Régularité des poids atomiques.	209
Propriétés physiques des éléments.	212
Points de fusion des éléments	212
Isomorphisme des éléments	215
Importance du système périodique pour le tableau des poids atomiques.	215
Spectres des éléments	216
Régularités dans la distribution des raies spectrales des éléments.	219
2. <i>La théorie cinétique des molécules</i>	225
Généralités	225
Théorie cinétique des gaz.	226
Règle d'AVOGADRO.	229
Rapport des chaleurs spécifiques	230
Parcours moyen des molécules	232
Théorie cinétique et chaleur.	234
Les gaz sous fortes pressions	237
Equation de VAN DER WAALS	239
Théorie cinétique des liquides	243
L'équation d'état réduite	251
Application de la théorie des états correspondants.	252
Existence simultanée du liquide et de la vapeur.	255
Vérification par YOUNG	258
Volume au zéro absolu	262
La courbe de la tension de vapeur	264
Chaleur contenue dans les gaz comprimés et dans les liquides	267
Effet JOULE-THOMSON.	270
Critique des résultats	272
Théorie cinétique de l'état solide	273
Théorie cinétique des mélanges.	276
Théorie cinétique des solutions.	277
Théorie de TAMMANN pour les solutions concentrées	280
3. <i>Détermination du poids moléculaire.</i>	283
Poids moléculaire des substances gazeuses	283
Méthode de REGNAULT.	284
Méthode de DUMAS.	284
Méthode de GAY-LUSSAC modifiée par HOFMANN	285
Méthode de MEYER.	286
Détermination de la densité de vapeur aux températures élevées.	287
Détermination de la densité de vapeur sous pression réduite.	291
Calcul des poids atomiques d'après les densités gazeuses.	292

	Pages
Détermination des poids moléculaires d'après la pression osmotique des substances en dissolution	293
Abaissement du point de congélation	294
Détermination du point de congélation des solutions très étendues.	297
Abaissement de la tension de vapeur	300
Etude des substances volatiles	305
Abaissement de la solubilité.	306
Partage d'une substance entre deux dissolvants	307
Rôle du dissolvant.	307
Poids moléculaire des gaz et des liquides fortement comprimés.	309
Poids moléculaire et chaleur de vaporisation	310
Poids moléculaire et tension superficielle.	312
Poids moléculaire des solides	316
4. Constitution des molécules	317
Allotropie et isomérie.	317
Constitution des molécules	319
Les forces chimiques	320
Théorie de la valence	321
Théories dualistiques et unitaires	323
Variabilité de la valence	325
Les combinaisons moléculaires.	327
Combinaisons du carbone	328
Particularités des combinaisons du carbone.	329
Méthodes pour déterminer la constitution	331
Théorie du benzène	334
Domaine de validité des formules de structure	336
Stéréochimie du carbone.	337
Isomérie optique	339
Isomérie géométrique.	341
Stéréochimie de l'azote et des autres éléments	343
5. Propriétés physiques et architecture moléculaire.	346
Généralités	346
Volume spécifique et volume moléculaire.	347
Poids spécifiques des corps solides.	351
Pouvoir réfringent.	352
Réfraction moléculaire des composés organiques	354
La constante diélectrique.	361
Rotation magnétique du plan de polarisation	365
Magnétisme	365
Chaleur de combustion	366
Régularités dans les points d'ébullition	371
Les valeurs critiques	376

	Page
Point de fusion.	377
Frottement intérieur	381
Rotation naturelle du plan de polarisation	382
Décomposition d'un mélange d'isomères optiques.	385
Relations quantitatives	386
Absorption de la lumière.	388
Théorie des matières colorantes.	390
Fluorescence.	393
Forme cristalline	393
Systématique des propriétés physiques	395
 6. <i>Dissociation des gaz.</i>	 397
Densités de vapeurs anormales.	397
Dissociation.	398
Degré de dissociation	398
Une particularité physique des gaz dissociés. Diffusion	399
Couleur	400
Chaleur spécifique	401
Conduction de la chaleur	401
Etat de dissociation	402
 7. <i>La dissociation électrolytique</i>	 404
Dissociation dans les solutions.	404
Solutions aqueuses	406
Conductivité électrolytique	407
Les ions libres	409
Détermination du degré de la dissociation électrolytique	411
Nombres de transport de HITTORF et loi de KOHLRAUSCH sur le déplacement des ions	414
Mobilité des ions et coefficient de température	419
Particularités de la dissociation électrolytique	420
Diffusion des électrolytes.	421
Frottement des ions	427
Autres dissolvants	428
Systématique des combinaisons moléculaires par WERNER	431
Ions hybrides	434
Gaz incandescents	435
Remarque historique	436
 8. <i>Les propriétés physiques des solutions salines</i>	 438
Nécessité des propriétés additives	438
Densité des solutions salines	439
Electrostriction par les ions libres.	441

