

COURS
DE
CHIMIE PHYSIQUE

SUIVI D'APPLICATIONS A LA CHIMIE ET A LA BIOLOGIE

PAR

VICTOR HENRI

DOCTEUR EN PHILOSOPHIE (UNIVERSITÉ DE GÖTTINGUE)

DOCTEUR ÈS SCIENCES (UNIVERSITÉ DE PARIS)

Cours libre professé à la Faculté des Sciences de Paris

PREMIER FASCICULE

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

ÉDITEUR, LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6 ET 12, RUE DE LA SORBONNE, 6 ET 12

1906

Dédié à mes amis

LARGUIER DES BANCELS A. MAYER

G. STODEL

PRÉFACE

Le besoin d'un cours élémentaire de Chimie physique se fait vivement sentir. Celui que je présente est conçu dans un esprit simple et pratique : il est accessible à des lecteurs ne possédant que des notions de chimie et de physique élémentaire ; l'emploi des mathématiques y a été réduit au choix de quelques expressions très simples et qui ne sont nulle part indispensables à l'intelligence de l'enchaînement des idées.

On trouvera une à une exposées dans ce livre les différentes questions que soulève l'étude des propriétés des solutions et de la mécanique chimique ; le plan de cet exposé est partout le même.

Dans chacun des chapitres j'ai successivement indiqué : 1° Les méthodes de mesure au moyen desquelles on peut étudier le phénomène considéré. 2° Les résultats expérimentaux. 3° Les hypothèses et les théories générales qui permettent de relier ces résultats à d'autres obtenus par des méthodes différentes.

J'ai le devoir d'expliquer comment, dans ces trois parties, j'ai compris ma tâche.

I. Parmi les différentes méthodes que l'on peut employer pour déterminer une grandeur physique donnée, je n'ai décrit que celles qui sont d'un usage courant, qui sont réellement pratiques. Lorsque la détermination des constantes nécessite un calcul mathématique, j'ai tenu à le faciliter le plus possible au lecteur ; pour cela, je ne me suis pas contenté d'établir une formule ; j'ai donné dans chaque cas un exemple numérique complet qui pourra servir de modèle, lorsqu'on aura à appliquer la même méthode. C'est aussi pour rendre plus aisés les calculs que j'ai ajouté au volume un appendice contenant quelques tables (poids moléculaires, relations

entre les différentes grandeurs et unités physiques, principales formules et constantes physico-chimiques).

II. On trouvera souvent que l'exposé des faits expérimentaux diffère notablement de celui que donnent les traités classiques. C'est que j'ai toujours tenu à présenter les faits en les dégageant autant que possible des hypothèses et des théories ; l'existence des faits bien constatés, n'est nullement liée au caractère plus ou moins véridique des théories qui ont servi à les découvrir : une fois obtenus, ils doivent être enchaînés indépendamment d'elles. — Pour que l'on puisse se représenter d'une façon plus concrète les résultats expérimentaux et mieux juger soi-même du degré de précision des lois énoncées, j'ai multiplié les tableaux contenant des données numériques. Ils illustrent le texte et en précisent la signification. — Enfin, pour faciliter la recherche personnelle sur n'importe quelle question de chimie physique, théorique ou appliquée, j'ai mis au bas des pages un grand nombre d'indications bibliographiques. Les travaux auxquels j'ai renvoyé le lecteur ont été choisis, soit parmi ceux qui contiennent les mesures les plus précises, soit parmi ceux qui donnent une description complète des méthodes expérimentales, ou une bibliographie de la question étudiée, soit enfin parmi ceux dans lesquels une loi générale a été pour la première fois énoncée.

En parcourant la liste des chapitres, on verra que certaines questions ont été négligées de parti pris : par exemple les études volumétriques (densité, compressibilité et contraction) la thermo-chimie, l'étude des propriétés magnétiques. Il s'est trouvé qu'en effet, quelques-uns de ces sujets sont très bien traités dans les ouvrages spéciaux classiques, et que les données que nous possédons sur les autres sont encore insuffisantes et trop fragmentaires.

III. Les résultats expérimentaux une fois mis en lumière, j'ai eu à m'occuper des hypothèses et des théories. J'ai pris à cette partie de mon travail un soin particulier. Il ne faut pas oublier qu'au cours de nos raisonnements scientifiques, nous employons continuellement des hypothèses, explicites ou plus souvent implicites. Soit que nous voulions comprendre ce qui est déjà connu, c'est-à-dire nous assimiler un rapport déjà établi entre les faits, soit que nous voulions inventer, c'est-à-dire créer des rapports nouveaux, un enchaînement d'idées, une théorie nous sont néces-

saïres. Une fois la théorie construite, on conçoit que, si elle est simple, claire et générale, l'esprit l'utilise plus volontiers que la masse diverse et confuse des faits. Elle permet, en effet, de réaliser une économie considérable de pensée. Mais cet avantage est compensé par un gros inconvénient : c'est que, devenue partie intégrante de l'esprit, son existence même s'oublie. Il est donc essentiel de rappeler constamment le nombre, la nature et l'origine des hypothèses introduites pour échaffauder les théories avec lesquelles nous raisonnons constamment. C'est ce que j'ai toujours essayé de faire dans ce livre.

Mais il ne suffit pas de savoir qu'une théorie implique des hypothèses, il faut se rendre compte de la valeur de ces hypothèses. Lorsqu'on fait cet examen, il est un principe général qu'on doit avoir toujours présent à l'esprit : Lorsque, par une série d'hypothèses, on arrive à construire une loi mathématique, à prévoir un fait, si ensuite les expériences prouvent l'existence du fait, — vérifient complètement la loi, il n'en résulte nullement que les hypothèses que l'on avait faites doivent être considérées comme exactes. En effet, la même loi mathématique peut être déduite de plusieurs hypothèses différentes. Si l'on veut de ce fait un exemple frappant, il suffira de citer celui des lois de la réfraction de la lumière : à la même époque (1880), deux physiciens, L. Lorenz et H.-A. Lorentz ont établi la loi mathématique qui relie l'indice de réfraction à la densité ; c'est la même loi pour ces deux auteurs ; mais l'un la fonde sur les hypothèses de la constitution moléculaire des corps et de la propagation de la lumière, l'autre sur celles de la constitution moléculaire des corps et de la nature électromagnétique de la lumière : ils arrivaient donc à un même résultat en partant de bases très différentes.

Si, persuadé de la généralité et de l'importance du principe précédent, on veut approfondir un problème, l'analyser, le disséquer en ses éléments, il faut d'abord dégager la partie expérimentale des hypothèses, puis examiner comment on est peu à peu obligé de les introduire, à quel besoin elles répondent ; puis comment on est amené à les enchaîner en une théorie plus générale ; et enfin rechercher quelle probabilité il y a que ces hypothèses soient, comme on dit, exactes, c'est-à-dire, non pas qu'elles soient vraies, mais seulement qu'elles ne soient en contradiction avec aucun fait. On n'a pas com-

pris une question tant qu'on n'a pas fait un travail de ce genre. En chimie physique plus peut-être qu'en d'autres sciences, cette analyse théorique est indispensable. J'ai tenu à donner pour quelques-unes des questions que j'ai traitées, pour celles qui m'ont paru les plus importantes, la théorie des ions et la théorie des phases, une analyse de ce genre. — Il m'a été impossible, faute de place, de répéter ce travail dans chaque chapitre. — Mais j'ai donné tous les éléments pour le faire et je souhaite vivement que le lecteur l'entreprenne de lui-même.

*
**

Je crois utile de faire dès à présent quelques remarques sur certains chapitres un peu spéciaux de ce cours.

Je pense qu'il pourra être lu avec profit par les biologistes. La Chimie physique rendra sans doute de grands services à la biologie ; depuis bien longtemps les antivitalistes affirment que tous les phénomènes vitaux se ramènent aux lois physico-chimiques. Aussi comprend-on que l'application des méthodes, des vues générales nouvelles qu'apporte la Chimie physique puisse être d'une importance capitale pour la solution des problèmes que soulève l'étude de la vie : C'est là un champ nouveau, sans doute fécond, ouvert à l'activité des travailleurs. J'ai consacré trois chapitres spéciaux aux applications de la Chimie physique à la biologie. Le but de ces chapitres est de montrer par des exemples quelles méthodes peuvent être employées, comment elles doivent l'être, quels résultats elles ont déjà donnés en biologie, et quelles questions elles permettent d'aborder avec le plus de fruit.

Il y a toute une partie de la Chimie physique — la Mécanique chimique — pour l'intelligence de laquelle quelques notions de Thermodynamique sont nécessaires. On trouve ces notions exposées dans les traités spéciaux ; mais la lecture de ces traités est difficile à beaucoup de personnes, à cause de l'emploi perpétuel des mathématiques. Cependant les formules mathématiques de la thermodynamique ne sont en somme que la mise en équation, l'expression de principes généraux que l'on peut aussi bien énoncer avec des mots. L'emploi des mathématiques est une heureuse simplification pour un grand nombre d'esprits, mais n'est pas indispensable.

— J'ai essayé de présenter dans un court chapitre (chap. xvii) les principales questions de thermodynamique sous une forme élémentaire, en analysant la signification des différents principes et en donnant des exemples numériques. Il sera donc facile de comprendre sur quelles bases reposent la thermodynamique et par suite aussi la Mécanique chimique.

Le dernier chapitre de ce cours est un chapitre de synthèse, dans lequel j'ai essayé de dégager les résultats les plus généraux de la Chimie physique. Ces résultats sont de deux sortes : d'une part des lois générales ; d'autre part des théories.

Les lois que l'on dégage de la Chimie physique, ce sont celles de l'Energétique. On dit qu'elles dominent tous les phénomènes de la nature ; on veut exprimer par là que ce sont les lois les plus générales que nous déduisons de l'étude du monde. L'utilité en est double : elles nous servent à faire la synthèse générale des phénomènes connus ; elles nous servent à prévoir de nouveaux phénomènes. En devons-nous conclure qu'elles sont vraies, de valeur absolue, qu'elles correspondent à la réalité ? Nous n'avons pas le droit de le dire, puisque ces lois ne sont que des rapports constants que nous avons établis, et que nous ne savons nullement si elles correspondent à quelque chose de réel existant en dehors de nous.

Les théories qui apparaissent au cours d'un exposé de la Chimie physique sont fort nombreuses. Nous présentons dans le dernier chapitre les plus générales d'entre elles, celles qui concernent la constitution intime des corps. On pourra se convaincre par la lecture de ce livre que nous considérons toute théorie générale comme un moyen d'étendre la connaissance, non comme le but de la connaissance. De tout temps ce sont les théories atomistiques qui se sont montrées les plus fécondes : c'est sur elles que nous insisterons davantage ; d'autant plus que dans ces dernières années, grâce surtout aux recherches de J.-J. Thomson, de H.-A. Lorentz, de Curie, elles ont acquis un remarquable développement, et qu'elles semblent devoir servir de guide aux travaux des physiciens et des physico-chimistes modernes.

Nous indiquons rapidement l'évolution générale de l'atomisme depuis ses origines ; nous montrons par de nombreux exemples qu'on peut suivre le développement continu d'une double ten-

dance : 1° réduire le nombre des éléments primordiaux ; 2° préciser leurs relations au point d'en donner même les valeurs numériques. Nous donnons enfin un exposé très court de ce qu'on pourrait appeler l'atomisme actuel, conception sous la forme de laquelle les esprits modernes se représentent l'univers.

* *

Je ne puis terminer cette préface sans prononcer avec gratitude le nom de M. Dastre. L'un des premiers parmi les biologistes, il a compris l'importance des études de Chimie Physique. Il m'a constamment encouragé à les poursuivre ; il me les a facilitées autant qu'il était en son pouvoir ; c'est grâce à lui que j'ai pu ouvrir le cours que l'on va lire ; quand il s'est agi d'exercer les auditeurs aux travaux pratiques de la Chimie physique, il les a généreusement accueillis. On comprendra que je n'aie pas à insister sur les liens de reconnaissance par lesquels je lui suis attaché.

COURS DE CHIMIE PHYSIQUE

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES SOLUTIONS

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS GÉNÉRALES D'ÉQUILIBRE DES SOLUTIONS

1. Conditions d'équilibre entre une solution et la vapeur d'eau. Tonométrie. — 1. Prenons une solution quelconque, par exemple une solution aqueuse contenant 45 grammes de saccharose par litre, et plaçons cette solution en vase ouvert dans un endroit sec. Nous verrons que la température et la pression restant bien constantes la solution s'évapore continuellement; elle se concentre, par conséquent elle ne reste pas invariable, elle n'est pas en équilibre avec le milieu ambiant.

Mettons la même solution sous une cloche contenant de la vapeur d'eau saturée à la même température que celle de la solution; nous verrons alors qu'une certaine quantité de vapeur d'eau se condensera sur la surface de cette solution et viendra par conséquent la diluer. Elle n'est donc pas non plus en équilibre dans un espace clos rempli de vapeur d'eau à saturation.

Il est naturel de se demander dans quel cas cette solution pourra être laissée en vase ouvert sans qu'elle subisse de changement, la température et la pression étant, bien entendu, maintenues constantes. L'expérience montre que cet état d'équilibre ne peut être réalisé que si l'on place cette solution sous une cloche, contenant de la vapeur d'eau à une tension bien déterminée, inférieure à la tension de saturation. Si la tension de vapeur vient à diminuer dans la cloche, la solution s'évaporerait, si, au contraire, elle augmente, la solution se diluera par suite de la condensation d'une certaine quantité de vapeur d'eau.

Cette tension d'équilibre est appelée *tension de vapeur* de la solution considérée, elle a une valeur bien déterminée pour une température et une pression données ⁽¹⁾. Désignons par F' la valeur de cette tension de vapeur ; nous désignerons par F la valeur de la tension de vapeur de l'eau pure placée dans les mêmes conditions de température et de pression.

L'expérience précédente montre que F' est plus petit que F . Ainsi, par exemple, à 30 degrés la tension de vapeur de la solution de saccharose précédente est égale à 31^{mm},44 tandis que celle de l'eau pure est égale à 31^{mm},51 Hg.

2. Demandons-nous maintenant comment varie la tension de vapeur d'une solution, lorsque l'on fait varier cette solution. Nous pouvons faire varier la solution considérée de deux manières différentes : a) ou bien changer la concentration ; b) ou bien changer la nature du corps dans la solution, ainsi remplacer le saccharose par de l'urée ou un autre corps quelconque.

a) L'expérience montre que plus on augmente la concentration de la solution, plus la tension de vapeur devient faible ; ainsi F' diminue à mesure que l'on ajoute du saccharose à la solution précédente.

Si à une température donnée on trace la courbe des tensions de vapeur en prenant comme abscisses les concentrations et comme ordonnées les tensions de vapeur, on remarque que cette courbe

(1) On suppose évidemment que la solution se trouve dans un vase assez large pour que les forces capillaires aient une action négligeable. Le cas des gouttelettes sera examiné plus loin.

est très voisine d'une ligne droite : la relation entre la tension de vapeur et la concentration est une relation linéaire. Comme pour la concentration zéro, c'est-à-dire pour l'eau pure, la tension de vapeur est égale à F , il s'en suit que la relation entre la concentration c d'une solution et la tension de vapeur F' est de la forme

$$(1) \quad Kc = F - F'$$

où K est une certaine constante. C'est la loi de Wüllner (1856).

Nous pouvons préciser la signification de cette constante K . En effet, les concentrations étant exprimées en solutions moléculaires c sera égal à 1, lorsque un litre de la solution contiendra 1 mol. du corps considéré, donc K représente la différence entre la tension de la vapeur d'eau et la tension de vapeur d'une solution normale de saccharose.

b) Lorsqu'on remplace dans une solution donnée le corps dissous par une même quantité (en grammes) d'un autre corps, on trouve que la tension de vapeur de la nouvelle solution prend une valeur différente de la précédente. Pour obtenir par conséquent la même valeur de la tension de vapeur il faut prendre une quantité différente du second corps. Ainsi, par exemple, si dans la solution précédente on remplace les 45 grammes de sucre par 45 grammes d'urée, on trouve une tension de vapeur qui à 30 degrés est égale à 31^{mm},08 mercure.

Le rapport des quantités de deux corps qui peuvent être substitués l'un à l'autre pour donner la même tension de vapeur est égal au rapport de leurs poids moléculaires ; ainsi le rapport des quantités de saccharose et d'urée est égal à $\frac{342}{60}$, il faudra donc remplacer les 45 grammes de saccharose par $45 \cdot \frac{60}{342}$ c'est-à-dire 7,9 grammes d'urée pour obtenir la même tension de vapeur

$$F' = 31^{\text{mm}},44.$$

Ce résultat peut donc s'énoncer de la manière suivante : *deux solutions qui ont la même tension de vapeur sont deux solutions isomoléculaires.*

Il en résulte que les solutions normales ont la même tension de vapeur, c'est-à-dire que la constante K de l'expression précédente

est la même quel que soit le corps dissous dans l'eau, à condition que l'on exprime la concentration c en molécule par litre.

La constante K portera donc le nom d'*abaissement moléculaire de la tension de vapeur de l'eau*.

3. La loi précédente n'est pas absolue, elle présente, en effet, un très grand nombre d'exceptions ; ainsi, si à la place de l'urée dont le poids moléculaire est égal à 60, nous mettons la quantité équimoléculaire de chlorure de sodium, dont le poids moléculaire est 58,5, nous trouverons que la tension de vapeur de la solution aura beaucoup changé : elle sera plus faible dans cette deuxième solution que dans la première. La constante K sera donc différente pour le chlorure de sodium, elle aura une autre valeur que l'on peut désigner par $i \cdot K$, i étant un nombre plus grand que l'unité, égal environ à 1,8.

La même exception s'observera pour tous les sels, bases ou acides, donc pour tous ces corps on remplacera l'expression précédente par la suivante :

$$(2) \quad i \cdot K \cdot c = F - F'$$

Ce nombre i sera plus grand que l'unité pour tous les corps précédents, c'est-à-dire sels, bases et acides, et il sera égal à l'unité pour les corps n'appartenant pas à ces catégories.

C'est une complication qui sera discutée plus loin.

2. Équilibre osmotique entre une solution donnée et l'eau pure. Parois semi-perméables. — 1. On sait que si l'on sépare une solution de saccharose de l'eau pure par une membrane animale ou par une feuille de parchemin il s'établit un double courant à travers cette membrane : de l'eau passe vers la solution de sucre et du sucre traverse la membrane pour se répandre dans l'eau, il se produit donc une série de modifications que l'on désigne sous le nom de diffusion ou osmose, et le système ne sera en équilibre que lorsque la répartition du sucre sera la même des deux côtés de la membrane.

Cette observation, qui a été étudiée et utilisée pour beaucoup de questions de biologie par un grand nombre d'auteurs, a conduit quelques uns d'entre eux à se demander comment s'établirait

l'équilibre, lorsque la membrane ne laisserait passer que de l'eau et serait par conséquent imperméable pour le corps dissous. Le problème est ancien, mais l'étude complète en est récente.

En effet, déjà *Lhermite* ⁽¹⁾ séparait par de l'eau une couche inférieure contenant de l'éther dissous dans du chloroforme d'une couche supérieure contenant de l'éther pur. Et il observait que l'épaisseur de la couche supérieure diminuait, celle de la couche inférieure augmentant continuellement, jusqu'à ce qu'il ne restât plus d'éther au-dessus de l'eau. La membrane, dans ce cas, était remplacée par de l'eau qui laisse passer l'éther (par dissolution) et qui ne laisse pas passer le chloroforme.

Mais il faut arriver jusqu'à *Pfeffer* ⁽²⁾ pour trouver une étude complète de cette question de première importance.

Pfeffer employa une membrane artificielle formée par un précipité de ferrocyanure de cuivre colloïdal qu'il faisait déposer dans les parois d'un vase en porcelaine. Cette membrane a la propriété de laisser passer librement l'eau et de ne pas laisser le sucre ainsi que beaucoup d'autres corps dissous dans l'eau.

Par conséquent, si l'on met dans l'intérieur du vase la solution de saccharose et que l'on plonge ce vase dans de l'eau pure, l'eau pourra passer du dehors en dedans. Le volume de cette solution augmentera donc. On se demande si, en exerçant sur la solution de sucre une certaine pression, on ne pourrait pas empêcher l'eau de pénétrer du dehors en dedans.

Pfeffer réunit donc le vase avec un manomètre et montra que, si la pression à l'intérieur avait une valeur bien déterminée, rien ne se produisait, le système restait en équilibre. Si, au contraire, la pression avait une valeur supérieure à cette limite, une certaine quantité d'eau passait de la solution au dehors; enfin, si la pression était trop faible, de l'eau rentrait dans le vase. L'expérience montre donc, qu'à une température donnée, il existe une pression bien déterminée pour laquelle il y a équilibre entre la solution et l'eau pure. Cette pression porte le nom de *pression osmotique* de la solution considérée. Nous la désignerons par la lettre π .

2. De même que dans le cas des tensions de vapeur, on se de-

(1) LHERMITE. — *Recherches sur l'endosmose. Ann. de Chim. et de Phys.* 1854.

(2) PFEFFER. — *Osmotische Untersuchungen*, 1878.

mande comment varie la pression osmotique, lorsqu'on change la solution. Nous aurons de nouveau deux cas à étudier

a) Faisons varier la concentration de la solution, sans changer ni la nature du corps, ni la température. On trouve que la pression osmotique augmente avec la concentration, et de plus la relation est linéaire : la pression osmotique est proportionnelle à la concentration c . On a donc la relation suivante

$$(3) \quad \pi = A \cdot c$$

A étant une constante.

Ainsi, par exemple, Pfeffer trouve comme valeurs de la pression osmotique exprimées en centimètres de mercure à la température de 14° :

Pour une solution de sucre à 1 %	53 ^{cm} ,5
» » » 2 %	101, 6
» » » 4 %	208, 2
» » » 6 %	307, 5

b) Lorsqu'on change la nature du corps dans la solution, la pression osmotique change ; ainsi Pfeffer trouve qu'une solution à 1 % de salpêtre a une pression osmotique égale à 178^{cm},4 ; une solution de sulfate de potassium à 1 % a une pression de 192 centimètres et une solution de saccharose à 1 % 53^{cm},5. On se demande, dans quelle proportion il faut remplacer les différents corps les uns par les autres pour obtenir la même pression osmotique. Les expériences de *de Vries*, dont il sera question plus loin, ont montré que pour la plupart des corps il fallait prendre des quantités isomoléculaires de différents corps. Ainsi 342 grammes de saccharose correspondent à 180 grammes de mannite, à 60 grammes d'urée, etc. Ceci signifie que la constante A est la même pour les différents corps à condition que l'on exprime la concentration c en molécule par litre.

Un grand nombre de corps — les sels, acides et bases — échappent à cette loi, de même qu'ils présentent des anomalies pour les tensions de vapeur. Il faut dans ces cas remplacer la constante A par le produit $i \cdot A$, i , étant un nombre plus grand que l'unité ; et nous verrons que la valeur de i est ici la même que dans le cas des tensions de vapeur.

3. Existe-t-il une relation entre la tension de vapeur d'une solution et sa pression osmotique ?

Nous avons vu que les solutions isomoléculaires ont, d'une part, la même tension de vapeur et, d'autre part, la même pression osmotique. Il est facile de voir qu'il n'aurait pas pu en être autrement. En effet, supposons que deux solutions A et B soient placées dans deux vases ayant une paroi commune laquelle est semi-perméable, et que ces solutions soient recouvertes d'une cloche (fig. 1).

Il est évident que, si la tension de vapeur est la même pour ces deux solutions, leurs pressions osmotiques seront égales, et inversement. En effet, si les tensions de vapeur étaient égales et que la pression osmotique de A soit supérieure à celle de B, de l'eau passerait à travers la membrane semi-perméable de B en A, la solution A se diluerait et B deviendrait plus concentré ; la tension de vapeur de A augmenterait, celle de B diminuerait ; donc la solution A s'évaporerait et la vapeur viendrait se condenser en B. Il y aurait donc un mouvement perpétuel, par conséquent un système en contradiction avec les principes de thermodynamique.

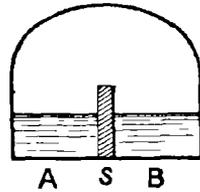


Fig. 1.

De ces considérations résulte l'égalité des facteurs i pour l'osmose et pour les tensions de vapeur.

4. Des considérations analogues montrent qu'entre la constante

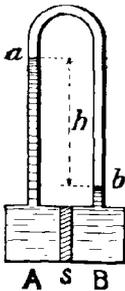


Fig. 2.

K qui relie la tension de vapeur d'une solution à la concentration et la constante A relative à la pression osmotique doit exister une relation bien déterminée. Supposons, en effet, que nous ayons un vase divisé en deux moitiés par une paroi semi-perméable S et dont les deux moitiés sont réunies par un tube vertical (fig. 2). Si l'on met en B de l'eau et en A la solution, de l'eau va passer de B en A et il y aura équilibre, lorsque la différence des niveaux a et b aura atteint une valeur limite, correspondant à la pression osmotique de la solution A. A ce moment de l'eau ne passera pas par

osmose et de la vapeur d'eau ne distillera pas ; par conséquent la

tension de vapeur en b est égale à la tension de vapeur en a plus la pression d'une colonne de vapeur de hauteur h comprise entre ces deux niveaux. Or, la tension de vapeur en b , c'est la tension de vapeur de l'eau F ; la tension de vapeur en a , c'est celle de la solution F' , nous voyons donc que

$$F = F' + h. d,$$

d étant la densité moyenne de la vapeur entre le niveau a et le niveau b .

Or, d'après la formule (1) nous avons $F - F' = Kc$, donc on a l'égalité

$$Kc = hd.$$

D'autre part, la pression osmotique de la solution π est égale à la pression exercée par la colonne de la solution de hauteur h ; si donc D représente la densité de cette solution, cette pression osmotique π sera égale à $h. D$.

Or, nous avons vu que $\pi = Ac$, donc on a

$$Ac = h. D.$$

Rapprochons les deux égalités ainsi obtenues $Kc = hd$ et $Ac = h. D$, nous trouvons en les divisant l'une par l'autre $\frac{K}{A} = \frac{d}{D}$, donc on a :

$$(4) \quad K = A. \frac{d}{D}.$$

Nous obtenons donc ainsi une relation entre les constantes K et A et les poids spécifiques de vapeur d et de la solution D .

Remarquons que cette relation est très générale, elle est indépendante de la température et elle ne suppose pas que la loi d'Avogadro soit exacte.

5. Cherchons maintenant à préciser cette relation. Il s'agit d'établir la valeur de d ; c'est le poids moyen de 1 centimètre cube de la vapeur d'eau compris entre le niveau a et le niveau b . Soit φ la tension moyenne de la vapeur entre ces deux niveaux, et soit T la température absolue du système.

Si M représente le poids moléculaire de l'eau en grammes, le poids de 1 centimètre cube de vapeur d'eau à la température T et

sous la pression φ est égal à $\frac{\varphi \cdot M}{RT}$ où R est la constante des gaz qui correspond aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Par conséquent en remplaçant d par $\frac{\varphi \cdot M}{RT}$ on obtient

$$F - F' = h \cdot \frac{\varphi \cdot M}{RT}$$

Or, nous avons vu que

$$A \cdot c = hD,$$

d'où

$$h = \frac{A \cdot c}{D}$$

donc en remplaçant h par cette valeur on obtient

$$F - F' = \frac{A \cdot c}{D} \cdot \frac{\varphi \cdot M}{RT}$$

ou encore

$$(5) \quad \frac{F - F'}{\varphi} = \frac{A \cdot M \cdot c}{D \cdot R \cdot T}$$

Cette relation nous montre donc que l'abaissement de la tension de vapeur est proportionnel à la concentration c .

D'une manière générale, le raisonnement précédent qui repose uniquement sur l'application de la loi des gaz aux vapeurs montre que, si la pression osmotique est proportionnelle à la concentration, l'abaissement de tension de vapeur doit aussi être proportionnel à la concentration et réciproquement. Par conséquent les lois de la proportionnalité de l'abaissement de tension de vapeur et de la pression osmotique à la concentration ne constituent qu'une seule et même loi.

6. Faisons maintenant une restriction en supposant que la solution soit *diluée*, dans ce cas la densité de la solution se rapprochera beaucoup de l'unité, $D = 1$; de plus, la tension de vapeur moyenne φ différera très peu de F , on peut donc remplacer φ par F , l'expression (5) devient dans ce cas :

$$(6) \quad \frac{F - F'}{F} = \frac{A \cdot M \cdot c}{R \cdot T}$$

La partie gauche de cette expression est appelée l'*abaissement relatif* de la tension de vapeur. Pour cet abaissement relatif *Babo* (1847) avait énoncé la loi (qui porte son nom) que l'abaissement relatif est indépendant de la température. Par conséquent en vertu de la loi de *Babo* la partie droite $\frac{A \cdot M \cdot c}{RT}$ doit être indépendante de la température T ; ceci ne peut être réalisé que si A est proportionnel à la température, donc nous devons remplacer A par une constante a multipliée par la température T , $A = a \cdot T$.

Par conséquent la pression osmotique de la solution est égale à

$$\pi = aT \cdot c$$

la pression osmotique doit donc être proportionnelle à la température absolue.

Les expériences de *Pfeffer* ont complètement confirmé cette proportionnalité exigée en vertu de la loi de *Babo*.

Nous sommes donc arrivés aux deux relations fondamentales :

$$\frac{F - F'}{F} = \frac{a}{R} \cdot M \cdot c \quad \text{et} \quad \pi = a \cdot T \cdot c.$$

Il ne reste plus qu'une seule constante a qui doit être déterminée.

La valeur de cette constante a a été établie théoriquement par *Van't Hoff* (1885), en assimilant un corps dissous à un gaz de même concentration moléculaire, occupant à la même température le même volume que la solution ; la pression osmotique est assimilée à la pression du gaz. On a pour un gaz

$$pv = RT$$

le volume v étant exprimé en centimètres cubes nous pouvons le remplacer par $\frac{1000}{c}$, puisque c représente le nombre de molécules grammes du corps dans un litre, c'est-à-dire dans 1000 centimètres cubes ; on obtient donc

$$p = R \cdot T \cdot \frac{c}{1000}.$$

Par conséquent la constante a est égale à $\frac{R}{1000}$.

Les expériences de Pfeffer sur la mesure de la pression osmotique ont, en effet, confirmé la loi énoncée par Van't Hoff

$$\pi = R. T. \frac{c}{1000}$$

que l'on peut encore écrire

$$(7) \quad \pi v = RT$$

En remplaçant a par $\frac{R}{1000}$ on trouve donc pour les tensions de vapeur

$$(8) \quad \frac{F - F'}{F} = M. \frac{c}{1000}.$$

Cette expression peut être encore modifiée. M est le poids moléculaire du solvant, ici de l'eau, donc $\frac{1000}{M}$ est le nombre de molécules grammes du solvant qui se trouvent dans un litre, dans le cas de l'eau on a $\frac{1000}{18} = 55,5$; désignons par N ce nombre, la formule (8) devient donc

$$(9) \quad \frac{F - F'}{F} = \frac{c}{N}.$$

L'abaissement relatif de la tension de vapeur est égal au rapport des nombres de molécules grammes du corps dissous et du solvant.

3. Conditions d'équilibre entre une solution et le solvant solide. Cryoscopie. — 1. Prenons un vase contenant de l'eau et de la glace, si la quantité de glace est suffisante et que l'on agite modérément le mélange, la température sera égale à 0°. Ajoutons dans ce mélange un corps quelconque soluble dans l'eau qui a été refroidi à 0°, nous verrons qu'une certaine quantité de glace fond et la température du mélange baisse; lorsque l'équilibre s'établira, de la glace se trouvera en équilibre avec une certaine solution à une température inférieure à zéro. D'une manière générale, si on prend une solution d'une concentration donnée et si on met dans cette solution de la glace, pour qu'il y ait équilibre entre la solution et la glace, il faut que leur température soit égale

à une valeur déterminée, inférieure à zéro degré; cette température d'équilibre est appelée *température de congélation de la solution* et on désigne par Δ de combien de degrés cette température est inférieure à zéro.

Ainsi, par exemple, on trouve que pour une solution contenant 45 grammes de saccharose par litre Δ est égal à $0^{\circ},24$; pour une solution de 45 grammes d'urée par litre Δ est égal à $1^{\circ},39$.

2. On se demande, comment varie la température de la congélation d'une solution, d'une part, lorsqu'on fait varier la concentration et, d'autre part, lorsqu'on passe d'un corps à un autre.

a) Déjà en 1776, Blagden avait annoncé que l'abaissement Δ est proportionnel à la concentration de la solution. On peut donc écrire :

$$(10) \quad \Delta = B \cdot c$$

B étant une certaine constante, et c la concentration de la solution exprimée en molécule par litre. Nous trouvons donc de nouveau une relation linéaire, analogue à celle que nous avons obtenue pour l'abaissement de la tension de vapeur et pour la pression osmotique. Mais cette relation linéaire n'est pas réductible directement aux deux précédentes, il y a certaines restrictions qui sont nécessaires, ainsi que nous le verrons dans la suite.

b) La deuxième loi est relative à la constante B; l'abaissement Δ est le même pour des solutions isomoléculaires, c'est-à-dire la constante B est la même pour tous les corps à condition que c soit exprimé en molécule par litre.

Cette deuxième loi est la même que celle que nous avons énoncée dans le cas des tensions de vapeur et des pressions osmotiques, et il est facile de voir que cette loi résulte nécessairement de ces dernières.

En effet, lorsque nous disons qu'une solution est en équilibre avec la glace à une certaine température, nous devons admettre qu'à cette température la tension de vapeur de la solution et celle de la glace sont égales entre elles, puisque sans cela on pourrait facilement réaliser un mouvement perpétuel. Supposons donc que nous ayons une solution A contenant c molécules de saccharose par litre et une solution B contenant c molécules d'urée par litre; les

tensions de vapeur de ces solutions sont égales entre elles ; d'autre part, à la température de congélation de la solution A il y a égalité de la tension de vapeur de cette solution avec la tension de vapeur de la glace, par conséquent à cette même température la tension de vapeur de la glace sera égale à la tension de vapeur de la solution B, donc la température de congélation de B est égale à la température de congélation de A.

Cette considération montre immédiatement que tous les corps, qui font exception à cette loi pour les tensions de vapeur et la pression osmotique, doivent également faire exception pour l'abaissement du point de congélation ; de sorte que pour les sels, bases et acides on aura

$$\Delta = i \cdot Bc$$

et dans cette formule le facteur i sera le même que dans les expressions correspondantes relatives à la pression osmotique et à la tension de vapeur.

3. Nous avons déjà indiqué plus haut que la loi de proportionnalité de l'abaissement du point de congélation à la concentration de la solution ne résulte pas immédiatement de la proportionnalité de la pression osmotique à la concentration. Il y a là une loi nouvelle, et on doit se demander quelles sont les conditions nécessaires et suffisantes pour mettre en rapport ces différentes lois.

Lorsque nous avons étudié le rapport entre la tension de vapeur d'une solution et sa pression osmotique, nous avons comparé des solutions de différentes concentrations en supposant que la température était la même et ne changeait pas. Pour comparer l'abaissement du point de congélation à la pression osmotique ou à la tension de vapeur, on est obligé de comparer des solutions qui sont à des températures différentes ; ceci nécessite l'application des principes de la thermodynamique dans lesquels on envisage le travail mécanique que l'on peut obtenir, lorsqu'un système de corps abandonne une certaine quantité de chaleur à d'autres corps, se trouvant à une température plus basse.

On sait que lorsque l'on a un ensemble de corps A à une température T_1 et un autre ensemble de corps B à une température T_2 , si on puise aux corps A une quantité de chaleur Q et qu'on la trans-

porte par des transformations réversibles aux corps B, le travail mécanique qui pourra être engendré par ce transport de chaleur des corps chauds aux corps froids sera égal à

$$(11) \quad \bar{c} = E. Q. \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

dans cette expression E est l'équivalent mécanique de la chaleur = 425 ; cette formule exprime que, lorsqu'une quantité de chaleur Q est transportée d'une manière réversible de la température T_1 à la température T_2 , on pourra utiliser sous forme de travail mécanique seulement une fraction de cette chaleur, fraction égale à $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, les températures étant exprimées en températures absolues.

Supposons donc que nous ayons une certaine solution de concentration c à 0° , placée dans un cylindre muni d'un piston et ayant une paroi semi-perméable communiquant avec un réservoir qui contient de l'eau à 0° . En appuyant sur le piston avec une force très peu supérieure à la pression osmotique π , nous pourrions faire sortir par la paroi semi-perméable 1 gramme d'eau à zéro degré, le travail mécanique sera donc égal à π .

Congelons ce gramme d'eau, il nous fournira une quantité de chaleur égale à ρ , qui est la chaleur latente de solidification de l'eau ; puis abaissons la température de ce gramme de glace à $-\Delta^\circ$.

Mettons cette glace en contact avec la solution de concentration c refroidie à $-\Delta^\circ$, il se trouve en équilibre avec la solution. Faisons fondre sans changer la température ce gramme de glace en contact avec cette solution (que nous supposons en quantité suffisamment grande pour que la fusion ne change pas sensiblement la concentration), il absorbe une quantité de chaleur égale à ρ .

Enfin, prenons 1 gramme de cette solution à $-\Delta^\circ$, portons le à 0° et mélangeons à la solution qui se trouve dans le cylindre.

Nous avons accompli un cycle, nous sommes revenu au point de départ et toutes les transformations successives dont se compose le cycle sont supposées réversibles. Dans ce cas, en supposant que la chaleur spécifique de la glace est égale à la chaleur spécifique de la solution, et en supposant que la solution est diluée, le travail mécanique accompli, c'est-à-dire π est égal en vertu du principe de la

thermodynamique (10) à $E \cdot \rho \cdot \frac{\Delta}{273}$, donc on a :

$$(12) \quad \pi = E \cdot \rho \cdot \frac{\Delta}{273}$$

ρ est la chaleur latente de solidification de l'eau à 0°, Δ est l'abaissement du point de congélation de la solution et E et l'équivalent mécanique de la chaleur.

Cette expression relie donc l'abaissement Δ à la pression osmotique et par conséquent aussi à la tension de vapeur. Comme la pression osmotique π est proportionnelle à la concentration c ; il en résulte que Δ doit être aussi proportionnel à la concentration.

On voit donc que pour établir cette relation entre π et Δ on est obligé de faire plusieurs hypothèses qui sont exigées pour l'application de la formule thermodynamique (10). Parmi ces hypothèses, la plus importante est celle de la réversibilité des différentes transformations du cycle précédent.

Nous voyons donc que la relation entre la pression osmotique et la tension de vapeur est plus générale que la relation avec l'abaissement du point de congélation. Cette remarque a une importance non seulement théorique, mais aussi pratique.

En effet, on peut rencontrer des cas dans lesquels une solution qui est à une température T_1 ne revient pas à son état primitif, lorsqu'elle a été portée à une température T_2 et puis ramenée à T_1 ; dans ce cas le cycle précédent n'est plus réversible, et la relation entre π et Δ ne subsiste pas; c'est ce qui peut se produire pour les solutions colloïdales et pour certains mélanges qui peuvent donner lieu à des réactions chimiques ou à des transformations irréversibles. Nous reviendrons sur ces remarques dans le chapitre sur les colloïdes. Dans ce cas on n'a donc plus le droit de déduire la pression osmotique de l'abaissement du point de congélation; de même la mesure de l'abaissement cryoscopique ne peut pas permettre d'en conclure la valeur du poids moléculaire du corps qui se trouve dans l'eau.

4. Conditions d'équilibre entre les solutions d'un même corps dans deux solvants non miscibles. Coefficient de partage. Abaissement de solubilité. — i. Mettons sous une cloche un volume déterminé d'eau et remplissons l'espace au-dessus avec

de l'acide carbonique ; on sait qu'une certaine quantité de CO_2 se dissoudra dans l'eau, et le système se trouvera en équilibre, lorsque la concentration de l'acide carbonique dans l'eau aura atteint une certaine limite appelée solubilité s ; cette solubilité varie avec la pression ; d'après la loi d'Henry (1803) elle est proportionnelle à la pression. Ainsi, par exemple, 1 000 centimètres cubes d'eau dissolvent à 15° :

à la pression de	70 ^{mm} Hg.	944 ^{cc} de CO_2
»	» 147	»	2 162 »
»	» 311	»	4 500 »

le rapport de la solubilité à la pression est égal dans ces trois cas à 13,5, 14,5 et 14,5.

Cette loi d'Henry peut encore s'énoncer d'une manière un peu différente ; soient c_1 la concentration moléculaire de CO_2 dans l'eau et c_2 la concentration moléculaire du gaz carbonique au-dessus de l'eau, c'est-à-dire le nombre de grammes molécules de CO_2 qui se trouvent dans un litre de l'atmosphère de la cloche, cette concentration c_2 est proportionnelle à la pression dans la cloche, on peut donc dire que le rapport $\frac{c_1}{c_2}$ est constant.

Par conséquent, si nous avons une cloche contenant de l'eau et au-dessus de l'air exempt de CO_2 et si nous introduisons du gaz carbonique dans cette cloche, ce gaz se partagera entre l'atmosphère et l'eau de la cloche ; l'équilibre sera établi, lorsque le rapport $\frac{c_1}{c_2}$ aura atteint une certaine valeur ε , qu'il est naturel d'appeler *coefficient de partage*. La loi d'Henry peut donc s'énoncer en disant que le coefficient de partage reste constant, lorsque la pression du gaz varie. Nous verrons, en effet, que cette manière d'énoncer cette loi nous sera très utile dans la suite.

2. Plaçons sous une cloche deux liquides A et B non miscibles entre eux et introduisons une certaine quantité de CO_2 dans cette cloche. Ce gaz se partagera entre l'atmosphère de la cloche et les deux liquides et possèdera au moment de l'équilibre les concentrations c_1 , c'_1 et c_2 . D'après la loi d'Henry les rapports $\frac{c_1}{c_2}$ et $\frac{c'_1}{c_2}$ sont constants, par conséquent le rapport des concentrations de CO_2 dans les deux liquides $\frac{c_1}{c'_1}$ sera constant.

Nous pouvons faire l'expérience d'une autre manière. Prenons une solution de CO_2 dans le liquide A et agitions la avec une certaine quantité du liquide B pur, puis laissons reposer de façon que les deux liquides se séparent; l'acide carbonique se partagera entre ces deux liquides et le rapport des concentrations $\frac{c_1}{c_1'}$ possèdera une certaine valeur constante indépendante de la quantité de CO_2 ; ce rapport $\frac{c_1}{c_1'}$ s'appelle *coefficient de partage* de CO_2 entre les deux liquides A et B.

Ainsi nous voyons que la constance du coefficient de partage d'un gaz entre deux liquides résulte directement de la loi d'Henry.

Il est naturel de se demander, si dans le cas d'un corps non gazeux le partage de ce corps entre deux solvants non miscibles se fait d'après la même loi. Les recherches de *Berthelot* et *Jungfleisch* (1) ont montré que dans ces cas aussi le rapport des concentrations c_1 et c_2 dans les deux solvants est constant quelle que soit la quantité du corps dissous. Voici, par exemple, les concentrations de l'acide succinique dans l'eau et dans l'éther, ainsi que les valeurs du coefficient de partage :

c_1 concentration dans l'eau	c_2 concentration dans l'éther	$\frac{c_1}{c_2} = \varepsilon$
2,4 gr. par litre	0,46	5,2
7,0 »	1,3	5,2
12,1 »	2,2	5,4

Par conséquent on peut dire que deux solutions d'un même corps faites dans deux solvants non miscibles seront en équilibre entre elles, lorsque le rapport des concentrations de ces deux solutions sera égal à une certaine valeur bien déterminée ε .

3. La loi précédente est-elle générale? De même que pour les tensions de vapeurs, la pression osmotique et les points de congélation des solutions, nous avons rencontré un grand nombre de corps faisant exception, dans le cas présent également beaucoup de corps échappent à la loi de la constance du coefficient de partage. Ainsi pour les gaz tels que l'ammoniaque, l'anhydride sulfureux et l'acide chlorhydrique la loi d'Henry ne s'applique pas. D'une manière

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 26, 1872, p. 396.

générale cette loi ne s'applique pas dans tous les cas où le corps dissous ne se trouve pas dans le même état moléculaire dans les solvants qui sont en équilibre ; par exemple, si ce corps possède dans le solvant B un poids moléculaire double de celui qu'il possède dans le solvant A, le coefficient de partage ne sera pas constant, de même encore, si le corps se dissocie dans l'un des solvants ou bien donne lieu à une réaction chimique le rapport $\frac{c_1}{c_2}$ ne sera pas constant. Ainsi, par exemple, l'acide benzoïque se répartit entre l'eau et le benzène, et le coefficient de partage ne reste pas constant, comme on le voit d'après les nombres suivants :

c_1 concentration dans l'eau	c_2 concentration dans le benzène	$\frac{c_1}{c_2}$
1,50 gr. par litre	24,2 gr. par litre	0,062
1,95 »	41,2 »	0,048
2,89 »	97,0 »	0,030

ce fait est dû à ce que l'acide benzoïque possède dans le benzène des molécules doubles. De même aussi le coefficient de partage du chlore entre l'eau et le tétrachlorure de carbone n'est pas constant par suite de l'action chimique entre le chlore et l'eau.

4. Supposons maintenant que nous ayons deux liquides A et B très peu solubles l'un dans l'autre, par exemple de l'eau et de l'éther ; soit s la solubilité de l'éther dans l'eau. Si à ce mélange d'éther et d'eau on ajoute un corps (par exemple du toluène) qui n'est soluble que dans l'un des deux solvants, l'éther dans l'exemple présent, la solubilité de l'éther dans l'eau diminuera et deviendra égale à s' . Cette diminution de solubilité résulte directement des considérations précédentes.

En effet, mettons sous une cloche deux vases ouverts contenant l'un de l'eau (A), l'autre de l'éther (B) ; l'eau et l'éther vont s'évaporer et une certaine quantité d'éther passera par distillation en A, de même qu'une certaine quantité d'eau passera en B ; l'équilibre s'établira, lorsque le vase A contiendra de l'éther dissous dans l'eau à la concentration s et le vase B de l'eau dissous dans l'éther à une certaine concentration limite e . A ce moment il y aura donc un équilibre entre le liquide du vase A et la vapeur d'éther qui se trouve dans la cloche. Si nous désignons par F la tension de va-

peur de l'éther à la température de l'expérience, cette tension de vapeur sera en équilibre avec la solution d'éther dans l'eau et, d'après la loi d'Henry, il doit y avoir proportionnalité entre F et s ; nous pouvons donc écrire la relation

$$(13) \quad s = b. F$$

où b est une certaine constante.

Ajoutons maintenant dans le vase B du toluène qui n'est soluble que dans l'éther, la tension de vapeur de l'éther diminuera et deviendra égale à F' , par conséquent la solubilité de l'éther dans l'eau du vase A devra diminuer, et la nouvelle concentration s' sera toujours proportionnelle à la tension de vapeur de l'éther, donc

$$s' = b. F'$$

Or, nous avons vu précédemment que la diminution de tension de vapeur est proportionnelle à la concentration :

$$F - F' = Kc$$

nous en déduisons donc immédiatement que l'abaissement de la solubilité de l'éther dans l'eau est proportionnel à la concentration c de la solution de toluène dans l'éther :

$$(14) \quad s - s' = b. K. c.$$

Nous avons trouvé plus haut l'expression de la constante K ; elle est égale à $F \cdot \frac{M}{1000}$ où M est le poids moléculaire du solvant, c'est-à-dire de l'éther; en effet, nous avons obtenu la formule

$$(15) \quad \frac{F - F'}{F} = M \cdot \frac{c}{1000}.$$

En remplaçant les valeurs des tensions de vapeurs F et F' par $\frac{s}{b}$ et $\frac{s'}{b}$ nous obtenons comme relation définitive

$$\frac{s - s'}{s} = M \frac{c}{1000}.$$

Ou encore

$$(16) \quad \frac{s - s'}{s} = \frac{c}{N}.$$

Par conséquent la diminution relative de solubilité est proportionnelle à la concentration moléculaire du toluène dans l'éther. Ce résultat découle donc directement de la loi de diminution de tension de vapeur et de la loi d'Henry.