	Pages
Pouvoir réfringent des solutions salines	442
Absorption de la lumière et couleur	444
Pouvoir rotatoire naturel.	446
Mobilité des ions	446
Systématique des propriétés des ions.	447
9. <i>La théorie atomique de l'électricité</i>	449
Généralités	449
Ion et électron	450
Electrons libres.	452
Action des électrons sur les gaz.	453
Autres modes de formation des ions gazeux.	456
Mobilité des ions gazeux	456
Diffusion des ions gazeux.	458
Condensation par les ions gazeux	460
Éléments positifs et négatifs.	460
10. <i>L'état métallique</i>	462
Généralités	462
Solutions métalliques.	463
Alliages métalliques	466
Conductivité électrique des alliages.	466
Sur la théorie de la conduction métallique	468
11. <i>La radioactivité</i>	470
Historique	470
Nature du rayonnement	471
Théorie de la radioactivité	473
La constante du temps des éléments chimiques.	474
Les produits de décomposition de l'uranium	476
Radioactivité et idée de l'atome.	477
12. <i>L'état colloïdal</i>	479
Colloïdes et cristalloïdes	479
Pression osmotique	480
Point de congélation et tension de vapeur	481
Poids moléculaire des colloïdes	482
Propriétés optiques	484
Gélatinisation	484
Dialyse	487
Hydrosols et hydrogels	487
Solutions métalliques colloïdales	488

	Pages
Phénomènes de précipitation	488
Phénomènes électriques	489
.	
13. <i>La grandeur absolue des molécules.</i>	493
Limites supérieures	493
L'espace occupé par les molécules	495
Densité des molécules	496
Grandeur des molécules	497
Nombre et poids des molécules	497
Charge électrique d'un ion	499
Détermination de la charge absolue d'un ion	499

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER

CHWOLSON (O. D.). — Traité de physique (vo'r prospectus)	
CHWOLSON (O. D.). — Traité de physique. Tome IV. Fascicule 2. Champ magnétique constant (<i>Sous presse</i>).	
KENIGS (G.). — Leçons de cinématique théorique, avec notes de MM. DARBOUX et COSSERAT. Grand in-8°, 500 pages, 1897	15 »
GOURSAT (E.). — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre. 2 volumes grand in-8°, 1896-98	18 »
TANNERY (J.). — Introduction à la Théorie des fonctions d'une variable. 2 ^e édition en 2 volumes. Tome Ier, 1904	14 »
Tome II, 1911, avec note de J. HADAMARD	15 »
MACH (E.). — La Mécanique. Exposé historique et critique de son développement. Trad. sur la 4 ^e édition par Ed. BERTRAND, avec introduction de Em. PICARD. 500 pages avec fig. et portrait 1904	15 »
ROUSE BALL (W.). — Histoire des Mathématiques. Traduction Française. 2 volumes grand in-8°, 1906-1908	20 »
ROUSE BALL. — Récréations mathématiques. 3 volumes.	15 »
FABRY (E.). — Traité de Mathématiques générales, avec préface de M. DARBOUX, 1912	9 »
BJERKNES (Traduction HOUEL). — Nils Henrik Abel. Grand in-8°, 380 pages avec portrait	6 »
DUHEM (P.). — Les origines de la statique. 2 volumes.	20 »
DUHEM (P.). — Etudes sur Léonard de Vinci. 2 volumes	27 »
GOURSAT (E.). — Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre	14 »
KLEIN (F.). — Leçons sur les Mathématiques	6 »
LEGENDRE (A. M.). — Théorie des Nombres. Nouvelle édition. 2 volumes.	40 »
TANNENBERG. — Leçons sur les applications géométriques du calcul infinitésimal	6 »
FABRY (E.). — Problèmes et Exercices de Mathématiques générales, 1910	10 »
ANDOYER (H.). — Cours d'Astronomie. 2 volumes, 1909-1910	22 »
HADAMARD (J.). — Leçons sur le calcul des variations. Tome Ier. 1911.	18 »
SOMMER — Introduction à la Théorie des nombres algébriques, 1911	15 »
BURALI-FORTI et MARCOLONGO. — Calcul vectoriel et applications, 1911.	8 »
HEYWOOD et FRÉCHET. — L'équation de Fredholm et ses applications à la physique mathématique, 1912	5 »
LALESKO. — Introduction à la Théorie des Equations intégrales, 1912	4 »
FABRY (E.). — Théorie des Séries à termes constants. Applications aux calculs numériques, 1912.	6 50
BOREL (E.). — Eléments de la Théorie des probabilités. 2 ^e édit., 1910.	6 »
POINCARÉ (H.). — Leçons sur les hypothèses cosmogoniques. 2 ^e édit. 1913, avec portrait en héliogravure (<i>Sous presse</i>).	
SVANTE ARRHÉNIUS. — Conférences sur quelques Thèmes choisis de la Chimie physique, 1912	3 »
DARBOUX (G.). — Eloges académiques et Discours, 1912. In-12 de 578 pages avec portrait	5 »
AMAGAT (E. H.) — Notes sur la Physique et la Thermodynamique, 1912.	5 »
COSSERAT (E. et F.). — Théorie des corps déformables, 1909	6 »
COSSERAT (E. et F.). — Note sur la dynamique du point et du corps invariables	2 »
BURALI FORTI et MARCOLONGO. — Analyse vectorielle générale. — I. Transformations linéaires, 1912	6 75
DUHEM (P.). — Thermodynamique et Chimie. 2 ^e édition, 1910	16 »
FABRY (E.). — Problèmes d'Analyse mathématique (<i>Sous presse</i>).	
PERRY (J.). Mécanique appliquée. Ouvrage traduit de l'anglais par E. DAVAUX sur la 9 ^e éd. anglaise. 2 vols. gr. in 8°. Vol I. L'énergie mécanique avec 205 fig.	10 »