Cette diminution de solubilité peut être appliquée au même titre que la mesure des tensions de vapeur à la détermination des poids moléculaires, ainsi que l'a montré *Nernst* ⁽¹⁾. La précision des mesures est la même que celle des déterminations cryoscopiques, et les mesures sont plus rapides grâce à l'application d'une méthode volumétrique de *Tolloszko* ⁽²⁾ qui sera décrite plus loin.

Nous voyons donc que la solubilité du liquide B dans le liquide A sera diminuée de la même grandeur, lorsqu'on ajoutera à B des quantités équimoléculaires de différents corps insolubles en A. Il est évident, d'après ce qui précède, que les mêmes corps qui présentent des écarts aux lois de l'abaissement de la tension de vapeur n'obéiront pas non plus à la loi de la diminution de solubilité; pour ces corps on aura la relation

$$s - s' = i. b. K. c$$

le facteur *i* étant le même que dans le cas de tonométrie, de pression osmotique et de cryoscopie.

5. Conclusion générale. Expression du travail osmotique.

— 1. La conclusion générale qui résulte des paragraphes précédents est qu'entre le solvant et une solution existe une certaine liaison telle, que pour séparer d'une solution une quantité déterminée du solvant, il faut dépenser un certain travail. La grandeur de ce travail dépend de la concentration de la solution. Il est le même lorsqu'on remplace le corps dissous par d'autres corps pris en quantité équimoléculaire, il est donc indépendant et de la nature chimique du solvant et de celle du corps dissous, ce n'est que la concentration moléculaire de la solution qui importe. Pour un grand nombre de corps dissous dans l'eau (les acides, bases et sels) ce travail dépend de la concentration moléculaire multipliée par un

⁽¹⁾ NERNST. — *Ueber ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung. Zeit. f. phys. Chem.* 6, 1890, p. 16-36.

⁽²⁾ TOLLOSZKO. — *Ueber Löslichkeiterniedrigung. Zeit. f. phys. Chem.* 20, 1896, p. 389-411.

certain facteur i — « le coefficient isotonique » — plus grand que l'unité et variable d'un corps à l'autre.

Nous devons maintenant chercher à calculer la valeur de ce travail, on aura, en effet, souvent occasion de traiter des problèmes dans lesquels une solution se concentre ou se dilue et où on devra connaître la valeur du travail qui correspond à ces changements de concentration.

2. *Gaz.* Considérons d'abord le cas des gaz. Soit un volume v d'un gaz sous une pression p ; nous mesurons les volumes en litres et les pressions en atmosphères; la température de ce gaz étant maintenue constante et égale à T (température absolue) comprimons ce gaz d'une fraction de volume extrêmement petite dv , ce gaz occupera alors le volume $v - dv$ et se trouvera sous une pression égale à $p + dp$; le travail nécessaire pour produire cette compression est évidemment égal à $p dv$; si nous désignons par $d\bar{\zeta}$ ce travail élémentaire nous pouvons écrire l'égalité :

$$d\bar{\zeta} = p dv.$$

Ce gaz étant supposé comme obéissant à la loi de Mariotte, nous avons la relation

$$pv = RT$$

donc

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

substituons cette valeur de p dans l'expression du travail élémentaire, nous obtenons :

$$(17) \quad d\bar{\zeta} = RT \cdot \frac{dv}{v}.$$

Si nous avons un gaz qui, sous une pression p_1 , occupe un volume v_1 et que nous le comprimons en maintenant sa température constante jusqu'à ce qu'il occupe le volume v_2 , nous devons dépenser un certain travail $\bar{\zeta}$ qui sera égal à une somme de travaux élémentaires pareils au précédent. La valeur de ce travail $\bar{\zeta}$ s'obtiendra donc par une simple intégration :

$$(18) \quad \bar{\zeta} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

Ce travail est exprimé d'après les unités choisies en litres-atmosphères. Calculons d'abord à quoi est égale la constante R et quelle sera la valeur de ce travail exprimé en centimètres-grammes ou en kilogrammes-mètres.

Soit m le nombre de grammes molécules du gaz contenues dans le volume v à la pression p ; on sait que, si un litre contient à zéro degré ($T = 273$) un gramme-molécule d'un gaz, la pression p_0 est égale à 22,3 atmosphères, donc dans ce cas pour une molécule d'un gaz on a

$$22,3 = R. 273$$

par conséquent

$$R = \frac{22,3}{273} = 0,0821.$$

Dans le cas où le volume v contient m molécule du gaz la constante R sera donc égale à

$$m. 0,0821.$$

Le travail exprimé en litres-atmosphères est donc égal à

$$\mathfrak{C} = m. 0,0821. T \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

La pression d'une atmosphère est égale au poids d'une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur et de 1 décimètre de section (c'est-à-dire 100 centimètres carrés), le poids spécifique du mercure étant égal à 13,596, cette pression par décimètre carré est égale à

$$100.76. 13,596 = 100330 \text{ grammes.}$$

Le travail de un litre-atmosphère est mesuré par le produit de cette force par la longueur de 10 centimètres (= 1 décimètre), c'est-à-dire :

$$1 \text{ litre-atmosphère} = 1003300 \text{ gr.-cent.} = 10,333 \text{ kilogr.-mètres}$$

Par conséquent le travail précédent \mathfrak{C} exprimé en grammes-centimètres est égal à :

$$\mathfrak{C} = m. 0,0821. 1003300. T \ln \frac{v_1}{v_2} = m. 84800. T \ln \frac{v_1}{v_2} \text{ gr. cent.}$$

et en kilogrammes-mètres :

$$\tau = m. 0,848. T \ln \frac{v_1}{v_2} \text{ kilogrammes-mètres.}$$

Si nous voulons exprimer ce travail en quantité de chaleur Q exprimée en calorie, nous devons diviser par l'équivalent mécanique de la chaleur 42 600, donc

$$Q = \frac{\tau}{42\,600} = m. 1,99. T \ln \frac{v_1}{v_2} \text{ calories.}$$

Donnons maintenant un exemple numérique. Soit un litre d'oxygène à la pression atmosphérique et à la température de 27° ; il s'agit de calculer le travail nécessaire pour comprimer cet oxygène, à la même température, de façon que son volume soit égal à un demi-litre. Nous avons $v_1 = 1$, $v_2 = 0,5$, donc $\frac{v_1}{v_2} = 2$ et le logarithme naturel $\ln 2$ est égal à

$$\ln 2 = 2,3 \log 2 = 0,6923.$$

Il faut calculer m ; le poids de 1 litre d'oxygène à 0° et à la pression atmosphérique est égal à 1,1053 grammes, donc 1 litre d'oxygène à 27° et à la pression atmosphérique aura un poids égal à

$$1,1053. \frac{273}{273 + 27} = 1,006 \text{ grammes}$$

le poids moléculaire de l'oxygène est égal à 16, donc m sera égal à

$$\frac{1,006}{16} = 0,063$$

le volume donné d'oxygène contient 0,063 molécules-grammes de ce gaz.

Le travail nécessaire pour la compression de l'oxygène sera donc égal en kilogrammes-mètres à

$$\tau = m. 0,848. T. \ln \frac{v_1}{v_2} = 0,063. 0,848. 300. 0,6923 = 11,07 \text{ kg. m.}$$

3. *Solutions.* Examinons maintenant le cas des solutions. Soit une solution de volume v_1 contenant par litre c_1 molécules du corps

dissous ; par un procédé quelconque, par exemple, en comprimant cette solution au moyen d'un piston à paroi semi-perméable, nous pouvons enlever une certaine quantité d'eau et amener le volume à devenir égal à v_2 , la concentration deviendra donc égale à c_2 ; il s'agit de calculer quel est le travail nécessaire pour produire ce changement de concentration, nous l'appellerons travail osmotique. Soient π_1 et π_2 les pressions osmotiques de la solution au début et à la fin de l'opération exécutée à la température constante T.

Nous avons vu que l'on a d'après la loi de Van't Hoff

$$\pi v = RT.$$

Le nombre de molécules du corps contenu dans le volume v_1 est égal à $v_1 \cdot c_1 = m$.

Comme le raisonnement est identiquement le même que dans le cas du gaz, le travail cherché aura pour expression :

$$\bar{c} = m \cdot 84800 T \ln \frac{v_1}{v_2} \text{ grammes-centimètres}$$

ou bien

$$\bar{c} = m \cdot 0,848 \cdot T \cdot \ln \frac{v_1}{v_2} \text{ kilogrammes-mètres.}$$

Puisque les concentrations c_1 et c_2 sont inversement proportionnelles aux volumes v_1 et v_2 , on peut remplacer $\frac{v_1}{v_2}$ par $\frac{c_2}{c_1}$, donc l'expression définitive devient :

$$\bar{c} = m \cdot 84800 \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ grammes-centimètres}$$

ou bien

$$\bar{c} = m \cdot 0,848 T \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ kilogrammes-mètres.}$$

Donnons un exemple : quel est le travail osmotique nécessaire pour concentrer à la température de 27° un litre d'une solution décimale de saccharose jusqu'à une concentration normale ?

Nous avons dans ce cas

$$c_1 = 0,1, \quad c_2 = 1, \quad v_1 = 1,$$

donc

$$m = v_1 \cdot c_1 = 0,1, \quad T = 273 + 27 = 300, \quad \ln \frac{c_2}{c_1} = \ln 10 = 2,30$$

par conséquent le travail osmotique est égal à

$$\mathcal{E} = m. 0,848. T. \ln \frac{c_2}{c_1} = 0,1. 0,848. 300. 2,3 = 58,5 \text{ kgr. m.}$$

Dans le cas où on produit le changement de concentration par évaporation du solvant ou par sa congélation il faudra évidemment ajouter au travail osmotique précédent celui qui correspond au changement d'état du solvant ; ce travail sera mesuré par la chaleur latente de vaporisation ou de solidification du solvant.

Nous verrons, surtout dans l'étude des piles, de quelle utilité les calculs précédents nous seront ; ils nous permettront, en effet, de calculer la force électromotrice d'une pile et de la rattacher à la pression osmotique ou à la tension de vapeur des liquides qui interviennent dans cette pile ; nous ne pouvons pas donner ces calculs dans ce chapitre, puisque nous serions obligés d'empiéter sur les chapitres suivants relatifs à la théorie des ions et à la signification des coefficients isotoniques des solutions d'électrolytes.

CHAPITRE II

—

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS

6. Electrolytes et non électrolytes. Résistance et conductivité électrique des solutions. — Si on plonge deux électrodes dans un liquide et qu'on les réunisse aux deux pôles d'une pile, on voit que pour certains liquides le courant électrique passe, pour d'autres il ne passe pas. Si on compare entre elles différentes solutions aqueuses, on trouve que les solutions des *sels*, *acides* ou *bases*, laissent passer le courant électrique. Au contraire, les solutions d'un grand nombre de corps organiques, par exemple sucre, urée, alcool, ne laissent pas passer le courant électrique. On désigne le premier groupe de corps sous le nom d'*électrolytes* et le second groupe sous le nom de *non électrolytes*.

Si nous prenons un électrolyte, par exemple l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique, et que nous plongeons les deux électrodes dans cet électrolyte *pur*, nous verrons que le courant ne passe pas. De même il ne passe pas dans l'eau distillée pure. Au contraire, si on ajoute de l'eau distillée à l'acide précédent, la solution devient conductrice. En faisant varier la proportion de l'eau on trouve que la conductivité électrique varie et que pour une certaine proportion il existe un optimum de conductivité. — Il est important de pouvoir déterminer numériquement les valeurs de la conductivité électrique de différentes solutions et d'étudier comment elle varie avec la concentration et avec la nature des solutions.

On sait que lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers une solution la loi d'Ohm donne la relation $I = \frac{V}{R}$.

I , est l'intensité du courant qu'on mesure en *Ampères* ;

V , est la différence de potentiel exprimée en *Volt* ;

R , est la résistance électrique exprimée en *Ohm*.

La résistance R est proportionnelle à la distance des électrodes et inversement proportionnelle à leur surface. On appelle *résistance spécifique* ρ la valeur de la résistance, lorsque les électrodes ont 1 centimètre carré de surface et sont distantes de 1 centimètre. L'inverse de la résistance électrique est appelé par définition *conductivité*. La *conductivité spécifique* k est donc égale par définition à $\frac{1}{\rho}$.

Dans le cas des solutions il est important de pouvoir rattacher la conductivité électrique à la concentration. Si une solution contient dans un litre m grammes-molécules d'un corps, le *volume moléculaire*, c'est-à-dire le volume de la solution qui contiendra 1 gramme molécule du corps sera égal à $\tau = \frac{1}{m}$ exprimé en litres.

On désigne depuis Kohlrausch sous le nom de *conductivité moléculaire* λ d'une solution le produit de la conductivité spécifique par le volume moléculaire

$$\lambda = \tau \cdot k = \frac{k}{m}.$$

Exemple : Une solution à 5 % de KCl a une résistance spécifique $\rho = 14,64$ ohms ; la conductivité spécifique de cette solution est donc égale à

$$k = \frac{1}{\rho} = 0,0690.$$

La concentration moléculaire de cette solution est égale $\frac{50}{74,5} = 0,67$ normale (74,5 est le poids moléculaire de KCl). Le volume moléculaire est donc égal à

$$\tau = \frac{1}{m} = \frac{1}{0,67} = 1,49 \text{ litres.}$$

La conductivité moléculaire est égale à

$$\lambda = \tau k = 1,49 \cdot 0,069 = 0,1028.$$

Dans ce cas le volume moléculaire est exprimé en litres ; si on l'exprime en centimètres cubes, il faut multiplier λ par 1 000, la conductivité moléculaire deviendra donc alors égale à

$$\lambda = 102,8.$$

7. Méthode de Kohlrausch pour la détermination de la conductivité électrique des solutions. — Le principe de cette méthode est l'emploi du pont de Wheaston, l'une des branches duquel contient une résistance connue et l'autre la résistance à mesurer. Dans le cas des solutions une complication s'introduit par suite des phénomènes d'électrolyse et de polarisation. Il faut donc réduire au minimum ces actions. La méthode la plus simple, qui donne des résultats très exacts, lorsqu'elle est employée avec les précautions nécessaires, est la méthode de *Kohlrausch*. La solution étudiée est placée dans un vase à résistance dans lequel plongent

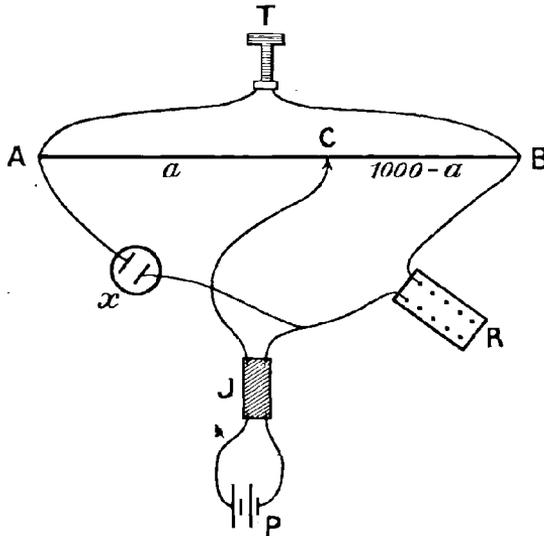


Fig. 3.

deux électrodes en platine, recouvertes de noir de platine; ceci a pour effet d'augmenter leur surface de 5 à 10 fois. La polarisation se trouve ainsi fortement diminuée. Pour réduire au minimum les effets d'électrolyse et de polarisation on fait passer à travers la solution un courant alternatif, provenant d'une petite bobine d'induction, donnant de 200 à 500 oscillations à la seconde. Comme appareil de zéro on emploie le téléphone. Le dispositif des appareils est le suivant :

Le courant d'une pile P produit dans une bobine d'induction J un courant induit qui se partage entre une boîte à résistance connue

R et la solution de résistance x . Les deux branches du pont de Wheaton se réunissent en C.

Le pont AB est formé d'un fil en platine iridié de 1 mètre de longueur. La figure montre immédiatement que si le rapport des longueurs $\frac{AC}{CB}$ est égal au rapport $\frac{x}{R}$ les points A et B seront au même potentiel, le téléphone placé entre ces points ne recevra alors aucun courant. Par conséquent, en déplaçant le curseur C le long du fil, on entendra dans le téléphone un son dont l'intensité passera par un minimum, et la position du curseur C correspondant à ce minimum sera précisément celle pour laquelle $\frac{x}{R} = \frac{AC}{CB} = \frac{a}{1000 - a}$, a étant la longueur AC exprimée en millimètres.

La résistance R de la boîte étant connue, on calculera la valeur de x d'après l'expression

$$x = R \frac{a}{1000 - a}$$

On aura donc ainsi la grandeur de la résistance de la solution exprimée en ohm. Il s'agit maintenant de savoir à quoi est égale sa résistance spécifique. Cette dernière s'obtient en divisant x par une certaine constante, laquelle dépend de la grandeur des électrodes et de leur distance. C'est ce qu'on appelle la *constante de capacité* du vase, désignons la par A. Pour déterminer cette constante on fait des mesures avec des solutions titrées, dont la résistance spécifique a été mesurée avec beaucoup de soin par des méthodes directes. On se sert, en général, comme solutions étalons de KCl à la concentration normale, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{100}$ normale. La température ayant une grande importance, on devra faire les mesures dans un thermostat à température bien fixe. Si on opère à 25° la conductivité spécifique est égale

pour KCl normale	0,1118
KCl $\frac{1}{10}$ »	0,0129
KCl $\frac{1}{50}$ »	0,00276
KCl $\frac{1}{100}$ »	0,00141

Exemple numérique : KCl $\frac{1}{50}$ normale, la résistance R étant égale

à 50 ohms, le minimum d'intensité du son dans le téléphone correspond à la division du pont 667 donc

$$x_1 = 50 \frac{667}{1000 - 667} = 100,15 \text{ Ohms.}$$

Pour $R = 100$ le minimum se trouve à la division 502,5 donc

$$x_2 = 100 \frac{502,5}{1000 - 502,5} = 101,00.$$

La moyenne de ces deux valeurs est donc égale à

$$x = 100,57 \text{ Ohms.}$$

La conductivité spécifique k de cette solution est égale à 0,00276 donc la constante de capacité du vase est égale à

$$\Lambda = k.x = 0,00276. 100,57 = 0,278.$$

Il faudra donc diviser par 0,278 la résistance d'une solution quelconque mesurée dans ce vase pour obtenir la valeur de la résistance spécifique de cette solution.

L'emploi de la méthode de Kohlrausch nécessite un certain nombre de précautions.

1° On doit éviter la production de self induction dans le circuit. La boîte de résistance doit donc être à enroulement bifilaire, le téléphone très petit, la bobine d'induction à un faible nombre de tours.

2° La température des solutions doit être bien fixe. Le vase à résistance doit donc plonger dans un thermostat à eau et, de plus, il ne faut pas laisser passer le courant induit trop longtemps à travers la solution, puisque dans certains cas, pour des solutions à conductivité faible, il s'ensuit une élévation de température.

3° Les électrodes doivent être platinées d'une façon régulière et on doit se rappeler que le noir de platine retient très facilement, par occlusion, du chlore et de l'hydrogène.

4° La grandeur du vase et des électrodes, ainsi que leur distance, seront choisies en rapport avec la résistance à mesurer. On évitera de mesurer des résistances inférieures à 10 Ohms, les effets de polarisation devenant sensibles dans ce cas.

5° Le volume du liquide placé dans un vase à résistance devra

être toujours le même, la constante de capacité A du vase variant un peu avec ce volume.

6° La résistance R de la boîte que l'on doit opposer à celle de la solution devra être choisie de façon à ce que le minimum tombe entre la division 300 et la division 700 du pont de Wheaston ; la précision des mesures étant bien supérieure dans cette région du pont que vers les extrémités.

7° Il faudra avoir soin de calibrer le pont, ce que l'on fait avec un étalon quelconque (par exemple une boîte de résistance bien graduée).

8° L'intensité du courant qui traverse la solution doit être faible, par conséquent, lorsqu'on mesurera de grandes conductivités on aura soin d'intercaler une résistance supplémentaire dans la branche CJ (voir *fig. 3*) du circuit induit.

9° L'eau distillée employée pour les solutions doit être aussi pure que possible. On la purifiera par distillation ou par congélation (procédé de Nernst) et on la débarrassera de l'acide carbonique en faisant passer pendant une demi-heure un courant d'air dépourvu de CO².

10° Les vases à résistance doivent être en verre difficilement soluble (verre d'Iéna), de plus, pour diminuer la solubilité du verre, on lavera les vases à la vapeur d'eau chaude. (Procédé de Kohlrausch).

En tenant compte de toutes ces conditions on peut déterminer facilement à $\frac{1}{200}$ près la conductivité électrique d'une solution.

8. Résultats numériques des mesures de conductivité électrique des solutions. — La conductivité électrique de différentes solutions aqueuses varie, d'une part, avec la nature du corps dissous et, d'autre part, avec la concentration.

Pour les solutions qui conduisent le mieux, par exemple HCl, H₂SO₄ en solutions environ à 30 %, la conductivité spécifique a une valeur voisine de l'unité.

Les solutions des acides forts ont la plus grande conductivité électrique, puis viennent les bases fortes, puis les solutions des sels neutres et enfin les solutions des acides et des bases faibles.

Donnons quelques exemples numériques, ce sont les valeurs des

conductivités spécifiques de différentes solutions à 5 % mesurées à 18° par Kohlrausch.

Corps	k	Corps	k
HCl 5 %	0,3948	NaNO ₃ 5 %	0,0436
HBr	0,1908	Na ₂ SO ₄	0,0409
HI	0,1332	K ₂ SO ₄	0,0458
H ₂ SO ₄	0,2085	CuSO ₄	0,0109
Na(OH)	0,1969	H COOH	0,0055
Li(OH)	0,2396	CH ₃ COOH	0,0012
KCl	0,0690	C ₂ H ₅ COOH	0,0009
NH ₄ Cl	0,0918	Acide tartrique.	0,0060
NaCl	0,0672	NH ₄ OH	0,0010
AgNO ₃	0,0256		

Nous commencerons par étudier l'influence de la concentration sur la conductivité électrique.

Lorsqu'on diminue de plus en plus la concentration d'une solution la conductivité devient de plus en plus faible, mais il n'y a pas proportionnalité entre le degré de dilution d'une solution et la diminution de sa conductivité spécifique ; en effet, le produit du volume moléculaire (c'est-à-dire du degré de dilution d'une solution) par la conductivité spécifique ne reste pas constant, mais augmente à mesure que l'on dilue la solution. Nous avons vu plus haut que *Kohlrausch* a désigné ce produit par le nom de *conductivité moléculaire*

$$\lambda = k \cdot v.$$

L'expérience montre donc que si la concentration d'une solution diminue, sa conductivité moléculaire augmente ; cette augmentation ne se produit pourtant pas indéfiniment, en effet, si on dilue de plus en plus la solution, on voit que pour des corps bons conducteurs de l'électricité (par exemple acides et bases fortes ou sels neutres), la conductivité moléculaire tend vers une limite déterminée. Cette limite est environ égale :

- à 370 à 400 pour les acides ;
- à 200 à 250 pour les bases ;
- à 100 à 130 pour les sels ;

Voici quelques exemples numériques des conductivités moléculaires de différentes solutions à 18° ;

Concentrations moléculaires		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	Na(OH)	K(OH)
1	normale	301	310	198	160	184
0,5	»	327	324	205	172	197
0,1	»	355	350	225	183	213
0,05	»	360	357	253	190	219
0,01	»	370	368	308	200	228
0,005	»	373	371	330	203	230
0,001	»	377	375	361	208	234
0,0005	»	—	—	368	—	—
0,0002	»	—	—	—	—	—
0,0001	»	—	—	—	—	—

Concentrations moléculaires		KCl	NaCl	NaNO ₃	AgNO ₃	CuSO ₄
1	normale	98,2	74,4	66,0	67,8	25,8
0,5	»	102,3	80,9	74,2	77,8	30,8
0,1	»	111,9	92,5	87,4	94,7	45,0
0,05	»	115,9	95,9	91,4	100,1	51,4
0,01	»	122,5	102,8	97,1	108,7	72,2
0,005	»	124,6	104,8	98,9	111,0	81,5
0,001	»	127,6	107,8	101,8	114,0	101,6
0,0005	»	128,3	108,5	102,5	114,5	106,8
0,0002	»	129,1	105,2	103,3	115,2	111,1
0,0001	»	129,5	109,7	103,7	115,5	113,3

En étudiant les valeurs de la conductivité moléculaire pour les solutions diluées de différents sels, *Kohlrausch* a montré qu'elle était égale à la somme de deux nombres dont l'un dépend du métal et l'autre du radical acide. Il a donc donné pour les différents métaux et pour les radicaux acides des coefficients numériques qui permettent de calculer la conductivité moléculaire pour un sel quelconque en solution diluée. Cette loi de *Kohlrausch* a pour énoncé :

La conductivité moléculaire d'une solution diluée d'un électrolyte quelconque est égale à la somme de deux nombres U + V, le premier dépendant du métal, et le second de l'acide.

Cette loi de *Kohlrausch* a acquis une importance capitale, lorsque

les nombres caractéristiques U et V ont reçu une signification physique déterminée. Cette signification résulte du rapprochement entre les mesures de Kohlrausch sur la conductivité des solutions et celles de Hittorf sur le changement de concentration d'une solution autour des électrodes, pendant l'électrolyse. Indiquons donc d'abord en quoi consistent ces dernières recherches.

9. Recherches de Hittorf sur le transport des ions. —

Lorsque le courant électrique traverse une solution, il se produit toujours des modifications dans cette solution. Il y a, d'une part, électrolyse et, d'autre part, il se produit des changements de concentration de la solution au voisinage des deux électrodes.

Faraday a énoncé la loi qui relie la quantité du corps décomposé par électrolyse à la quantité d'électricité :

Une même quantité d'électricité en traversant les solutions de différents corps décompose des quantités équivalentes de ces corps. Ainsi pour déposer par électrolyse 1 gramme équivalent d'un corps quelconque il faut 96 580 Coulombs ⁽¹⁾.

Faraday montra ensuite que lorsque le courant électrique traverse une solution, l'effet du courant peut être mis en évidence en un point quelconque de cette solution, situé entre les électrodes. Ainsi en plaçant cette solution dans des tubes assez longs, Faraday montrait que le courant électrique exerçait une action sur l'aiguille aimantée. De plus, en interposant une plaque métallique sur un point quelconque du tube, on voit apparaître sur les parois de cette plaque les produits de l'électrolyse.

Davy et Grotthus ont observé à la fin du XVIII^e siècle et au commencement du XIX^e siècle que les produits de l'électrolyse apparaissent au même instant aux deux électrodes, quelle que soit la distance qui les sépare ; cette observation a conduit Grotthus à émettre en 1805 sa théorie, d'après laquelle les produits de l'électrolyse qui apparaissent aux deux électrodes proviennent de la décomposition de molécules différentes. Deux questions devaient donc être étudiées :

(1) RICHARDS et HEIMROD. — (*Über die Genauigkeit des verbesserten Voltmeters*, *Zeit f. phys. Chem.* XL1 1902 p. 302) ont établi comme équivalent électrochimique de l'argent 0,001175 avec une erreur ne dépassant pas 0,02 % , nombre un peu inférieur à celui de Lord Rayleigh.

1° Il fallait déterminer la nature et la quantité des produits qui apparaissent par électrolyse, ce fut l'œuvre de Faraday.

2° On devait déterminer la vitesse avec laquelle se fait pendant le passage du courant le transport de l'électrolyte vers l'une ou l'autre des électrodes, ce fut l'œuvre de Hittorf.

Déjà Faraday avait observé que la concentration d'une solution d'un sel change au voisinage des électrodes. *Daniell et Miller* ont étudié les premiers quantitativement les changements de concentration au voisinage des électrodes, pendant l'électrolyse des solutions de différents sels; mais les recherches les plus importantes sont celles de *Hittorf*.

Donnons dès le début un exemple numérique :

Plaçons dans un vase allongé, d'une forme particulière, une solution de sulfate de cuivre à 10 %; deux électrodes sont fixées à ce vase, et on peut par un artifice quelconque recueillir séparément la portion du liquide qui se trouve autour de l'anode (portion anodique), celle qui se trouve autour de la cathode (portion cathodique) et enfin la portion de la région moyenne du vase.

Faisons passer à travers cette solution un courant électrique pendant quatre heures et déterminons au moyen d'un voltamètre à argent la quantité d'électricité qui a traversé la solution. Supposons qu'il y ait eu dépôt de 1^{gr},008 d'Ag., cette quantité d'argent est équivalente, d'après la loi de Faraday, à 0^{gr},2955 de cuivre; c'est cette quantité de cuivre qui a donc été déposée par le courant sur la cathode. En analysant la portion cathodique du liquide on trouve qu'elle s'est appauvrie en cuivre, elle contient, en effet, 0^{gr},2112 de cuivre en moins que la quantité de cuivre contenue dans le même volume de liquide primitif. Mais cet appauvrissement n'est pas égal à la quantité de Cu déposée sur la cathode, il est plus faible, ce qui indique qu'une certaine quantité du sel de Cu a été transportée vers la portion cathodique pendant le passage du courant. Cette quantité transportée est donc égale à

$$0^{\text{gr}},2955 - 0^{\text{gr}},2112 = 0^{\text{gr}},0843.$$

Le rapport de la quantité ainsi transportée par le courant à la quantité de Cu déposée pendant le même temps par électrolyse est égal à

$$\frac{843}{2955} = 0,285.$$

C'est ce nombre 0,285 qui est appelé par définition le *nombre de transport du cuivre* dans l'électrolyse du sulfate de cuivre.

Ajoutons que l'analyse de la portion moyenne du liquide ne donne aucun changement et celle de la portion anodique donne une diminution en cuivre égale à 0^{sr},0843 (1).

Il est évident que le nombre de transport du radical SO₄ est égal à 1 — 0,285 (2).

La détermination expérimentale des nombres de transport des différents métaux et radicaux est une opération très difficile. Il est, en effet, important de pouvoir séparer le liquide en plusieurs portions de façon que la région moyenne ne subisse aucun changement. Il faut éviter les courants de diffusion et de convection, par conséquent, tout changement de température doit être éliminé, ce qui oblige à employer des courants de faible intensité. Il faut que l'électrolyse ne donne pas lieu à un dégagement de bulles gazeuses. Il faut en plus que les dépôts métalliques qui se produisent par électrolyse soient uniformes, sans quoi ils entraînent des changements secondaires nombreux. On doit éviter également des étranglements trop étroits dans différentes parties du vase, puisque dans ces cas il y a un transport par le courant électrique du liquide en masse au contact de la paroi (cataphorèse). Les analyses chimiques sont délicates, puisque les changements de concentration sont très faibles par rapport aux concentrations primitives des solutions.

(1) L'expérience précédente est prise dans le premier travail de HITTORF, *Pogg Ann.* 89, 1853.

(2) En effet, en analysant la portion cathodique du liquide on trouve une quantité de SO₄ équivalente à celle de Cu; puisque cette portion s'est appauvrie pendant l'électrolyse de 0^{sr},2112 Cu, l'appauvrissement en SO₄ de cette même portion est égal à 0,2112. $\frac{96}{63,6}$ grammes (Cu = 63,6 et SO₄ = 96); cette diminution en SO₄ est produite uniquement par le transport de SO₄ dans la direction de l'anode. La quantité de SO₄ mise en jeu à l'anode par l'électrolyse est équivalente à 0^{sr},2955 de Cu, elle est donc égale à 0,2955. $\frac{96}{63,6}$. Par conséquent le nombre de transport de SO₄ est égal par définition au rapport :

$$\frac{0,2112 \cdot \frac{96}{63,6}}{0,2955 \cdot \frac{96}{63,6}} = \frac{0,2112}{0,2955} = 0,715 = 1 - 0,285.$$

Hittorf avait proposé, à l'exemple de Daniell et Miller, d'interposer entre les électrodes des diaphragmes en parchemin ou en membrane animale. D'autres auteurs ont employé des membranes très différentes (par exemple des plaques très minces de porcelaine déglouée — *Leblanc*) mais l'emploi d'une membrane semble présenter souvent des inconvénients à cause de la cataphorèse.

10. Technique expérimentale pour déterminer les nombres de transport. — La forme des appareils employés par différents auteurs a beaucoup varié. D'une façon schématique, les vases employés ont toujours la forme de tubes recourbés deux ou trois

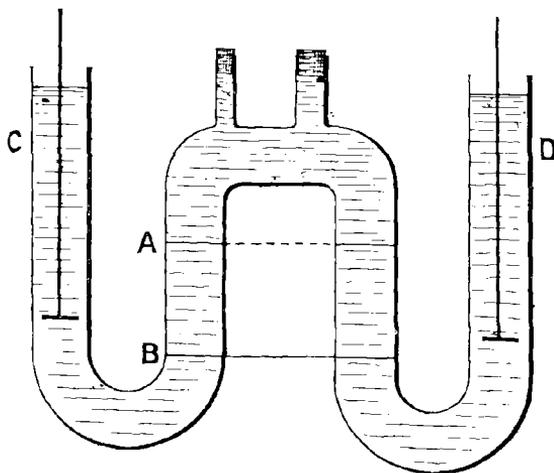


Fig. 4.

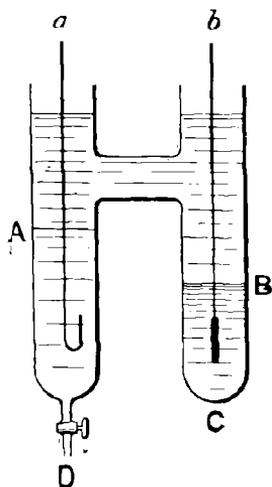


Fig. 5.

fois. Les électrodes plongent dans les branches extrêmes et on peut par des robinets ou des ajutages latéraux retirer le liquide en plusieurs portions. Voici, par exemple, les figures de quelques unes des formes de vases employés qui sont les plus pratiques.

On doit distinguer les cas où l'électrolyte contient un métal qui se dépose sur la cathode, de ceux dans lesquels le métal reste en solution, en donnant lieu à des actions chimiques secondaires, par exemple dans l'électrolyse de sels de métaux alcalins. Le 1^{er} cas est expérimentalement le plus simple. Les déterminations principales ont été faites par *Hittorf*, *Loeb* et *Nernst*, *Kistiakowky*, *Bein*, *Jahn*

et ses élèves, *Noyes*, *Abegg* etc. Citons, comme exemple, une expérience de *Bein*.

1° On place dans le vase une solution de AgNO_3 dont la concentration est égale à 1,849 ‰. Le vase est placé dans un thermostat à 15°. On fait passer un courant de 3 volts pendant 5 heures et on place dans le même circuit un voltamètre à argent. La quantité d'argent déposée par ce courant est égale à 0^{sr},0455, après 5 heures on recueille le liquide total du vase en quatre portions :

1°	portion anodique de	18 ^{sr} ,192	d'une teneur en Ag égale à	1,972 ‰	
2°	une 1 ^{re} portion moyenne de	9 ^{sr} ,034	sa teneur en Ag est égale à	1,858 ‰	
3°	une 2 ^e portion moyenne de	9 ^{sr} ,592	»	»	1,841 ‰
4°	portion catodique de	18 ^{sr} ,142	»	»	1,725 ‰

La quantité d'Ag a augmenté

Dans la 1 ^{re} portion de	0 ^{sr} ,0231
Dans la 2 ^{me} portion de	0 ^{sr} ,0009
Dans la 3 ^{me} portion elle a diminué de	0 ^{sr} ,0009
Dans la 4 ^{me} »	»	0 ^{sr} ,0232

Par conséquent, sur les 0^{sr},0455 d'Ag qui ont été dissous à l'anode, il n'en est resté dans la portion anodique que 0^{sr},0231 + 0,0009 = 0^{sr},0240 Ag. La différence 0,0455 — 0,0240 = 0^{sr},0215 a été transportée pendant le passage du courant ; le nombre de transport de l'Ag est donc égal à

$$\frac{0,0215}{0,0455} = 0,473.$$

La précision de ces mesures est très grande, ainsi que le montre la concordance entre les déterminations des différents auteurs. Ainsi *Hittorf* trouve pour l'Ag 0,474, *Nernst* 0,472, *Kistiakowsky* 0,469. Théoriquement on n'a besoin d'analyser que la variation de la concentration du liquide autour de l'anode ou autour de la cathode, à condition que ces portions soient suffisamment grandes et embrassent une partie du liquide de la région moyenne, qui ne change pas de concentration. Ceci permet de simplifier la technique opératoire, ainsi que le font *Ostwald* et *Luther*.

Le vase employé par ces auteurs a la forme d'un H (*fig. 5*) dont l'une des branches seulement contient à la partie inférieure un tube à écoulement D muni d'un robinet. Si on opère avec l'Ag on met dans la partie BC une solution concentrée de $\text{SO}_4 \text{ Cu}$, dans le reste

de l'appareil une solution de titre déterminé de Ag NO_3 ; l'électrode *b* est une tige de Cu placée dans un tube en verre et qui plonge dans le sulfate de cuivre; l'électrode *a* est une tige d'Ag emprisonnée également dans un tube de verre et dont la partie inférieure, seule libre, est recourbée ainsi que le montre la figure. C'est cette électrode qui sert d'anode. On fait passer une quantité déterminée d'électricité, puis on laisse écouler lentement par le robinet D une portion égale environ à DA de la solution, puis une seconde portion; l'expérience doit être conduite de façon à ce que cette seconde portion ait le même titre que la solution de Ag NO_3 primitive. On fait l'analyse de la portion anodique AD et le calcul du nombre de transport de l'Ag se fait ainsi qu'on a vu plus haut.

2° Dans les cas où les produits de l'électrolyse sont solubles, ou bien apparaissent sous forme de bulles gazeuses, il faut prendre un certain nombre de précautions.

L'emploi d'anodes en cadmium est commode pour éviter le dégagement d'oxygène; de même l'emploi d'anodes en Ag dans le cas de l'électrolyse de HCl permet d'éviter le dégagement de Cl gazeux, ainsi que l'ont montré *Noyes* et *Sammet* (1). Dans le cas de l'électrolyse des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acides et bases qui apparaissent au voisinage des électrodes deviennent très gênantes, par suite de leur grande vitesse de transport; on est donc obligé de laisser passer une faible quantité d'électricité pour obtenir une région moyenne invariable. *Noyes* a proposé dans ces cas d'ajouter du côté de la cathode et de l'anode de temps en temps des quantités bien déterminées de bases ou d'acides, afin de neutraliser les acides et bases qui apparaissent dans l'électrolyse. Le calcul devient dans ce dernier cas assez compliqué à cause des corrections à apporter.

Donnons, comme exemple, une expérience ayant pour but de déterminer le nombre de transport du chlore dans l'électrolyse de HCl (Expériences de *Noyes* et *Sammet*).

Une solution de HCl au $\frac{1}{20}$ normale est placée dans un vase, formé de deux tubes en U recourbés et réunis entre eux, dont la capacité est un peu supérieure à 1 litre (*fig. 4*); le tout est placé dans un thermostat à 20°: la cathode est formée par un fil de platine

(1) *NOYES* et *SAMMET*. — *Zeitsch. f. phys. Chem.* 43, 1903, p. 49.

enroulé en spirale et l'anode par une lame circulaire en argent de 3 centimètres de diamètre et 2 millimètres d'épaisseur.

On fait passer le courant pendant plusieurs heures, la quantité d'électricité qui a traversé la solution a déposé $0^{\text{sr}},8033$ d'Ag dans le voltamètre, ce qui correspond à $\frac{0,8033}{107,93}$ grammes équivalent d'Ag, c'est-à-dire $0,00744$ équivalent à Ag.

Après le passage du courant, on prélève le liquide total que l'on partage en 5 portions.

1)	liquide catodique	452 ^{sr} ,76
2)	1 ^o » moyen	147, 35
3)	2 ^o » moyen	177, 29
4)	3 ^o » moyen	137, 06
5)	» anodique	468, 79

On dose dans tous ces liquides la quantité de Cl contenue, ainsi que la quantité d'AgCl formée à l'anode, et on la compare à la quantité de Cl qui était contenue dans les mêmes poids de liquide avant le passage du courant .

Voici les valeurs exprimées en gramme Ag Cl.

Liquides	Quantité de AgCl primitive	Quantité après l'électrolyse	Différence
1 ^o	35 ^{sr} ,3346	35 ^{sr} ,1588	— 0 ^{sr} ,1758
2 ^o	1, 0853	1, 0843	— 0 ,001
3 ^o	1, 3052	1, 3049	— 0 ,0003
4 ^o	1, 0095	1, 0063	— 0 ,0032
5 ^o	3, 4528	3, 6312	+ 0 ,1784

Le liquide anodique s'est donc enrichi d'une quantité de Cl correspondant à $0^{\text{sr}},175$ de AgCl, ce qui donne en grammes équivalents $\frac{0,175}{143,38}$ ($143,38$ est le poids moléculaire de AgCl) $= 0^{\text{sr}},00122$ équivalents de Cl.

Donc le nombre de transport du chlore dans l'électrolyse de HCl est égal à $\frac{0,00122}{0,00744} = 0,164$.

Il est évident que si le nombre de transport calculé, ainsi qu'il a été fait plus haut, est égal à n pour le métal d'un sel, le nombre de transport du radical de ce sel sera égal à $1 - n$, ainsi, par

exemple, pour AgNO_3 le nombre de transport de Ag étant 0,473 celui de NO_3 est égal à 0,527.

De même pour HCl, le nombre de transport de l'hydrogène sera égal à $1 - 0,164 = 0,836$.

11. Résultats des mesures des nombres de transport. — Les mesures des nombres de transport pour différents électrolytes montrent d'abord que les valeurs numériques diffèrent suivant le métal et le radical de l'électrolyte : par exemple, le nombre de transport du chlore est égal dans l'électrolyse de :

KCl à	0,508
NaCl à	0,617
LiCl à	0,690
HCl à	0,165

De même encore le nombre de transport de NO_3 est égal dans l'électrolyse de :

KNO_3 à	0,497
NaNO_3 à	0,615
HNO_3 à	0,161

Hittorf a étudié l'influence de différents facteurs sur les nombres de transport, il a montré que :

1° *L'intensité du courant* n'a pas d'influence sur le nombre de transport, par exemple, l'intensité du courant était dans 3 expériences sur l'électrolyse de Cu SO_4 égale à :

Ampères.	0,017
»	0,06
»	0,15

Les nombres de transport du cuivre ont été trouvés dans ces cas égaux à 0,285, 0,291 et 0,289.

2° *La concentration* a une légère influence sur les nombres de transport, tantôt c'est le nombre de transport du métal qui augmente un peu avec la concentration, tantôt, au contraire, c'est celui du radical qui augmente ; mais les variations sont, dans tous les cas, faibles, par exemple, dans l'électrolyse de KCl la concentration variant de 0,01 n, à 1 n, le nombre de transport du chlore varie de 0,506 à 0,514. Cette influence de la concentration se fait surtout sentir pour des concentrations fortes, au contraire, pour des concen-

trations inférieures à $\frac{1}{10} n$ le nombre de transport en est, pour ainsi dire, indépendant.

3° *L'élévation de la température* a pour effet de rapprocher les nombres de transport de 0,5 c'est-à-dire de diminuer la différence entre le nombre de transport du métal et du radical de l'électrolyte étudié. Ainsi, par exemple, *Bein* trouve pour le nombre de transport du Cl dans l'électrolyse de NaCl à 20° 0,608 et à 90° 0,551 pour le nombre de transport de NO₃ dans l'électrolyse de AgNO₃ à 20° 0,47 à 90° 0,49.

12. Relations entre les nombres de transport et la conductivité électrique. Recherches de Kohlrausch. — Nous avons vu précédemment que *Kohlrausch* avait trouvé que la conductivité moléculaire d'un électrolyte en solution diluée était égale à la somme de deux facteurs U et V dépendant du métal et du radical de l'électrolyte. En rapprochant ses résultats des expériences de *Hittorf* sur les nombres de transport, *Kohlrausch* a montré que le rapport des facteurs U et V est égal au rapport des nombres de transport trouvés par *Hittorf*. Par conséquent, en déterminant la conductivité moléculaire d'une solution diluée d'un électrolyte on peut, à l'aide des nombres de transport trouvés par *Hittorf*, calculer la valeur des facteurs U et V. Ainsi, soit λ la conductivité moléculaire d'une solution diluée d'un électrolyte MR, d'après la loi de *Kohlrausch* on a :

$$\lambda = U + V$$

Le rapport $\frac{U}{V}$ est égal au rapport des nombres de transport de M et de R. Si n est le nombre de transport du métal M, celui du radical R sera égal à $1 - n$; donc :

$$\frac{U}{V} = \frac{n}{1 - n} .$$

De ces deux relations on déduit :

$$U = \lambda \cdot n$$

$$V = \lambda \cdot (1 - n) = \lambda - U .$$

Donnons un exemple numérique : les nombres de transport du Cl sont égaux à 0,503 dans l'électrolyse de KCl, à 0,61 dans celle de Na Cl, et à 0,17 dans celle de HCl, nombres obtenus par des mesures sur les changements de concentration. Kohlrausch trouve comme valeur des conductivités moléculaires des solutions à 0,001 n à 18°

Pour HCl	377
» K Cl	127,3
» NaCl	106,5

Par conséquent les valeurs de V pour le Cl sont égales

Dans HCl à	377 × 0,17 = 64,09
» K Cl à	127,3 × 0,503 = 64,13
» Na Cl à	106,5 × 0,61 = 64,96

Les valeurs de U qui en résultent sont égales

Pour H à	377 - 64,09 = 312,91
» K à	127,3 - 64,13 = 63,17
» Na à	106,5 - 64,96 = 41,54

Les calculs précédents montrent que les valeurs de V pour le Cl sont les mêmes (aux erreurs d'expériences près) pour les 3 électrolytes considérés.

Kohlrausch a trouvé qu'on était là en présence d'une loi générale que nous avons énoncée plus haut, à savoir que : Les valeurs de U et V trouvées pour un métal ou un radical sont indépendantes de la nature de l'électrolyte considéré.

Cet auteur a appelé les facteurs U et V *vitesse de transport des ions*. Nous donnerons dans la suite les raisons théoriques de cette dénomination, ainsi que la signification du terme « ion ».

Voici d'après Kohlrausch et Holborn les vitesses de transport des différents métaux et radicaux à 18° ; la concentration étant supposée égale à 0,0001 n

K 64,7	Ag 55,4	Mg 47	Cl 65,3	SO ₄ 67,2
Na 43,8	Ba 55,0	Zn 45,1	I 66,1	C ₂ O ₄ 61
Li 34,9	Sr 51,7	Cu 47	NO ₃ 60,2	
NH ₄ 63,6	Ca 50,6	H 31,6	ClO ₃ 55,5	
		OH 17,2	C ₂ H ₃ O ₂ 33,1	

En s'appuyant sur de nouvelles mesures, *Kohlrausch et Maltby* ⁽¹⁾ donnent comme vitesses de transport

Pour K	64,58	Li	33,47	NO ₃	61,77
» Na	43,52	Cl	65,37		

Ces nombres permettent de calculer les conductivités moléculaires limites pour des solutions extrêmement diluées des différents sels.

La loi de Kohlrausch s'applique aux électrolytes en solution diluée ; si on prend des concentrations moyennes, la conductivité moléculaire ne peut plus être exprimée par la somme des deux facteurs U et V. La première hypothèse qui s'est présentée à l'esprit était que les vitesses de transport U et V dépendent de la concentration et que, de plus, dans le cas de solutions de concentration moyenne, la nature du sel exerce une influence sur ces facteurs. Mais nous verrons plus loin que ce n'est pas cette hypothèse qui a été choisie.

(1) KOHLRAUSCH et MALTBY. — *Wissenschaftliche Abhandl. der physikalisch-technischen Reichsanstalt*, 3, 1900, p. 157-227.

CHAPITRE III

EXPLICATION DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS. THÉORIE DES IONS

13. Historique. — D'après la théorie de *Grotthus* (1805) les molécules d'un sel en solution seraient formées d'atomes chargés + et d'atomes chargés — liés entre eux.

Le passage du courant orienterait la position des molécules et libérerait à l'anode les atomes porteurs d'électricité — et à la cathode ceux qui sont chargés +.

Faraday (1835) a montré que chaque gramme équivalent d'un élément chimique transporte une même quantité d'électricité ε , égale à 96 580 Coulombs. Lors du passage du courant l'électricité est transportée par des atomes, que *Faraday* désignait sous le nom d'*ions* (le terme *ion* voulant dire allant), les ions porteurs d'électricité — sont désignés sous le nom d'*anions*, ceux qui portent l'électricité + de *cations*. Ces ions sont considérés par *Faraday*, de même que par *Grotthus*, comme liés entre eux dans les molécules.

Clausius en 1857 a présenté des critiques à cette théorie de la liaison entre les atomes chargés, ou ions, émise par *Grotthus*. Si une pareille liaison existait, pour pouvoir séparer un atome chargé de la molécule il faudrait dépenser un certain travail; par conséquent, si on plonge dans une solution d'un sel tel que $\text{SO}_4 \text{Cu}$ deux électrodes en cuivre et qu'on fasse passer un courant, il devrait exister une limite inférieure pour l'intensité du courant électrique, au-dessous de laquelle l'électrolyse ne devrait pas se produire. Or, l'expérience montre qu'il y a électrolyse quel que faible que soit le courant; par exemple, *Buff* montra qu'il y avait électrolyse pour des courants tellement faibles, qu'il fallait plusieurs mois pour obtenir

1 centimètre cube de « mélange détonnant ». Clausius en déduit que les ions doivent être libres avant tout passage de courant. D'après la « théorie cinétique » de Clausius les atomes sont continuellement en mouvement et leurs chocs continuels donnent lieu à la formation de molécules ; il y a un échange continu entre les atomes de différentes molécules. Lorsque le courant passe, ce sont les atomes *libres* ou *ions* qui transportent l'électricité.

Clausius admettait que pour expliquer les phénomènes d'électrolyse il suffisait de supposer, que le nombre d' « ions libres », dans une solution d'électrolyte, est très faible par rapport au nombre de molécules non-dissociées.

Hittorf interprétait, dès 1853, ses expériences sur les nombres de transport en admettant qu'il déterminait le rapport des vitesses de transport des cations et des anions d'un électrolyte ; mais il ne donnait pas encore la valeur absolue de ces vitesses de transport.

C'est seulement *Kohlrausch* qui, en 1876, a pu donner les valeurs absolues des vitesses de transport des ions, grâce à quelques considérations théoriques, que voici, sur la signification de la conductivité moléculaire des solutions.

Prenons une solution diluée d'un électrolyte et plaçons la dans un vase cylindrique de 1 centimètre carré de section, entre deux électrodes distantes de 1 centimètre ; cette solution contient par centimètre cube m molécules-grammes de l'électrolyte, on établit entre les deux électrodes une différence de potentiel de un volt ; les ions se trouvent alors transportés, les cations avec une vitesse u centimètres par seconde, les anions avec une vitesse v .

Un gramme équivalent transportant une quantité d'électricité égale à ϵ , la quantité d'électricité transportée pendant l'unité de temps, dans le cas précédent, sera égale à $\epsilon (u + v) \cdot m$.

D'autre part, la conductivité électrique de la solution k mesure, dans ce cas, l'intensité du courant ; puisque le voltage est égal à l'unité, comme nous l'avons supposé. Par conséquent on obtient

$$k = \epsilon (u + v) m$$

en divisant par m on a

$$\frac{k}{m} = \epsilon (u + v)$$

or $\frac{k}{m}$ est, par définition, (chap. II) la conductivité moléculaire λ .
On a donc en définitive

$$\lambda = \epsilon u + \epsilon v.$$

Il en résulte qu'en divisant les valeurs des vitesses de transport des ions U et V, données plus haut (p. 43) par $\epsilon = 96580$ on obtiendra les vitesses « absolues » u et v exprimées en centimètres par seconde. Par exemple pour l'ion hydrogène la vitesse de transport *absolue* est égale à $\frac{316}{96580} = 0,00325$ centimètres par seconde.

Le raisonnement précédent, qui a été fait par Kohlrausch, suppose que tous les atomes de la solution participent au passage du courant.

14. Théorie d'Arrhénius.— Un progrès considérable a été accompli, lorsque *Arrhénius* en 1886 développa sa théorie de la *dissociation électrolytique des solutions*. Cette théorie contient deux parties essentielles : 1° elle précise la quantité d'ions libres existant dans une solution et donne un moyen pratique pour calculer cette quantité ; 2° elle étudie les propriétés non électriques des ions libres. Examinons de plus près les fondements de cette théorie des ions.

15. Première hypothèse. Conduction par les ions libres. — Le courant électrique est transporté à travers une solution seulement par des ions libres dont les uns portent des charges + « *cations* » les autres des charges — « *anions* ». La conductivité électrique d'une solution dépend, d'une part, de la quantité d'ions libres dans cette solution et, d'autre part, de la mobilité de ces ions, c'est à-dire de leurs vitesses de transport.

Ainsi pour deux solutions contenant les mêmes ions, celle qui en contient le plus aura une conductivité électrique plus grande. Cette hypothèse permet de discuter comment varie la quantité d'ions libres dans une solution, lorsqu'on la dilue.

Considérons une solution normale de AgNO_3 ; plaçons la dans un vase prismatique de 1 centimètre de section dont les deux parois opposées constituent les électrodes ; soit a, b, c, d , le volume v occupé par la solution. On détermine la résistance électrique r de cette solution et on calcule la conductivité $\frac{1}{r}$, elle est proportion-

nelle, d'après l'hypothèse précédente, à la quantité d'ions libres qui se trouvent dans le volume v de cette solution.

Diluons maintenant cette solution d'un volume égal d'eau distillée : le liquide occupe le volume a' , b , c' , d . Si le nombre d'ions libres n'a pas changé par la dilution, la conductivité de cette solution mesurée dans ce vase ne devra pas varier. On trouve, au contraire, qu'elle augmente dans le rapport de 1 à 1,15, par consé-

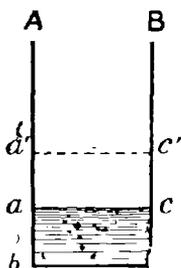


Fig. 6.

quent, si la mobilité des ions est la même dans les deux cas (ce qui a lieu approximativement d'après Kohlrausch) il faut admettre que le nombre d'ions libres a augmenté de 15 %.

Si nous diluons 10 fois la solution primitive, nous verrons que la conductivité dans le vase précédent augmente dans le rapport de 1 à 1,39. Il y aurait donc dans 10 centimètres cubes de la solution au 0,1 n de AgNO_3 39 % d'ions libres de plus que dans un centimètre cube de la solution normale AgNO_3 . Cette expérience, qui se vérifie pour tous les électrolytes connus, conduit donc à admettre que le nombre d'ions libres augmente avec la dilution.

La manière dont augmente le nombre d'ions libres d'une solution lorsqu'on la dilue varie suivant les électrolytes. Pour les bons conducteurs tels que les sels, les acides forts et les bases fortes, cette augmentation se fait sentir surtout au dessus d'une concentration égale à environ 0,1 n , au-dessous de cette concentration, l'augmentation est beaucoup plus faible. Par exemple, lorsqu'on dilue 10 fois la solution au 0,1 n de AgNO_3 , le nombre d'ions augmente dans le rapport de 1 à 1,14, tandis que en passant de la solution normale à la solution 0,1 normal, il augmente dans le rapport de 1 à 1,39; enfin, dans le passage de la solution au 0,01 n à la solution au 0,001 n ce rapport est égal à 1 sur 1,05.

Au contraire, pour des solutions à faible conductivité électrique, l'augmentation de la conductivité par dilution se fait sentir jusqu'aux concentrations extrêmement faibles. Par exemple, en diluant la solution normale d'acide acétique 2, 10, 100, 1000, et 10 000 fois la conductivité augmentera comme les nombres

1, 1,54, 3,54, 11, 31,5, 82,5,

16. 2^e Hypothèse; Dissociation complète pour une dilution extrême. — Ces faits ont conduit Arrhénius à supposer que dans une solution extrêmement diluée d'électrolyte il n'y a plus que des ions libres; toutes les molécules sont donc « dissociées électrolytiquement ». Par exemple, une solution très diluée de NaCl ne contient que des ions sodium et des ions chlore; au contraire, dans une solution de concentration moyenne à côté de ces ions, il y a des molécules NaCl « non dissociées ». La proportion de ces molécules « non dissociées » est d'autant plus grande que la concentration est plus forte. La différence de conductivité entre différents électrolytes s'explique, d'après cette théorie, d'une part, par les différences des vitesses de transport des ions, et, d'autre part, par la proportion différente de molécules dissociées en ions. Plus la conductivité est faible, moins il y aura d'ions; par exemple, une solution normale d'acide acétique, ayant une conductivité spécifique égale à 0,00132, contiendra beaucoup moins d'ions qu'une solution normale de HCl dont la conductivité spécifique est égale à 0,301.

17. Mesure du degré de dissociation. — Il est important de pouvoir déterminer quantitativement la proportion de molécules dissociées en ions dans une solution donnée. Supposons que nous ayons une solution contenant par cent. cube m molécules-grammes d'électrolyte, d'après la théorie des ions, une certaine *proportion* α de ces molécules se trouve dissociée, on a donc par centimètre cube $m\alpha$ cations, $m\alpha$ anions et $m - m\alpha$ molécules non dissociées. La conductivité spécifique k est proportionnelle au nombre d'ions et à leur vitesse de transport U et V .

On a donc d'après l'hypothèse d'Arrhenius

$$k = U m\alpha + V m\alpha = (U + V) m\alpha.$$

La conductivité moléculaire $\lambda = \frac{k}{m}$ sera donc proportionnelle à α . On a en effet :

$$\lambda = (U + V) \alpha.$$

Si on dilue la solution de plus en plus, λ augmente et se rapproche d'une certaine limite qui correspondrait à la dilution infinie. Soit λ_∞ cette limite. D'après la 2^{me} hypothèse d'Arrhenius pour une solution très diluée α est égal à 1, c'est-à-dire que toutes les molécules sont dissociées; comme, d'autre part, on admet que

la vitesse de transport des ions ne varie pas avec la concentration (au moins au-dessous d'une certaine concentration limite) il en résulte que

$$\lambda_{\infty} = U + V.$$

Par conséquent, la proportion α des molécules dissociées s'obtiendra en divisant la conductivité moléculaire λ par la conductivité moléculaire limite λ_{∞}

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Les valeurs de λ_{∞} pour différents électrolytes pourront facilement être calculées, lorsqu'on connaîtra U et V, il suffira, en effet, de prendre leur somme. Donnons quelques exemples numériques des degrés de dissociation de différents électrolytes ; les nombres suivants indiquent la proportion % de molécules dissociées en ions dans des solutions de différentes concentrations.

Concentrations		HCl	KCl	Zn SO ₄	CH ₃ CO ₂ K	CH ₃ CO ₂ H	NH ₄ OH
1	normale	79,2	75,5	24,1	62,8	1,32	1,40
0,1	»	92,4	86,1	41,8	83,0	4,11	4,07
0,01	»	97,4	94,1	66,4	93,1	11,8	11,9
0,001	»	99,2	97,9	89,0	97,3	30,8	28,0
0,0001	»	—	99,2	98,9	99,0		

18. Présence d'ions libres dans une solution d'électrolyte.

— Deux points essentiels doivent être discutés dans cette théorie de Arrhénius : 1° elle suppose l'existence d'ions libres dans la solution avant le passage du courant, et on doit chercher des expériences directes qui permettraient de mettre cette existence en évidence. 2° On doit se demander s'il n'existe pas d'autres moyens permettant de calculer la proportion des molécules dissociées dans une solution.

Relativement à la première question, nous devons citer d'abord une expérience de *Buff* et *Soret* qui a été reprise par *Lippmann* en 1875 et par *Ostwald* et *Nernst* en 1889. Voici comment *Lippmann* expose cette expérience (1).

(1) LIPPMANN. — Sur une propriété d'une surface d'eau électrisée. C. R. Ac. des Sc. 1875. Vol. 81, page 281.

« Une masse d'eau contenue dans un vase de verre est mise en communication avec le sol par un fil de platine. Si l'on rapproche de cette eau un bâton de résine frotté, de l'électricité positive du sol est attirée et se distribue à la surface de l'eau. Le fil de platine servant d'électrode d'entrée à un flux d'électricité positive, il s'y dégage des bulles de gaz *oxygène* en quantité proportionnelle à la quantité d'électricité qui entre..... Le fait du dégagement du gaz *oxygène* dans ces circonstances est bien connu ; il a été constaté notamment par M. Buff et M. Soret. Puisque l'*oxygène* a été mis en liberté, l'*hydrogène* qui lui était combiné reste en excès dans la masse d'eau ou bien à sa surface. Cet excès d'*hydrogène* proportionnel à la charge reste en quelque sorte *dissimulé* tant que l'eau est électrisée ; mais au moment de la décharge cet *hydrogène* se dégage..... En éloignant la résine on voit des bulles d'*hydrogène* se dégager à la pointe de platine. L'*hydrogène dissimulé* se retrouve donc pendant la décharge, et il se retrouve en *totalité*.

« Puisque l'*hydrogène dissimulé* doit se retrouver en *totalité* on ne peut en soustraire une partie par diffusion ni par oxydation ni par aucune action physique ou chimique qui laisse la charge électrique intacte.

« En d'autres termes l'*hydrogène dissimulé* n'est ni combiné ni dissous ; et pourtant il est là puisqu'on peut le faire se dégager en éloignant le bâton de résine. »

On voit nettement que l'idée de l'*hydrogène « dissimulé »* n'est autre que celle d'ions *hydrogène* existant dans la solution d'après la théorie de Arrhénius.

Ostwald et Nernst ont fait des expériences analogues dans le but de vérifier si vraiment il y avait des ions libres dans une solution d'électrolyte. Théoriquement, l'expérience est la suivante :

Une solution d'électrolyte est placée dans deux vases A et B réunis par un siphon. On approche du vase A un corps électrisé négativement C, le vase A se charge positivement, le vase B négativement.

Si ces charges sont dues à des ions positifs accumulés en A et à des ions négatifs en B, en enlevant le siphon on devrait avoir en A un excès de cations et en B un excès d'anions : si on décharge A en réunissant la solution avec le sol par l'intermédiaire

d'un fil de platine, par exemple, les cations en excès se porteront sur la pointe de platine, s'y déchargeront et passeront à l'état d'atomes non chargés. Dans le cas de l'hydrogène on verra donc apparaître des bulles de gaz.

Pratiquement l'expérience est assez délicate ; en effet, une quantité d'électricité égale à un coulomb est transportée par $0^{sr}00001$

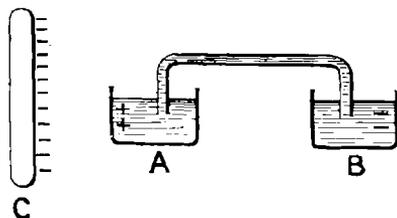


Fig 7.

d'ion hydrogène. Pour accumuler cette quantité d'ion hydrogène dans une expérience pareille à la précédente, il faudrait avoir un condensateur de capacité égale à un Farad avec un Volt comme différence de potentiel, ou bien une capacité de 1 000 micro-farads avec 1 000 Volts comme différence de potentiel. Ce sont des dimensions extrêmement grandes irréalisables ; mais on peut observer des quantités d'hydrogène bien inférieures à $0^{sr},00001$. En effet, le volume de ce poids d'hydrogène est égal environ à $0^{cc},12$; il est facile au moyen d'une loupe de voir une bulle ayant 0,1 et même de 0,01 millimètre de diamètre ce qui représente une quantité d'hydrogène plus de un million de fois plus faible.

Ostwald et Nernst réunissent le vase chargé A avec le sol au moyen d'une électrode capillaire, formée d'un tube étiré à sa partie inférieure, rempli de mercure et plongeant dans la solution. Dans ce cas on voit très nettement apparaître des bulles au contact du mercure et de la solution toutes les fois que l'on réunit avec le sol le vase A chargé positivement. Ces auteurs ont même pu faire quelques expériences quantitatives qui ont donné une concordance suffisante entre la théorie et l'observation.

19. 3^e Hypothèse ; Dissociation de l'eau. — Une objection générale avait été faite par les chimistes à la théorie des ions.

Comment se fait-il que les ions libres ne se manifestent pas au point de vue chimique dans les solutions ?

Ainsi, la théorie d'Arrhénius admet qu'il existe dans la solution de KCl des ions potassium et des ions chlore; pourquoi ce potassium ne décompose-t-il pas l'eau et pourquoi ce chlore ne peut-il pas être enlevé par évaporation ? La réponse générale qui a été donnée aux objections de ce genre c'est que les ions portent des charges électriques très grandes positives ou négatives qui s'opposent, d'une part, à la séparation des ions par diffusion ou évaporation et qui, d'autre part, interviennent dans les réactions chimiques des ions. Lorsque le potassium-métal agit sur l'eau, il se forme de la potasse et de l'hydrogène se dégage; le potassium-métal passe donc à l'état de potassium-ion positif, la charge négative correspondante étant portée par les ions OH. D'où vient donc cette charge positive de l'ion potassium ? La théorie de la dissociation électrolytique explique ces réactions en faisant deux nouvelles hypothèses que nous allons examiner maintenant.

3^e *Hypothèse. Dissociation de l'eau* : L'eau est considérée comme faiblement dissociée en ions H positifs et OH négatifs. En effet, quelque pure que soit l'eau, elle a toujours une certaine conductivité électrique, très faible il est vrai; les meilleurs moyens de purification, employés par Kohlrausch, lui ont permis d'avoir une eau ayant une conductivité spécifique égale à $k = 0,00000004$; comme dans un litre d'eau distillée il y a 55,5 molécules-grammes d'eau ($\frac{1000}{18} = 55,5$), dans un centimètre cube il y en a 1000 fois moins, donc $m = 0,0555$. Les vitesses de transport des ions H et OH étant égales à 18°, ainsi que nous l'avons vu plus haut, à 316 et 172, pour obtenir le degré de dissociation de l'eau, c'est-à-dire la proportion de molécules dissociées, il suffira de diviser la conductivité moléculaire $\frac{k}{m}$ par la somme des vitesses de transport $U + V$; en effet $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ et $\lambda_{\infty} = U + V$. Donc dans ce cas $\lambda_{\infty} = 316 + 172 = 488$ et par conséquent

$$\alpha = \frac{0,00000004}{0,0555 \times 488} = 0,000000013.$$

Par conséquent, dans un litre d'eau pure on aura 55,5. α molé-

cules-grammes d'eau ionisée, c'est-à-dire 0,0000007 molécules-grammes d'ions hydrogène et autant d'ions OH. Le poids moléculaire de l'hydrogène étant 1 et celui de OH 17, la quantité précédente représente par litre $0^{sr},0000007$ ion H et $0^{sr},0000012$ ion OH ; cette quantité extrêmement faible est donc égale à 7 milligrammes d'ion H dans 100 mètres cubes d'eau.

Nous verrons plus loin que par des méthodes physico-chimiques, toutes différentes, on arrive à des nombres du même ordre de grandeur pour la dissociation de l'eau.

20. 4^e Hypothèse : Energie de l'ionisation des molécules. — Lorsqu'une molécule d'un métal ou d'un radical quelconque passe à l'état d'ion, ce passage est accompagné d'un certain dégagement ou d'une absorption d'énergie que l'on appelle, d'après Ostwald, « *énergie d'ionisation* » ou « *chaleur d'ionisation* » des molécules.

On a été amené à faire cette hypothèse afin de pouvoir expliquer, d'une part, les phénomènes thermiques qui accompagnent différentes réactions chimiques et, d'autre part, les variations avec la température de la force électromotrice des piles. Aussi nous ne pouvons pas donner maintenant les raisonnements complets qui ont permis à Ostwald de calculer les valeurs numériques des chaleurs d'ionisation de différentes molécules. Ce raisonnement sera donné dans le chapitre relatif à la force électromotrice des piles, mais nous indiquons, dès maintenant, les valeurs numériques calculées par Ostwald. Les nombres suivants indiquent en grandes calories et en Joules (1 Joule = 0,239 Cal. = 10^{10} Erg.) les quantités de chaleur dégagées, lorsque une molécule-gramme d'un ou d'un radical acide passe à l'état d'ion. (Voir tableau, page 55).

On voit, par exemple, d'après le tableau suivant, que quand 23 grammes du métal sodium passent à l'état de 23 grammes d'ion sodium, il y a dégagement de 240 Joules ou de 57,6 Calories. De même lorsque 62 grammes de NO_3 ($\text{N} = 14, \text{O}_3 = 48$) passent à l'état d'ions, il y a dégagement de 205 Joules = 49,2 Calories, etc.

Lorsque des molécules complexes se dissocient en ions, une certaine énergie est indispensable à cette dissociation ; ainsi, par exemple, lorsque une molécule d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ se dissocie en ions H^+ et CH_3CO_2^- — une certaine quantité de chaleur est

nécessaire pour cette dissociation. En particulier pour l'eau la dissociation d'une molécule H_2O en ions H_+ et OH_- exige une quantité de chaleur égale à 57 Joules, il en résulte évidemment que la combinaison des ions H et OH dégage 57 Joules.

Chaleurs d'ionisation	
Cations	Cations
Hydrogène . . . 0 J. = 0 cal	Fer (ferrique) . . . - 39 J. = 9,4 cal.
Potassium . . . + 259 J. = 62,2 »	Cobalt + 71 J. = 17,7 »
Sodium + 240 J. = 57,6 »	Nickel + 67 J. = 16,0 »
Lithium + 263 J. = 63,1 »	Zinc + 147 J. = 35,2 »
Rubidium . . . + 262 J. = 63,1 »	Cadmium + 77 J. = 18,4 »
Ammonium . . + 137 J. = 32,8 »	Cuivre (cuivrique) - 66 J. = 15,8 »
Hydroxylamine + 157 J. = 37,6 »	Cuivre (cuivreux) - 67 J. = 16,0 »
Magnésium . . + 456 J. = 109,4 »	Mercure - 83 J. = 19,9 »
Calcium + 458 J. = 109,8 »	Argent - 106 J. = 25,4 »
Strontium . . . + 501 J. = 120,2 »	Thallium + 7 J. = 1,7 »
Aluminium . . + 506 J. = 121,3 »	Plomb + 2 J. = 0,5 »
Manganèse . . + 210 J. = 50,4 »	Etain + 14 J. = 3,4 »
Fer (ferreux) . + 93 J. = 22,3 »	

Chaleurs d'ionisation	
Anions	Anions
Chlore + 164 J. = 39,4 cal.	Ac. iodique . . . + 234 J. = 56,2 cal.
Brome + 118 J. = 28,3 »	» sulfureux . . + 633 J. = 151,9 »
Iode + 55 J. = 13,2 »	» sulfurique . + 897 J. = 215,3 »
Soufre (dans H_2S) + 53 J. = 12,7 »	» azoteux . . . + 113 J. = 27,1 »
Selenium . . . + 149 J. = 35,8 »	» azotique . . . + 205 J. = 49,2 »
Tellure + 146 J. = 35,0 »	» phosphoreux + 962 J. = 230,9 »
Hydroxyle . . . + 228 J. = 54,7 »	» phosphorique + 1246 J. = 299,0 »
Ac. hypochloreux + 109 J. = 26,2 »	» arsenique . . + 900 J. = 216,0 »
» chlorique . . + 98 J. = 23,5 »	» carbonique . + 674 J. = 161,8 »
» perchlorique. - 162 J. = 38,9 »	» carb. (CO_2H) + 683 J. = 163,9 »
» bromique . . + 47 J. = 11,3 »	

21. 5° Hypothèse. Equilibre entre les ions et les molécules.

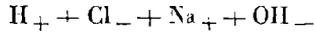
— Afin de pouvoir expliquer les réactions chimiques dans les solutions d'électrolytes, Ostwald et Arrhénius ont été amenés à supposer que les ions existant dans une solution se trouvent dans un état

d'équilibre qui obéit aux lois générales de l'équilibre. Ainsi, par exemple, prenons une solution d'acide acétique, elle contient, d'après la théorie d'Arrhénius, des ions H_+ , et CH_3CO_2- et des molécules CH_3CO_2H ; ces molécules et ions sont en équilibre, c'est-à-dire que si nous augmentons dans cette solution la quantité d'ions CH_3CO_2- , en y ajoutant de l'acétate de soude (sel fortement dissocié en Na_+ et CH_3CO_2-) la quantité d'ions H_+ devra diminuer, par conséquent un certain nombre d'ions H_+ se combineront avec un nombre équivalent d'ions CH_3CO_2- pour donner lieu à des molécules d'acide acétique non dissociées. Ostwald a démontré, ainsi que nous le verrons plus loin, que cet équilibre suit la loi d'action des masses.

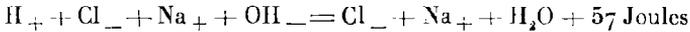
22. Neutralisation d'un acide par une base. — 1° Dans l'eau pure entre les ions H_+ et $OH-$ et les molécules H_2O existe également un équilibre et, ainsi que nous l'avons vu précédemment, les quantités d'ions H_+ et $OH-$ qui peuvent subsister en présence les uns des autres sont extrêmement faibles. Par conséquent, toutes les fois qu'on mélangera deux solutions dont l'une contiendra des ions H_+ à côté d'ions négatifs quelconques et l'autre des ions $OH-$ avec des ions positifs d'un métal quelconque, les ions H_+ et $OH-$ se combineront entre eux, pour former des molécules d'eau. C'est ce qui se passe toutes les fois qu'on ajoute une base à un acide. En effet, un acide monobasique a pour formule générale HR et sa solution contient des ions H_+ et $R-$, de même la formule générale d'une base étant MOH sa solution contiendra des ions M_+ et $OH-$; donc en mélangeant une base avec un acide, les ions H_+ et $OH-$ se combineront entre eux; cette combinaison sera accompagnée d'un certain dégagement de chaleur. Par conséquent, si aucun autre phénomène ne se produit dans le mélange d'un acide et d'une base, la mesure de la chaleur de neutralisation sera une mesure directe de la chaleur de combinaison des ions H_+ et $OH-$. Examinons donc dans quels cas les conditions précédentes seront réalisées.

Il est évident que toute transformation de molécules en ions ou d'ions en molécules, autre que la combinaison des ions H_+ avec $OH-$, doit être éliminée; ceci exige, d'une part, que les solutions de l'acide et de la base ne contiennent que des ions, et d'autre part, que les ions M_+ et $R-$ puissent subsister en présence les uns des autres sans

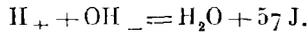
se combiner, c'est à-dire que le sel MR soit fortement dissocié. La première condition est remplie par les solutions diluées de bases et d'acides forts. Supposons donc que l'on prenne une solution au $\frac{1}{10}$ normale d'HCl et une autre de Na OH ; la première contiendra des ions H_+ et Cl_- , la seconde des ions Na_+ et OH_- ; nous savons de plus que le chlorure de sodium est un sel fortement dissocié. En mélangeant les deux solutions nous aurons donc mis en présence les ions



et il se produira une combinaison des ions H_+ et OH_- , de sorte que la formule de neutralisation s'écrira



la chaleur mise en liberté dans cette réaction correspond donc à la « chaleur de dissociation » de l'eau ; on peut écrire

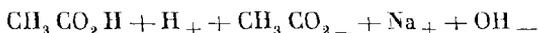


Si les hypothèses sur lesquelles est fondé ce raisonnement sont exactes, il devrait en résulter que la chaleur de neutralisation d'un acide fort quelconque, par une base forte quelconque, doit être toujours égale au même nombre 57 J. C'est, en effet, ce qui a été observé depuis longtemps (1840) par *Hess* et vérifié par *Thomsen*. Voici quelques nombres à l'appui.

Combinaisons	Chaleurs de neutralisation	Combinaisons	Chaleurs de neutralisation
HCl + NaOH	57 Joules	HJO ₃ + NaOH	58 Joules
HBr + NaOH	57 »	H ₂ PtCl + 2 NaOH	113 = 2 × 56,5 »
HI + NaOH	57 »	HCl + LiOH	57 »
HNO ₃ + NaOH	57 »	HCl + KOH	57 »
HClO ₃ + NaOH	58 »	2 HCl + Ba(OH) ₂	116 = 2 × 58 »
HBrO ₃ + NaOH	58 »	2 HCl + Sr(OH) ₂	116 = 2 × 58 »

2° Dans le cas de solutions plus concentrées ou d'acides et bases faibles la réaction de la neutralisation sera plus compliquée, et on pourra obtenir une chaleur de neutralisation différente de la précédente. Examinons donc ce qui se passera dans ce cas et prenons

comme exemple la neutralisation de l'acide acétique par la soude. L'acide acétique est un acide faible, et nous avons vu précédemment qu'il est faiblement dissocié, une solution au $\frac{1}{10}$ normale ne contient que 1,3 % de molécules dissociées en ions. En mélangeant la soude et l'acide acétique, on aura au moment du mélange les corps suivants :

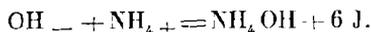


Les ions H_+ et $\text{OH}-$ se combineront entre eux ; l'acétate de sodium étant un sel fortement dissocié, les ions Na_+ et CH_3CO_2- subsisteront à l'état d'ions sans se combiner. Enfin les molécules d'acide acétique non dissociées qui, avant le mélange, étaient en équilibre avec les ions H_+ et CH_3CO_2- ne seront plus en équilibre avec ces ions, puisque les ions H_+ ont disparu ; donc une nouvelle quantité de ces molécules se dissociera en ions. Les ions H_+ apparaissant ainsi se combineront avec les ions $\text{OH}-$ qui sont dans la solution, de sorte que la dissociation de l'acide acétique se produira de proche en proche, jusqu'à ce que, ou bien il ne reste plus d'ions $\text{OH}-$ ou bien il ne reste plus de molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Si nous supposons que la quantité de soude ajoutée a été suffisamment grande, c'est ce deuxième cas qui se produira ; tout l'acide acétique aura été neutralisé. Le phénomène de neutralisation se compose donc dans ce cas de deux parties : 1° de la dissociation de l'acide acétique en ions et 2° de la combinaison des ions H_+ et $\text{OH}-$; la chaleur de neutralisation sera donc égale à 57 J. + a , a étant la chaleur correspondant au processus de dissociation des molécules d'acide acétique. On trouve comme chaleur de neutralisation 55,6 J. ; donc la chaleur de dissociation de l'acide acétique est égale à — 1,4 J. ; on peut donc écrire



Le même raisonnement appliqué à la neutralisation d'un acide fort par une base faible montre que dans ce cas la chaleur de neutralisation sera égale à 57 J. + b , où b est la chaleur de dissociation de la base ; par exemple, en neutralisant HCl par l'ammoniaque on trouve comme chaleur de neutralisation 51 J. ; donc $b = -6 \text{ J.}$, on peut donc écrire pour la transformation d'ions en

ammoniaque non dissocié :



Enfin, en neutralisant un acide faible par une base faible, on trouvera une chaleur de neutralisation égale à $57 \text{ J} + a + b$, puisque à côté de la chaleur de combinaison des ions H^+ et OH^- on aura les chaleurs de dissociation de l'acide et de la base. Ceci suppose que le sel résultant est fortement dissocié, ce qui est en général le cas ; mais si le sel résultant est faiblement dissocié, on devrait écrire que la chaleur de neutralisation est égale à $57 \text{ J} + a + b - c$, c étant la chaleur de dissociation électrolytique du sel.

3° Les phénomènes thermiques ne sont pas les seuls qui accompagnent la neutralisation d'un acide par une base. Les raisonnements précédents doivent nécessairement conduire à la conclusion que tout phénomène qui accompagne la neutralisation d'un acide fort par une base forte sera produit par la combinaison des ions H^+ et OH^- , par conséquent il se produira avec la même intensité, indépendamment de la nature de la base et de l'acide.

Parmi ces phénomènes nous en pouvons citer deux : le changement de volume et le changement de conductivité électrique. Lorsqu'on mélange un acide et une base, il se produit un changement de volume. *Ostwald* a étudié la valeur de l'augmentation de volume correspondant à la neutralisation. Si on mélange 1 kilogramme d'une solution $\frac{1}{100} n$. d'un acide fort avec 1 kilogramme d'une base forte de même concentration, le volume augmente en moyenne de 20 centimètres cubes quels que soient l'acide et la base. Par exemple *Ostwald* trouve,

Pour HNO_3	neutralisé par KOH	20,1 ^{cmc}	et neutralisé par NaOH	19,8 ^{cmc}
» HCl	»	»	19,5	»
» HBr	»	»	19,6	»
» HJ	»	»	19,8	»

Cette augmentation de volume correspond à la combinaison des ions H^+ et OH^- . Lorsque, au contraire, on prend un acide faiblement dissocié ou une base faible, on trouve que le changement de volume par neutralisation est différent. Voici, par exemple, les valeurs pour quatre acides dont les degrés de dissociation sont de

plus en plus forts :

Acide acétique neutralisé par KOH 9,5^{cmc} par NaOH 9,3^{cmc} par NH₄OH — 16,3^{cmc}.

Acide monochloracétique neutralisé par KOH 10,9^{cmc} par NaOH 10,9^{cmc} par NH₄OH — 15,1^{cmc}.

Acide dichloracétique neutralisé par KOH 13,0^{cmc} par NaOH 12,7^{cmc} par NH₄OH — 13,0^{cmc}.

Acide trichloracétique neutralisé par KOH 17,4^{cmc} par NaOH 17,1^{cmc} par NH₄OH — 8,7^{cmc}.

4° Enfin, pour les changements de conductivité électrique on peut de même affirmer que, en neutralisant un acide par une base forte, la conductivité électrique doit changer d'une valeur qui sera la même quels que soient l'acide et la base employés. Si, par exemple, nous comparons les conductivités moléculaires d'un acide λ_{acide} , d'une base λ_{base} et du sel résultant λ_{sel} nous devons avoir, en prenant des solutions de même concentration :

$$\lambda_{\text{acide}} + \lambda_{\text{base}} - \lambda_{\text{sel}} = \text{constante.}$$

Donnons quelques exemples ; le tableau suivant contient les conductivités moléculaires aux concentrations de $\frac{1}{128}$ normale et à 25°.

		Valeurs de $\lambda_{\text{acide}} + \lambda_{\text{base}} - \lambda_{\text{sel}}$		
HCl . . .	401	NaCl . . .	120	509
HClO ₃ . . .	399	NaClO ₃ . . .	107	520
HClO ₄ . . .	406	NaClO ₄ . . .	118	516
HBrO ₃ . . .	381	KBrO ₃ . . .	121	516
KOH . . .	256	KClO ₃ . . .	130	525
NaOH . . .	228	KCl . . .	142	513

On voit que les nombres de la dernière colonne sont presque constants. Les écarts sont dûs à ce que pour ces concentrations les sels, acides et bases ne sont pas dissociés complètement, il reste environ 3 à 5 % molécules non dissociées. (Rappelons que ce résultat est un cas particulier de la loi de Kohlrausch).

Les résultats précédents apportent donc des arguments en faveur de l'hypothèse formulée plus haut que les ions H₊ et OH₋ se combinent toutes les fois qu'ils se trouvent en présence les uns des autres.

Il s'agit maintenant de voir : 1° si pour d'autres ions on ne peut

pas observer qu'ils se combinent entre eux et 2° si l'équilibre entre les ions et les molécules obéit à la loi de l'action des masses.

23. Loi d'Ostwald. Dissociation des acides et des bases. — Considérons une solution d'un électrolyte, par exemple, une solution au $\frac{1}{100}$ normale d'acide acétique à 18°. Nous avons dans un litre de cette solution $m\alpha$ cations, $m\alpha$ anions et $m - m\alpha$ molécules non dissociées, ces quantités étant exprimées en molécules-grammes ; dans l'exemple présent le nombre α est égal à 0,04 et $m = 0,01$. Si l'équilibre entre les ions et les molécules obéit à la loi générale de l'action des masses, le produit des concentrations des ions doit être égal, à une constante près, à la concentration des molécules non dissociées. Donc on doit avoir :

$$m\alpha \cdot m\alpha = K \cdot (m - m\alpha)$$

ou $m\alpha^2 = K \cdot (1 - \alpha)$.

La constante de dissociation K sera donc égale à

$$K = \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Dans le cas précédent on aura donc :

$$K = \frac{0,01 (0,04)^2}{1 - 0,04} = 0,0000166.$$

Ceci signifie que si nous prenons une autre concentration du même électrolyte en calculant la valeur de K on devra trouver le même nombre. Par exemple, pour l'acide acétique nous avons à 18°.

Pour $m = 0,1$	$\alpha = 0,013$	$K = 0,0000170$
» $= 0,01$	$\alpha = 0,04$	$K = 0,0000166$
» $= 0,001$	$\alpha = 0,12$	$K = 0,0000164$

Ostwald a montré que pour un très grand nombre d'acides (plus de 200) la valeur de K restait bien constante, lorsque la concentration varie de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{2048}$ normale ; ses élèves ont vérifié la même loi pour beaucoup d'autres acides ; enfin Bredig a démontré son exactitude pour un grand nombre (environ 50) de bases différentes.

Pour calculer la valeur de la constante de dissociation K , en partant directement des mesures de conductivité électrique, il suffit

de substituer dans la formule précédente α par le rapport des conductivités moléculaires $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$, la formule devient alors :

$$K = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)};$$

ou, en remplaçant m par le volume moléculaire $\tau = \frac{V}{m}$ on obtient

$$K = \frac{\lambda^2}{\tau \cdot \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}.$$

Telle est l'expression de la *loi d'Ostwald* relative à la dissociation des électrolytes.

D'après la formule précédente, il est évident que plus α sera grand, c'est-à-dire plus la dissociation d'un électrolyte sera forte, plus K sera grand; la valeur de K exprimera donc le degré de dissociation électrolytique d'un électrolyte; si on connaît la valeur de K pour un électrolyte, on pourra facilement calculer le degré de dissociation α pour une dilution quelconque de cet électrolyte.

Donnons quelques exemples des valeurs de K pour différents acides et bases; les concentrations sont indiquées en volume moléculaire, c'est-à-dire nombre de litres contenant un gramme-molécule du corps. (Voir le tableau de la page suivante).

On voit que la constance des nombres est parfaite; par conséquent, pour les acides et les bases, il subsiste entre les ions et les molécules un équilibre obéissant à la loi de l'action des masses. Cette concordance entre les mesures et les prévisions théoriques est un argument très important en faveur de l'exactitude des différentes hypothèses faites dans la théorie d'Arrhénius.

24. Mélanges d'électrolytes. — L'hypothèse de l'existence d'un équilibre entre les ions et les molécules permet de prévoir ce qui se passera, lorsqu'on mélangera plusieurs électrolytes entre eux. Distinguons plusieurs cas : 1° les cas de mélange de deux électrolytes ayant des ions communs; 2° mélange d'électrolytes n'ayant pas d'ions communs.

1° *Mélange de deux électrolytes ayant des ions communs. Solutions isohydriques.* — Le problème qui se pose est le suivant : on mélange un volume donné d'une solution d'un électrolyte AB avec une solution d'un électrolyte AC et on demande, si les dissociations

électrolytiques de ces deux électrolytes se trouvent changées et dans quel sens.

Ainsi, par exemple, on mélange 100 centimètres cubes d'une solution à $\frac{1}{64}$ normale d'acide acétique avec 300 centimètres cubes d'une solution à $\frac{1}{128} n.$ d'acide formique; ces deux solutions contiennent chacune des ions H_+ , les anions sont, au contraire, diffé-

Concentration τ	Acide formique	Acide acétique	Acide monochloracétique	Acide dichloracétique	Acide trichloracétique
8 litres	0,000214	0 000018	—	—	—
16 »	0,000210	0,000018	0,00155	—	—
32 »	0,000206	0,000018	0,00155	0,0517	0,901
64 »	0,000203	0,000018	0,00152	0,0520	0,930
128 »	0,000200	0,000018	0,00150	0,0504	0,953
256 »	0,000198	0,000018	0,00146	0 0516	0,970
512 »	0,000197	0,000018	0,00146	—	0,988
1024 »	0,000195	0,000018	0,00147	—	—

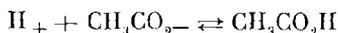
Concentration τ	Ammoniaque	Méthylamine	Ethylamine	Diméthylamine	Diéthylamine	Piperidine
8 litres	0,000023	0,00052	0,00056	0,00074	0,00122	0,00157
16 »	0,000023	0,00052	0,00058	0,00074	0,00126	0,00163
32 »	0,000023	0,00051	0,00057	0,00074	0,00128	0,00162
64 »	0,000023	0,00050	0,00055	0,00074	0,00128	0,00159
128 »	0,000023	0,00049	0,00054	0,00074	0,00127	0,00156
256 »	0,000024	0,00047	0,00053	0,00074	0,00124	0,00152

rents. Que se passera-t-il après ce mélange? Y aura-t-il de nouvelles molécules de l'un des acides qui se dissocieront, ou bien, au contraire, des ions négatifs se combineront-ils avec des ions H_+ pour donner des molécules non dissociées? De plus quelle sera dans le mélange total la concentration des ions hydrogène?

Ce problème a une importance pour la compréhension de toute une série de réactions chimiques et aussi pour l'étude de la conductivité électrique des mélanges d'électrolytes.

Demandons-nous d'abord dans quelles conditions la dissociation ne sera pas changée après le mélange. Si nous prenons de l'acide

acétique, dans sa solution nous aurons un équilibre



dans lequel le produit des concentrations des ions H_+ et CH_3CO_2^- est égal à la concentration des molécules non dissociées multipliée par une constante K ; $m\alpha \cdot m\alpha = K \cdot m(1 - \alpha)$ (1).

Si à cette solution d'acide acétique nous ajoutons de l'eau, nous savons que la dissociation augmentera ; en effet, en diluant avec de l'eau q fois nous diminuerons la concentration des cations de q , celle des anions de q et celle des molécules d'acide acétique aussi q fois, l'équilibre ne peut donc plus subsister, le côté gauche de l'équation précédente étant divisé par q^2 , le côté droit ne le sera que par q , donc le nombre d'ions doit augmenter et le nombre de molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ diminuer.

Si au lieu de prendre de l'eau nous prenons une solution d'un électrolyte ayant un ion commun avec l'acide acétique, par exemple l'acide formique, quelle concentration de cet électrolyte devons nous employer pour ne pas changer la dissociation de l'acide acétique ? Il est évident que la concentration de l'acide formique devra être telle qu'elle contienne des ions H_+ à la même concentration que la solution d'acide acétique ; en effet, en diluant q fois la solution d'acide acétique avec la solution d'acide formique nous diminuerons la concentration des ions CH_3CO_2^- et celle des molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ chacune q fois ; pour que l'égalité (1) subsiste, il faudra donc que la concentration des ions H_+ ne change pas, c'est-à-dire que la solution d'acide formique, avec laquelle on dilue l'acide acétique, contienne ces ions H_+ à la même concentration que dans la solution d'acide acétique.

Nous voyons de plus que si la solution d'acide formique contient les ions H_+ à une concentration inférieure, une nouvelle quantité de molécules $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ se dissociera, au contraire, si la concentration des ions H_+ de la solution d'acide formique est trop forte, il y aura recombinaison d'un certain nombre d'ions H_+ avec CH_3CO_2^- .

Deux solutions satisfaisant à la condition précédente, c'est-à-dire dans lesquelles les concentrations de l'ion commun sont égales, sont désignées sous le nom de solutions *isohydriques* (Arrhenius).

Le raisonnement précédent montre que si deux solutions sont isohydriques, on peut les mélanger dans n'importe quelles proportions sans changer leur état de dissociation électrolytique.

2° *Calcul des concentrations isohydriques.* Soient m et m^1 les concentrations moléculaires de deux solutions isohydriques, α et α^1 les degrés de dissociation de ces deux solutions ; les concentrations des ions étant égales à $m\alpha$ et $m^1\alpha^1$, puisque ces solutions sont isohydriques on aura

$$(2) \quad m\alpha = m^1\alpha^1$$

Nous savons, d'autre part, que les degrés de dissociation α et α^1 sont égaux aux rapports des conductivités moléculaires ; de plus, le produit $m\lambda$ étant par définition la conductivité spécifique k , nous aurons en substituant dans (2) les valeurs de α et α^1 :

$$m \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = m^1 \frac{\lambda^1}{\lambda^1_{\infty}} \quad \text{ou encore} \quad \frac{k}{k^1} = \frac{\lambda_{\infty}}{\lambda^1_{\infty}}$$

$$\frac{k}{\lambda_{\infty}} = \frac{k^1}{\lambda^1_{\infty}}$$

c'est-à-dire que le rapport des conductivités spécifiques de deux solutions isohydriques devra être égal au rapport des conductivités moléculaires limites.

Comme les valeurs de λ_{∞} varient peu d'un acide à l'autre, on pourra, d'une manière approchée, dire que les conductivités spécifiques des solutions isohydriques de différents acides sont égales entre elles. Ceci donne un moyen pratique simple permettant de trouver des solutions isohydriques ; il suffira de chercher dans les tables les dilutions pour lesquelles on a la même conductivité spécifique. Donnons quelques exemples : nous trouvons à 25° comme valeurs des conductivités spécifiques de l'acide acétique et de l'acide formique les valeurs suivantes :

Concentration	Acide acétique	Acide formique
$\frac{1}{8}$ normale	0,00054	0,00190
$\frac{1}{16}$ »	0,00038	0,00132
$\frac{1}{32}$ »	—	0,00091
$\frac{1}{64}$ »	—	0,00063
$\frac{1}{128}$ »	—	0,00043
$\frac{1}{256}$ »	—	0,00029

par conséquent une solution d'acide acétique au $\frac{1}{8}$ normale sera isohydrique à une solution d'acide formique comprise entre $\frac{1}{64}$ et $\frac{1}{128}$ normale, de même une solution d'acide acétique à $\frac{1}{16}$ normale sera isohydrique à une solution d'acide formique comprise entre $\frac{1}{128}$ et $\frac{1}{256} n$.

Si l'un des deux électrolytes que l'on mélange est très fortement dissocié, le calcul se simplifie beaucoup. Cherchons, par exemple, la concentration d'acide chlorhydrique isohydrique à une solution au $\frac{1}{8}$ normale d'acide acétique. Le degré de dissociation de cette solution est égal à $\alpha = 0,012$, donc la concentration des ions H^+ dans cette solution est égale à $m\alpha = \frac{1}{8} 0,012 = 0,0015$. Comme l'acide chlorhydrique est presque complètement dissocié, on peut poser $\alpha' = 1$, donc la concentration m' de l'acide chlorhydrique devra être égale à $0,0015$ normale, puisque $m\alpha = m'\alpha'$. Il faudra donc prendre une solution à $\frac{1}{667}$ normale d' HCl pour ne pas changer la dissociation de l'acide acétique au $\frac{1}{8} n$; si la concentration d' HCl est plus forte, on aura dans le mélange une plus faible dissociation de l'acide acétique; on en déduit immédiatement que le mélange d'une solution d' HCl plus concentrée que $0,0015 n$ avec une solution à $\frac{1}{8} n$ d'acétique aura une conductivité électrique moindre que la somme des deux conductivités partielles.

3° Il est facile dans ces cas de calculer de combien sera changée la dissociation, lorsque les solutions ne sont pas isohydriques. Prenons un exemple qui présente un intérêt à plusieurs points de vue. Etudions comment varie la dissociation de l'acide acétique, lorsqu'on la mélange avec une solution d'un acétate, par exemple de l'acétate de sodium. L'acétate de sodium étant un sel fortement dissocié, nous pourrions admettre que sa dissociation est pratiquement complète, donc $\alpha' = 1$.

Soient m et m' les concentrations moléculaires des solutions d'acide acétique et d'acétate, et supposons que par l'addition de la

solution de l'acétate on dilue q fois la solution d'acide acétique ; si α est le degré de dissociation de cet acide avant la dilution et α' la dissociation après, nous avons d'abord la relation d'équilibre :

$$m\alpha \cdot m\alpha = K \cdot m(1 - \alpha)$$

K étant la constante de dissociation de l'acide acétique, égale à 0,000018.

Après le mélange la solution contient par litre

$$\begin{aligned} & \frac{m\alpha'}{q} \text{ ions H}^+ \\ & \frac{m\alpha'}{q} + \frac{m^1}{q} \text{ ions CH}_3\text{CO}_2^- \\ & \frac{m(1 - \alpha')}{q} \text{ molécules CH}_3\text{CO}_2\text{H} \\ \text{et} & \frac{m^1}{q} \text{ ions Na}^+ . \end{aligned}$$

Ecrivons la relation d'équilibre pour l'acide acétique :

$$\frac{m\alpha'}{q} \cdot \frac{m\alpha' + m^1}{q} = \frac{K \cdot m \cdot (1 - \alpha')}{q}$$

en simplifiant nous avons :

$$\alpha' \cdot (m\alpha' + m^1) = K \cdot q \cdot (1 - \alpha')$$

cette équation permet de calculer la valeur de α' . On peut faire un calcul approché, en effet, α' est faible (la dissociation de l'acide acétique étant très faible), donc $m\alpha'$ sera petit par rapport à m^1 et de même α' sera négligeable par rapport à 1, donc on aura approximativement

$$\alpha' \cdot m^1 = K \cdot q$$

d'où l'on déduit

$$\alpha' = \frac{K \cdot q}{m^1} = 0,000018 \cdot \frac{q}{m^1}.$$

Si, par exemple, la solution d'acétate est normale $m^1 = 1$, et si on dilue deux fois, $q = 2$, on aura après dilution pour le degré de dissociation de l'acide acétique $\alpha' = 0,000018 \cdot 2 = 0,000036$, telle est la proportion de molécules d'acide acétique dissociée, après le mélange. Ainsi si la solution primitive d'acide acétique était

$\frac{1}{8}$ normale, $m = \frac{1}{8}$, la valeur de α est égale à 0,012, c'est-à-dire que la concentration des ions H_+ est égale à $\frac{0,012}{8} = 0,0015$, après l'addition d'acétate de soude on aura $\alpha' = 0,000036$, la concentration des ions H_+ sera égale à $\frac{m\alpha'}{q}$ c'est-à-dire $\frac{0,000036}{16} = 0,0000022$, elle sera donc 700 fois plus faible qu'avant.

On peut donc énoncer ce résultat général que l'addition d'un sel neutre d'un acide faible à une solution de cet acide diminue considérablement la concentration des ions H_+ de la solution acide. Nous verrons plus loin que c'est la concentration des ions H_+ qui caractérise l'acidité d'une solution, on dira donc que l'acidité d'une solution d'acide acétique est fortement diminuée par l'addition d'un acétate quelconque.

Le même raisonnement peut s'appliquer à une base faible, de formule générale MOH, à laquelle on ajoute un sel neutre du même métal. Exemple : une solution au $\frac{1}{8}$ normale d'ammoniaque est faiblement dissociée, on a $\alpha = 0,013$, la concentration des ions OH est donc égale à $\frac{0,013}{8} = 0,0016$; si on ajoute un volume égal d'une solution demi-normale de chlorhydrate d'ammonium qui est fortement dissocié, on a $m_1 = \frac{1}{2}$, $q = 2$, donc $\alpha' = \frac{K \cdot q}{m_1} = K \cdot 4$, la constante K est égale à 0,000023, donc $\alpha' = 0,000092$ et la concentration des ions OH sera après ce mélange égale à $\frac{0,000092}{16} = 0,0000057$, c'est-à-dire 280 fois moindre qu'avant le mélange.

L'alcalinité d'une solution d'une base faible sera fortement diminuée par l'addition d'un sel neutre du même métal.

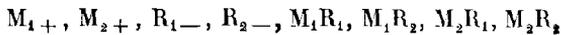
L'étude précédente montre que, si on a une solution d'un électrolyte quelconque, on pourra par l'addition d'une solution convenable d'un autre électrolyte à ion commun diminuer ou augmenter la dissociation du premier. Donc, si ce sont les molécules non dissociées qui interviennent dans une réaction quelconque, on pourra à volonté diminuer ou augmenter cette réaction par l'addition d'un corps; c'est ce qui se présentera dans l'étude des solubilités. Si, au contraire, c'est l'un des ions qui est l'élément actif, en ajoutant une solution d'un électrolyte, ayant l'autre ion commun avec l'électrolyte considéré, on fera varier à volonté la concentration de l'ion

actif. Les exemples de ce dernier cas sont extrêmement nombreux, aussi bien en chimie qu'en biologie, comme nous le verrons dans la suite.

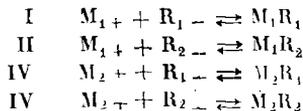
La discussion théorique, que nous venons de faire, permet donc de calculer quelle sera la concentration de différents ions dans un mélange de deux électrolytes à ion commun ; comme la conductivité électrique est proportionnelle au nombre d'ions, on pourra donc calculer d'avance la conductivité électrique de ce mélange et comparer les valeurs ainsi calculées avec les mesures directes. Les expériences très nombreuses faites par Arrhenius et par d'autres auteurs ont donné une confirmation complète des calculs théoriques, ce qui apporte, par conséquent, un nouvel argument en faveur de la théorie d'Arrhenius. Nous verrons dans les chapitres suivants que la mesure des vitesses de réaction constitue également un moyen de contrôle de la théorie et ici encore les expériences ont donné des résultats absolument conformes à la théorie précédente.

25. Mélange de deux électrolytes à ions différents. Partage d'une base entre deux acides. — Considérons maintenant le cas d'un mélange de deux électrolytes de formule générale M_1R_1 et M_2R_2 n'ayant pas d'ions communs, et discutons de nouveau ce qui devra se passer dans le mélange, en supposant que les ions et les molécules sont dans un équilibre qui obéit à la loi de l'action des masses.

Il est d'abord évident qu'en mélangeant les deux électrolytes M_1R_1 et M_2R_2 , il se formera une certaine quantité de molécules M_1R_2 et M_2R_1 , de sorte que nous aurons dans la solution les corps suivants :



qui donneront lieu aux quatre équilibres suivants :



Si on désigne par m_1, m_2, m_3, m_4 les quantités moléculaires des quatre corps formés et par $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, leurs degrés de dissocia-

tion, on établira en écrivant les relations d'équilibre que l'on doit avoir

$$m_1 x_1 \cdot m_4 x_4 = m_2 x_2 \cdot m_3 x_3$$

telle est la relation générale qui relie les quantités des quatre composés apparus dans le mélange.

Un calcul assez compliqué permet de déterminer *a priori* la conductivité électrique d'un mélange de deux électrolytes quelconques, les expériences faites par différents auteurs montrent qu'il y a une concordance parfaite entre le calcul et les résultats expérimentaux.

Discutons encore un peu quelques cas particuliers. Supposons d'abord que nous fassions le mélange d'un acide fortement dissocié tel que HCl, avec un sel neutre d'un acide faible, par exemple de l'acétate de sodium ; la solution de ce sel est comme on le sait fortement dissociée en ions. Parmi les quatre composés qui peuvent se former, il y en a un, l'acide acétique, qui est faiblement dissocié ; les trois autres le sont fortement. Au moment du mélange une certaine quantité d'ions H_+ se trouvera en présence d'une quantité déterminée d'ions CH_3CO_2- , et comme l'acide acétique est peu dissocié, il s'en suivra une combinaison des ions H_+ et CH_3CO_2- , par conséquent, une nouvelle quantité de molécules non dissociées de l'acétate se dissociera et donnera lieu à la formation d'acide acétique. L'addition d'HCl à une solution d'un acétate aura donc pour effet de former de l'acide acétique et d'augmenter la dissociation de l'acétate ; c'est ce processus qu'on appelle en chimie le déplacement d'un acide faible par un acide fort. On voit que, d'après la théorie des ions, ce déplacement n'est pas dû à une affinité particulière entre l'acide fort et le métal, mais à la faible dissociation électrolytique de l'acide du sel. Par conséquent, si la raison de cette réaction est dans l'acide, le déplacement se fera de la même façon quel que soit le métal du sel.

Lorsque l'acide employé n'est pas aussi fortement dissocié que HCl, mais est un acide moyen, par exemple, l'acide formique, il y aura partage du métal entre les deux acides ; et le raisonnement précédent montre que le coefficient de partage d'un métal (ou d'une base) entre deux acides est indépendant du métal. On peut montrer, par un calcul assez simple (¹), que le coefficient de partage d'une

(¹) ARRHÉNIOUS. — *Zeit.* V, p. 1-22, 1890.

base entre deux acides est égal au rapport des degrés de dissociation de ces deux acides à la concentration employée. Cette relation théorique s'est trouvée complètement confirmée pour un grand nombre d'acides, ainsi que le montre la comparaison des mesures directes faites par Ostwald en 1878 et les calculs théoriques faits par Arrhenius en 1890. Voici quelques exemples à l'appui :

Acides	Coefficients de partage trouvés par Ostwald	Coefficients de partage calculés par Arrhenius
Azotique : dichloracétique	0,76	0,70
Trichloracétique : dichloracétique	0,71	0,70
Dichloracétique : lactique	0,91	0,95
Trichloracétique : monochloracétique	0,92	0,92
Trichloracétique : formique	0,97	0,96
Formique : lactique	0,54	0,55
Formique : acétique	0,76	0,77
Formique . butyrique.	0,80	0,79
Formique : propionique	0,79	0,80
Acétique : butyrique	0,53	0,53

Les coefficients de partage ont été obtenus par Ostwald (1) par la méthode volumétrique et par les mesures des indices de réfraction ; les calculs d'Arrhenius sont fondés sur les mesures des conductivités électriques des acides. C'est à ce coefficient de partage que Thomsen (1854) avait donné le nom d'*avidité* des acides. Nous retrouverons une discussion de cette avidité dans l'étude des équilibres chimiques.

26. Solubilité des électrolytes.— 1° Le deuxième exemple que nous discuterons est celui où l'un des quatre composés qui apparaissent dans le mélange de deux électrolytes est peu soluble ; la théorie des ions permet de prévoir dans quelles conditions un précipité se produira et quels sont les corps qui feront augmenter ou diminuer ce précipité. Ici encore nous ferons appel uniquement à la loi d'action des masses.

Considérons d'abord un électrolyte peu soluble AB mis en excès dans l'eau. Nous aurons au fond du vase ce corps solide, et au-dessus une solution saturée de cet électrolyte. L'ionisation ne se produisant que dans la solution nous aurons, d'une part, un équilibre entre le

(1) OSTWALD. — *Journ. pr. Ch.*, 18, p. 328, 1878.

corps solide et les molécules non dissociées se trouvant dans la solution saturée et, d'autre part, un équilibre entre les molécules non dissociées et les ions A_+ et B_- . La solution étant saturée, il en résulte, par définition, que la concentration des molécules non dissociées dans la solution doit être égale à une certaine valeur constante, qui exprime la *vraie* solubilité du corps AB ; la solubilité *apparente* étant représentée par la somme des molécules non dissociées AB et des ions A_+ et B_- qui se trouvent dans la solution. Ceci exprime que si on met le corps AB dans l'eau, il se dissolvera, jusqu'à ce que la concentration des molécules non dissociées AB ait atteint une certaine limite s .

Si nous appelons c_1 et c_2 les concentrations des ions A_+ et B_- et c la concentration des molécules AB laquelle est égale à s , nous aurons comme relation d'équilibre entre les ions et les molécules non dissociées

$$c_1 c_2 = Ks = S$$

c'est-à-dire que le produit des concentrations des ions est égal à une certaine constante, que *Nernst* a appelée *produit de solubilité* (*Löslichkeitsproduct*).

Il est évident que si nous ajoutons à cette solution un corps quelconque ayant des ions A_+ ou B_- , nous augmenterons la concentration c_1 ou c_2 , donc l'équilibre ne sera plus rempli et pour qu'il se rétablisse une certaine quantité d'ions A_+ et B_- devront se combiner entre eux, pour donner des molécules AB ; la concentration en molécules AB deviendra donc supérieure à s et, par conséquent, une certaine quantité du corps AB précipitera. Le résultat définitif sera donc une diminution de la solubilité apparente du corps AB.

Ainsi on peut énoncer cette loi générale que la solubilité d'un électrolyte quelconque est diminuée par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion commun avec le premier. Par exemple, la solubilité du nitrate d'argent sera diminuée par l'addition d'un nitrate quelconque, ou d'un sel d'argent quelconque ; la solubilité d'acide hippurique sera diminuée par l'addition d'un acide quelconque, et elle le sera plus par un acide fort que par un acide faible ; la solubilité de l'acide urique sera abaissée par l'addition d'un acide tel que HCl ; en ajoutant du chlorate de sodium on provoque un précipité de chlorate de potassium ; la solubilité du chlorure de

thallium sera diminuée par l'addition d'un chlorure quelconque ; la solubilité d'un corps acide quelconque sera diminuée par l'addition d'un autre acide ; la solubilité d'un corps basique quelconque sera diminuée par l'addition d'une base, etc., etc.

2° Il est facile de calculer quantitativement la diminution de solubilité, produite par l'addition d'un corps donné. Indiquons la marche de ce calcul.

Supposons qu'en mettant dans l'eau le corps AB, m molécules grammes de ce corps se sont dissous dans 1 litre, la proportion α étant dissociée, nous aurons $m\alpha$ anions, $m\alpha$ cations et $m - m\alpha$ molécules AB. La relation d'équilibre est :

$$m\alpha \cdot m\alpha = K \cdot m(1 - \alpha)$$

et comme la solution est saturée cette valeur est constante, égale au produit de solubilité S, donc

$$(1) \quad m^2\alpha^2 = Km(1 - \alpha) = S.$$

Ajoutons à cette solution une quantité a d'un autre électrolyte, ayant le même anion (ou cation) que le corps AB ; nous aurons après le mélange un changement de solubilité, la solution contiendra à ce moment $m_1\alpha_1$ cations, $m_1\alpha_1 + a\beta$ anions (β étant la dissociation du corps ajouté) et $m_1 - m_1\alpha_1$ molécules AB, donc la relation, d'équilibre sera :

$$(2) \quad m_1\alpha_1(m_1\alpha_1 + a\beta) = K \cdot m_1(1 - \alpha_1) = S.$$

Les deux équations (1) et (2) permettent de calculer m_1 lorsqu'on connaît m (solubilité dans l'eau pure), α , α_1 , a et β ; on pourrait même ne pas connaître α_1 . On a, en effet,

$$(3) \quad m^2\alpha^2 = m_1\alpha_1(m_1\alpha_1 + a\beta)$$

d'où on peut facilement déduire la valeur de m_1 , c'est-à-dire de la solubilité « apparente » du corps AB en présence de la quantité a de l'électrolyte ajouté.

Les expériences faites par *Nernst* d'abord et puis par *Noyes* ont donné une confirmation complète de la théorie précédente. Donnons quelques exemples numériques :

1° La solubilité du bromate d'argent doit être diminuée par l'addition soit du nitrate d'argent, soit du bromate de potassium ; et

l'abaissement doit être théoriquement le même pour la même concentration moléculaire de ces deux sels. Voici les mesures faites à 25° ; les solubilités calculées l'ont été en se servant des mesures de Kohlrausch sur la conductivité électrique de ces différents sels.

	Trouvée	Calculée
Solubilité de AgBrO_3 dans l'eau	0,00810 ⁿ	—
» » additionné de 0,0085 mol. AgNO_3 .	0,00510 ⁿ	0,00504 ⁿ
» » » 0,0085 mol. KBrO_3 .	0,00519 ⁿ	0,00504 ⁿ
» » » 0,0346 mol. AgNO_3 .	0,00216 ⁿ	0,00206 ⁿ
» » » 0,0346 mol. KBrO_3 .	0,00227 ⁿ	0,00206 ⁿ

De même encore voici la solubilité du bromure de thallium à 68°,5 en présence du nitrate de thallium.

	Trouvée	Calculée
Solubilité de TlBr dans l'eau	0,0087 ⁿ	—
» » additionné de 0,0163 mol. TlNO_3 .	0,0041 ⁿ	0,0040 ⁿ
» » » 0,0294 mol. TlNO_3 .	0,0029 ⁿ	0,0027 ⁿ

La concordance entre les expériences et les calculs théoriques a lieu également pour les électrolytes plus solubles ainsi, que cela a été prouvé par un grand nombre d'auteurs.

3° Examinons maintenant comment varie la solubilité d'un électrolyte, lorsqu'on ajoute un autre électrolyte n'ayant pas d'ions commun avec le premier. Par exemple, comment variera la solubilité de l'acétate d'argent, lorsqu'on ajoutera un acide quelconque ; ou encore quelle sera la solubilité de l'acide benzoïque en présence d'acétate ou de formiate de soude³ Le problème peut être étudié au point de vue théorique et on peut calculer les variations de solubilité.

Dans la solution saturée de l'électrolyte étudié nous avons des ions A_+ et B_- et des molécules AB ; la relation d'équilibre étant $c_1 c_2 = S$.

Si on ajoute un autre électrolyte $A_1 B_1$, il se formera des corps $A_1 B$ et AB_1 en quantité plus ou moins grande suivant les conditions.

Si l'un de ces deux corps est faiblement dissocié, par exemple, si A_1B est peu dissocié, un certain nombre d'ions B_- se combineront avec les ions A_+ pour donner des molécules A_1B , la concentration de la solution en ions B_- diminuera et l'équilibre précédent entre A_+ , B_- et AB ne sera plus réalisé, une nouvelle quantité de molécules AB se dissociera en ions, la solution sera donc appauvrie en molécules AB , elle ne sera donc plus saturée et, par conséquent, une certaine quantité de l'électrolyte solide se dissoudra, en définitive, la solubilité apparente de AB sera augmentée. Ainsi, par exemple, nous savons que l'acide acétique est faiblement dissocié, donc en ajoutant un acide à une solution saturée d'un acétate quelconque, par exemple d'acétate d'argent, on augmentera sa solubilité; de même encore la solubilité de l'acide benzoïque sera augmentée par l'addition d'un acétate ou d'un formiate quelconque, puisque les ions $CH_3CO_2_-$ ou HCO_2_- se combineront avec les ions H_+ de l'acide benzoïque et l'équilibre de saturation sera déplacé.

Lorsqu'on connaît les degrés de dissociations des différents corps (ce qui résulte des mesures de conductivité électrique) on peut calculer de combien augmentera la solubilité dans ces différents cas. Voici quelques exemples pris dans les recherches de *Noyes et Chappin* ⁽¹⁾ et *Noyes et Schwartz* ⁽²⁾.

	Trouvée	Calculée
Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau	0,0279	—
» » » additionné de 0,013 mol. d'acétate de sodium	0,0388	0,0385
Solubilité de l'acide benzoïque additionné de 0,026 mol. d'acétate de sodium	0,0484	0,0478
Solubilité de l'acide benzoïque additionné de 0,053 mol. d'acétate de sodium	0,0648	0,0638
Solubilité de l'acide benzoïque additionné de 0,014 mol. de formiate de Na.	0,0346	0,0342
Solubilité de l'acide benzoïque additionné de 0,028 mol. de formiate de Na.	0,0389	0,0386
Solubilité de l'acide benzoïque additionné de 0,056 mol. de formiate de Na.	0,0453	0,0455

(1) NOYES et CHAPPIN. — *Zeit.*, 27, 1898, p. 445.

(2) NOYES et SCHWARTZ. — *Zeit.*, 27, 1898, p. 283.

ajoutera encore des sels de ces mêmes acides ou bases. Par exemple, la magnésie est très peu soluble dans une solution d'ammoniaque (c'est-à-dire le produit de la concentration des ions OH_- par celle des ions Mg^{++} est très faible) ; si, au contraire, nous ajoutons à la solution d'ammoniaque un sel d'ammonium, par exemple NH_4Cl , la concentration en ions OH_- de la solution ammoniacale diminuera fortement et, par conséquent, la solubilité de la magnésie augmentera ; on sait, en effet, qu'on ne peut pas bien précipiter un sel de Mg par l'ammoniaque, lorsque la solution contient un sel d'ammonium quelconque.

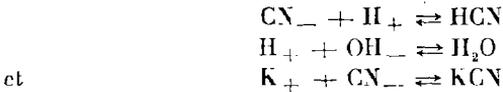
Nous pouvons maintenant discuter ce qui se passera, lorsqu'on mélangera les solutions de deux électrolytes AB et A_1B_1 qui peuvent donner lieu à un nouvel électrolyte AB_1 ou A_1B peu soluble. Supposons que l'on mélange deux solutions de nitrate d'argent et de chlorure de potassium ; le chlorure d'argent étant un sel très peu soluble, le produit des concentrations des ions Cl_- et Ag^+ des deux solutions dépassera le produit de solubilité S du chlorure d'argent (lequel est égal à $1,12 \cdot 10^{-10}$ d'après Böttger), par conséquent il se formera un précipité de AgCl ; il est évident que si l'on veut précipiter aussi complètement que possible l'argent, il faudra ajouter un excès du chlorure.

On peut dire d'une manière générale que toutes les techniques de précipitation des sels, indiquées en chimie analytique, se comprennent et se prévoient facilement avec l'aide de la théorie précédente.

27 Hydrolyse des sels. — Le troisième exemple que nous discuterons est celui de l'hydrolyse des sels. On sait que les sels des acides très faibles (cyanures, carbonates, phénates, borates, etc.), sont hydrolysés par l'eau, la réaction de leur solution est alcaline ; au contraire, les sels de bases très faibles (par exemple, le chlorhydrate d'aniline) ont dans l'eau une réaction acide. Comment expliquer cette hydrolyse par la théorie des ions ?

Il faut tenir compte de la dissociation de l'eau. Ainsi, par exemple, prenons une solution de cyanure de potassium KCN , il est dissocié dans l'eau, nous avons donc des ions K^+ et CN_- ; or l'acide cyanhydrique est très faible, sa dissociation est presque nulle, donc les ions CN_- ne pourront pas être en équilibre avec les ions H^+

de l'eau, ils se combineront en partie pour donner des molécules HCN, l'équilibre entre les ions OH_- , H_+ et les molécules H_2O sera déplacé, une certaine quantité de molécules d'eau se dissociera; les ions H_+ se combineront avec une nouvelle quantité d'ions CN_- et ainsi de suite, la dissociation de l'eau se produira jusqu'à ce que les trois équilibres



soient satisfaits. Le résultat de ces transformations sera la présence d'un excès d'ions OH_- dans la solution, et comme ces ions sont caractéristiques d'une réaction basique, la solution de KCN aura une réaction basique.

On peut donc dire que la réaction principale qui se produit dans cette hydrolyse est :



si donc c_1 est la concentration moléculaire du cyanure de potassium (que nous supposons complètement dissocié, l'erreur commise étant faible), c_2 la concentration de l'acide HCN et c_3 celle des ions OH_- , qui sont presque à la même concentration que les molécules HCN, c'est-à-dire que c_3 est presque égal à c_2 , on aura en écrivant la relation d'équilibre :

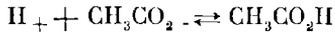
$$c_2 c_3 = K c_1, \quad \text{ou encore} \quad c_2^2 = K c_1;$$

par conséquent la concentration des ions OH_- , ou le degré d'hydrolyse du sel, est proportionnel à la racine carrée de la concentration du sel. Ainsi, si l'on trouve qu'une solution décimale de KCN est hydrolysée dans la proportion de 1,12 % (c'est-à-dire la concentration des ions OH_- est égale à 0,00112 normale), la solution quatre fois plus concentrée 0,4 normale sera hydrolysée deux fois plus, c'est-à-dire dans la proportion de 2,24 %.

On peut par différents procédés mesurer la concentration d'une solution en ions H_+ , ou HO_- , par exemple employer la mesure des vitesses de certaines réactions catalytiques, comme l'ont fait *Walker, Shields* et d'autres; on aura donc ainsi une mesure du degré d'hydrolyse et on pourra comparer les nombres ainsi

trouvés à ceux que donnent les calculs théoriques ; ces calculs supposent la connaissance de la dissociation de l'eau. Mais on peut aussi suivre la marche inverse, c'est-à-dire calculer la dissociation de l'eau en partant des mesures sur le degré d'hydrolyse de certains sels. Donnons un exemple.

Shields a trouvé qu'une solution 0,1 normale d'acétate de sodium était hydrolysée à 25° dans la proportion de 0,008 %, la concentration des ions OH₋ dans cette solution est donc égale à 0,000008 normale, celle des molécules CH₃CO₂H est la même ; nous pouvons donc calculer la concentration des ions H₊ d'après l'équilibre pour l'acide acétique :



la concentration des ions H₊ est x , celle des ions CH₃CO₂⁻ est égale à 0,1 n (concentration de l'acétate de Na), celle des molécules CH₃CO₂H est égale à 0,000008 n , enfin la constante de dissociation de l'acide acétique est égale à 0,000018 ; donc on a pour cet équilibre :

$$x \cdot 0,1 = 0,000018 \cdot 0,000008$$

d'où l'on déduit $x = 0,0000000144 = 1,44 \cdot 10^{-9}$.

Par conséquent les ions OH₋ à la concentration 0,000008 n sont en équilibre avec les ions H₊ à la concentration $1,44 \cdot 10^{-9}$. Dans l'eau pure la concentration des ions OH₋ étant égale à celle des ions H₊ et égale à c , nous aurons :

$$c^2 = 0,000008 \cdot 1,44 \cdot 10^{-9}$$

on en déduit $c = 1,2 \cdot 10^{-7}$, telle devrait être la concentration des ions H₊ ou OH₋ dans l'eau pure. Nous avons vu précédemment que les mesures de conductivité électrique de Kohlrausch conduisent à une dissociation de l'eau égale à $0,7 \cdot 10^{-7}$ à 18° et à $1,1 \cdot 10^{-7}$ à 26°. Il y a donc une concordance très bonne entre ces mesures faites par des méthodes aussi différentes et indépendantes l'une de l'autre.

En résumé nous voyons que l'hypothèse de l'existence d'un équilibre entre les ions et les molécules et de l'application à cet équilibre de la loi d'action des masses a été extrêmement féconde ; elle permet de prévoir et de calculer quantitativement tout un

ensemble de phénomènes et on peut dire que les vérifications expérimentales ont donné toujours raison à cette théorie.

28. Formation et disparition des ions dans une solution.

— Nous possédons maintenant tous les éléments nécessaires pour pouvoir discuter dans quelles conditions des ions nouveaux apparaîtront dans une solution et dans quels cas des ions se transformeront en molécules. Déjà dans le paragraphe précédent nous avons vu plusieurs cas de formation ou de disparition d'ions ; envisageons maintenant le problème d'une façon générale.

Faraday a établi que si dans un milieu électriquement neutre (non chargé) apparaissent des corps chargés positivement, ou bien il disparaît en même temps une quantité égale d'électricité positive portée par d'autres corps, ou bien il apparaît aussi une quantité égale d'électricité négative. Donc si dans une solution on voit apparaître des ions positifs, portant, par conséquent, une certaine quantité d'électricité positive, ou bien une quantité égale d'électricité positive portée par d'autres ions devra disparaître, ces ions passeront donc à l'état de molécules, ou bien une quantité équivalente d'électricité négative devra apparaître, c'est-à-dire il se formera une quantité équivalente d'ions négatifs. La même chose doit être appliquée aux ions positifs, on a donc quatre cas différents :

1° Formation d'ions positifs et d'une quantité correspondante d'ions négatifs ;

2° Formation d'ions positifs et disparition d'une quantité équivalente d'autres ions positifs ;

3° Formation d'ions négatifs et disparition d'une quantité équivalente d'autres ions négatifs ;

4° Disparition d'ions positifs et d'une quantité équivalente d'ions négatifs.

Examinons ces différents cas en donnant des exemples concrets.

1° Le premier cas se produit d'abord toutes les fois qu'un électrolyte quelconque se dissocie en ions, par exemple, lorsqu'on dissout du chlorure de sodium il se forme des ions Na_+ et Cl_- en quantité équivalente. Mais les deux ions n'appartiennent pas nécessairement au même électrolyte primitif ; nous rencontrerons plusieurs exemples de ce genre dans la théorie des piles. Indiquons ici seulement un seul exemple, celui du chlore dont la solution aqueuse

transforme un sel ferreux en sel ferrique. Dans ce cas la solution contient surtout du chlore non ionisé, (il y en a bien une faible quantité à l'état d'ions Cl_- qui sont en présence d'ions H_+ et des molécules ClOH provenant de l'action du chlore sur l'eau); la solution de sel ferreux contient des ions de Fer bivalents Fe_{++} ; sous l'influence du chlore la valence de ces ions augmentera, on aura des ions de fer trivalents Fe_{+++} , leur charge augmentera; mais en même temps une quantité équivalente de molécules de chlore passera à l'état d'ions Cl . L'augmentation de la valence d'ions positifs se fera en même temps que l'apparition d'ions négatifs.

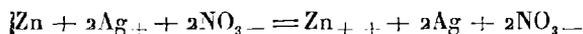
2° Dans un très grand nombre de réactions chimiques on voit que certains corps passent à l'état d'ions positifs, tandis que d'autres ions positifs, existant dans la solution, perdent leur charge et se transforment en molécules non ionisées. Exemples: en mettant du zinc dans une solution de sulfate de cuivre, il y a précipitation du cuivre métallique et dissolution de zinc; la réaction peut s'écrire de la manière suivante:



le zinc devient ionisé et une quantité équivalente d'ions Cu_{++} passe à l'état de molécules Cu . Nous avons vu précédemment qu'à la transformation des molécules en ions correspond une certaine quantité de chaleur positive ou négative, suivant les cas. Ainsi la transformation de Zn en ion Zn_{++} dégage 147 Joules, la transformation des ions Cu_{++} en molécules Cu dégage 66 Joules, donc la chaleur de la réaction précédente est égale à:

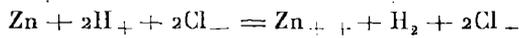
$$147 + 66 = 213 \text{ J.}$$

Les ions Zn_{++} et Cu_{++} sont de même valence, donc leurs quantités seront équivalentes; si l'un des ions est monovalent il devra intervenir en quantité double; par exemple, en mettant du zinc dans une solution de nitrate d'argent on a:



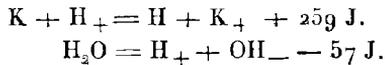
Le même processus a lieu, lorsque l'on met un métal dans la solution d'un acide; les ions H_+ passeront à l'état de molécules et l'hydrogène sera mis en liberté, en même temps les molécules du

métal passeront à l'état d'ions :



On conclut donc de cette manière de voir que le dégagement d'hydrogène sera d'autant plus intense que la concentration de la solution en ions H_+ sera plus grande, c'est à-dire que la dissociation de l'acide sera plus forte. De plus la réaction sera d'autant plus intense que la chaleur d'ionisation du métal sera grande.

Nous comprenons maintenant ce qui se passe, lorsqu'on met un métal tel que le potassium ou le sodium dans l'eau. Le potassium se trouvera en contact avec l'eau dans laquelle il existe une faible quantité d'ions H_+ et OH_- . Le potassium se transformera en ions K_+ , processus dégageant 259 J, les ions H_+ donneront lieu à des molécules d'hydrogène (chaleur de transformation presque nulle) et se dégageront; en même temps la teneur en ions H_+ diminuant de nouvelles molécules d'eau se dissocieront en ions OH_- et H_+ (cette chaleur de dissociation absorbe 57 J) et les ions H_+ ainsi formés se transformeront de nouveau en molécules d'hydrogène; le processus sera donc représenté par les formules suivantes :



on l'exprime en disant que le potassium décompose l'eau, il se dégage de l'hydrogène et la solution contient de la potasse; la chaleur de la réaction est égale à $259 - 57 = 202 \text{ J.}$

3° Les cas d'apparition d'ions négatifs se produisant en même temps que d'autres ions négatifs passent à l'état de molécules non dissociées sont également nombreux. Tels sont, par exemple, le déplacement de l'iode des iodures par le brome et le chlore, du brome des bromures par le chlore, etc. Dans le cas d'un iodure, par exemple, on a dans la solution des ions I_- à côté d'ions positifs d'un métal; en faisant arriver du chlore, les ions I_- passeront à l'état de molécules d'iode, qui sera mis en liberté, et une quantité équivalente de molécules de chlore passera à l'état d'ions Cl_- ; la transformation de I_- en I absorbe -55 J , la transformation de chlore en ions Cl_- dégage $+164 \text{ J}$, donc la réaction totale sera accompagnée d'un dégagement de $164 - 55 = 109 \text{ Joules.}$

4° La disparition de quantités équivalentes d'ions positifs et d'ions

négatifs se produit toutes les fois que la dissociation d'un électrolyte diminue, ou qu'un électrolyte se trouve précipité de sa solution, ou enfin lorsque certains ions positifs polyvalents diminuent de valence en même temps que des ions négatifs passent à l'état de molécules.

Nous trouverons dans la suite beaucoup d'exemples qui seront encore étudiés avec détails, parce qu'ils présentent un grand intérêt pour la biologie et de plus élucident les transformations chimiques qui se passent dans les piles.

29. Nature des ions. Ions polyvalents. Ions complexes.

— Lorsqu'un électrolyte simple, tel que le chlorure de sodium, se dissocie en ions, il est évident que l'hypothèse la plus simple consiste à supposer que les ions sont Na_+ et Cl_- , cette hypothèse est du reste en rapport avec les données de l'électrolyse et elle est confirmée par toute une série d'expériences que nous indiquerons plus loin (par exemple, cryoscopie); si l'électrolyte est un acide tel que HCl il n'y a pas de doute pour admettre que les ions sont H_+ et Cl_- , et de même pour une base telle que KOH on devra admettre comme ions K_+ et OH_- . Mais lorsque la composition de l'électrolyte est plus compliquée on peut avoir des doutes sur la formule des ions. Examinons certains cas typiques.

1° *Quels sont les ions d'un acide monovalent, tel que l'acide acétique, par exemple?* Par analogie avec les acides chlorhydrique, azotique, bromhydrique, etc., qui ont tous des ions H_+ à côté d'ions négatifs différents, on dira que l'acide acétique se dissocie également en ions H_+ et CH_3CO_2^- ; il en sera de même pour un acide monovalent de formule quelconque RH , sa solution contiendra des ions H_+ et R^- ; nous avons vu que cette hypothèse conduit à un grand nombre de conclusions théoriques qui ont été confirmées par l'expérience.

De même les ions d'une base monovalente quelconque MOH aura pour ions M_+ et OH_- ;

2° *Quels sont les ions d'un sel de métal bi ou polyvalent?* Par exemple, quels sont les ions qui se trouvent dans une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 .

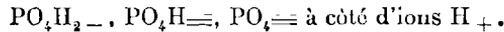
La loi de Faraday disant que les charges liées à une gramme-molécule d'un élément sont proportionnelles à la valence, la charge

liée au zinc sera double de celle du chlore ; la solution de $ZnCl_2$ ayant, d'autre part, toutes les propriétés communes aux solutions dans lesquelles on admet l'existence d'ion chlore, on admettra qu'une molécule de $ZnCl_2$ donne lieu à un ion Zn_{++} et à deux ions Cl_- , de plus la charge positive de l'ion Zn_{++} est double de celle de l'ion Cl_- .

De même pour un sel tel que le sulfate de sodium SO_4Na_2 , on admettra qu'une molécule de ce sel se dissocie en donnant un ion négatif bivalent $SO_4=$ et deux ions positifs monovalents Na_+ .

Pour un acide bivalent comme l'acide sulfurique, on admettra qu'il se dissocie en ions $SO_4=$ et H_+ , la charge de l'ion négatif étant double de celle de l'ion H_+ .

Ces dissociations ne peuvent pourtant pas être considérées comme les seules qui se produisent ; en effet, pour pouvoir expliquer, d'une part, des anomalies et, d'autre part, tout un ensemble de réactions chimiques, on a été conduit à supposer que la dissociation pouvait se faire par stades successifs, elle peut être « étagée » ; ainsi les molécules SO_4Na_2 pourraient donner lieu à des ions négatifs *monovalents* SO_4Na_- à côté des ions bivalents $SO_4=$ et des ions positifs Na_+ . De même l'acide sulfurique se dissocierait d'abord en ions SO_4H_- et H_+ et puis en ions $SO_4=$ et H_+ . Et dans le cas d'acides tribasiques on peut avoir trois états successifs, par exemple, pour l'acide phosphorique PO_4H_3 on a les ions suivants :



Les degrés de dissociation de chacun de ces stades peuvent être très différents, de sorte que la solution contiendra un excès de l'un ou de l'autre d'entre eux. Par exemple, pour l'acide sulfurique les expériences conduisent à supposer qu'il y a surtout des ions $SO_4=$ et H_+ , la proportion d'ions SO_4H_- est extrêmement faible ; au contraire, pour l'acide succinique $CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ ou $C_4H_6O_4$ on aura surtout des ions négatifs monovalents $C_4H_5O_4_-$ et très peu d'ions bivalents $C_4H_4O_4=$. Ces différents stades de dissociation sont en équilibre entre eux, et les conclusions théoriques qu'on a tirées de cette hypothèse ont été vérifiées par beaucoup d'expériences. Nous en trouverons des applications dans la théorie des piles.

3^o *Quels sont les ions des électrolytes à constitution complexe ?*

Faraday a montré que si on fait l'électrolyse du ferrocyanure de potassium, le fer se porte au pôle positif, il serait donc englobé dans l'ion négatif. Un grand nombre de combinaisons organiques de différents métaux présentent la même particularité, on doit donc se demander quels sont les ions de ces combinaisons. Ces ions ont été désignés sous le nom d'ions complexes; leur étude a été faite avec beaucoup de soin par Hittorf qui s'est servi des mesures des nombres de transport pour analyser la nature de ces ions.

C'est ainsi que pour le ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6$ on est amené à admettre qu'il se dissocie en quatre ions K_+ et un ion négatif quadrivalent $Fe(CN)_6^{4-}$; le ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ se dissocie en trois ions K_+ et un ion négatif trivalent $Fe(CN)_6^{3-}$; l'ion négatif du ferrocyanure se distingue de l'ion négatif du ferricyanure seulement par une différence de charge.

Une solution de ferrocyanure de potassium ne contiendra donc pas d'ions fer, elle n'aura donc pas les propriétés communes aux solutions des sels de fer qui ont des ions fer.

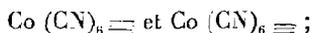
De même le cyanure d'argent et de potassium $KAg(CN)_2$ donne lieu aux ions K_+ et $Ag(CN)_2^-$, l'argent est électronégatif, la solution ne présentera pas les propriétés des solutions des sels d'argent qui ont des ions Ag_+ ; elle ne précipite pas par Cl , etc.

Le platinochlorure de sodium Na_2PtCl_6 se dissocie en Na_+ et $PtCl_6^{2-}$, le platine est encore compris dans l'anion.

La solution ammoniacale du chlorure d'argent contient des ions complexes de formule $Ag(NH_3)_2^+$; la solution ammoniacale de cuivre contient des ions bivalents positifs $Cu(NH_3)_4^{2+}$; la solution du tartrate double de potassium et de cuivre (liqueur de Fehling) contient un ion négatif complexe, dans lequel se trouve le cuivre; la solution du chlorure d'or et de potassium $KAuCl_4$ se dissocie en ions K_+ et $AuCl_4^-$; pourtant dans ce dernier cas il se forme aussi une certaine quantité d'ions Cl^- résultant de la scission de l'ion complexe $AuCl_4^-$ en ion Cl^- et molécule non dissociée $AuCl_3$.

L'existence de ces différents ions complexes permettra de prévoir quelles sont les réactions chimiques auxquelles peut donner lieu une certaine solution; nous en donnerons des exemples dans le chapitre des applications.

4° *Un même corps peut-il donner lieu à des ions de valences différentes?* La réponse est évidemment affirmative, elle résulte déjà des travaux de Faraday. Un grand nombre de métaux et de combinaisons peuvent se présenter comme des ions de valences différentes; par exemple, le fer est bivalent dans les sels ferreux et trivalent dans les sels ferriques, les premiers contiennent des ions Fe_{++} , les seconds des ions Fe_{+++} ; le cuivre est monovalent ou bivalent suivant qu'on a des sels cuivreux ou cuivriques, ses ions sont Cu_+ et Cu_{++} ; le mercure est aussi monovalent ou bivalent et a pour ions Hg_+ et Hg_{++} ; de même le chrome et le manganèse ont des ions Cr_{++} et Cr_{+++} , Mn_+ et Mn_{++} . L'arsénique et l'antimoine donnent des ions positifs tri et pentavalents, l'étain des ions bi et quadrivalents, etc. Pour les anions on connaît également beaucoup d'exemples du même genre; ainsi nous avons déjà vu que les anions du ferrocyanure et du ferricyanure diffèrent seulement par la charge: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv\equiv}$, de même les anions du cobaltocyanure et du cobalticyanure sont



L'anion des manganates est MnO_4^{\equiv} , tandis que celui des permanganates est $\text{MnO}_4^{\equiv\equiv}$.

L'importance de ces différences de valence des mêmes ions apparaîtra, lorsque nous étudierons les phénomènes d'oxydation et de réduction, nous verrons alors que ce sont des questions ayant des applications nombreuses en biologie.

30. Influence de la température sur la conductivité électrique et la dissociation électrolytique. — L'étude de l'influence de la température est importante tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique.

Lorsqu'on détermine la conductivité électrique d'une solution, il est important de noter exactement la température, parce que la conductivité varie beaucoup avec la température. On peut dire approximativement que pour une élévation de un degré la conductivité électrique augmente de 2 %. Voici, par exemple, les valeurs des conductivités moléculaires déterminées par Arrhénius à 18 et 52°. (Voir le tableau de la page 87).

Cette augmentation de la conductivité électrique avec la tem-

pérature est due à l'action de deux facteurs distincts : 1° La vitesse de transport des ions augmente avec la température; 2° Le degré de dissociation change avec la température; ce dernier changement peut se produire dans les deux sens ainsi que nous le montrerons plus loin.

Solutions		λ à 18°	λ à 52°
KCl	0,1 normale . . .	105	186
NaCl	0,1 » . . .	86	159
CH ₃ CO ₂ Na	0,1 » . . .	59	107
NaOH	0,1 » . . .	174	294
HCl	0,1 » . . .	324	493
HNO ₃	0,1 » . . .	322	488
CH ₃ CO ₂ H	0,2 » . . .	3	4,4
CH ₃ CO ₂ H	0,01 » . . .	13,3	19,4

1° Le changement de vitesse de transport des ions avec la température a été établi par des mesures directes des nombres de transport à différentes températures; elle résulte également des valeurs de conductivités moléculaires limites pour différentes températures. Ainsi, par exemple, d'après Arrhenius les conductivités moléculaires limites sont les suivantes :

Solutions	λ_{∞} à 18°	λ_{∞} à 52°
KCl	121	217
NaCl	102	189
NaOH	192	331
HCl	353	544
CH ₃ CO ₂ H	325	500

Par conséquent, un courant de même intensité déplace les ions bien plus vite à 52° qu'à 18°. Nous aurons à revenir sur ce point dans le chapitre sur la diffusion.

2° Le changement de dissociation électrolytique avec la température peut être discuté théoriquement en appliquant la loi de Van't Hoff sur la variation d'un équilibre avec la température. Si un corps AB se dissocie en A et B de façon à donner lieu à un équilibre $A + B \rightleftharpoons AB$, entre les concentrations c_1 , c_2 , c_3 de ces

trois corps au moment de l'équilibre a lieu la relation $c_1 c_2 = K c_3$; K étant la constante de dissociation. A une température égale à T_1 on aura une certaine valeur de cette constante K_1 , à la température T_2 elle sera égale à K_2 . Nous établirons plus loin que la variation de K est liée à la température et à la chaleur de la réaction par la relation suivante

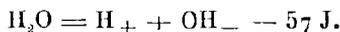
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

où Q est la chaleur de la réaction $AB = A + B$.

Si on connaît cette chaleur Q et la valeur de la constante K pour une seule température, on pourra par la formule précédente calculer la valeur de K , c'est-à-dire le degré de dissociation pour une température quelconque. On voit que si Q est négatif la constante K , diminuera, lorsque la température s'élève, c'est-à-dire si la réaction $AB = A + B$ dégage de la chaleur, la dissociation du corps AB en A et B augmentera avec la température; au contraire, si Q est positif, l'élévation de température fera baisser le degré de dissociation du corps AB .

Cette théorie peut être appliquée directement à la dissociation des molécules en ions. Si l'on connaît la chaleur de dissociation des molécules en ions et si l'on détermine le degré de dissociation pour une température déterminée, on pourra calculer par la formule précédente le degré de dissociation de ce corps pour d'autres températures et comparer les valeurs ainsi calculées avec les mesures directes de conductivité électrique. C'est ce qui a été fait par Kohlrausch et Heydweiler pour l'eau.

La chaleur de dissociation de l'eau est égale à -57 Joules, comme nous l'avons vu plus haut :



La concentration des ions H_+ et OH_- à 18° est trouvée égale à $0,8 \cdot 10^{-7}$ mol. par litre (voir plus haut). On peut donc calculer la dissociation de l'eau pour d'autres températures; ces calculs donnent les valeurs théoriques de la conductivité spécifique de l'eau pure à ces températures, et on peut comparer les valeurs ainsi calculées aux nombres trouvés par l'expérience; voici les résultats; nous donnons les valeurs des conductivités spécifique

10^6 . k observées et calculées et les degrés de dissociations correspondants,

Températures	$10^6 k$ observés	$10^6 k$ calculés	Concentration des ions $\times 10^7$
— 2°	0,0107	0,0103	0,35
+ 4°	0,0162	0,0158	—
10°	0,0238	0,0236	0,56
18°	0,0386	0,0386	0,80
26°	0,0606	0,0601	1,09
34°	0,0890	0,0901	1,47
42°	0,1294	0,1305	1,93
50°	0,1807	0,1839	2,48

On voit que la concordance entre les valeurs obtenues par les mesures de conductivité électrique et les valeurs calculées est absolument parfaite. C'est là un nouvel argument très important en faveur de la théorie des ions.

Si on ne connaît pas la chaleur de dissociation des molécules en ions, en faisant des mesures de conductivité électrique pour deux températures différentes et en calculant la valeur de α et de K pour ces deux températures, on pourra par la formule précédente calculer la chaleur de dissociation électrolytique des molécules. Arrhenius a fait ces mesures et ces calculs pour toute une série d'acides différents.

En étudiant la chaleur de neutralisation d'un acide par une base, nous avons vu comment la mesure de la chaleur de neutralisation d'un acide faible par une base forte permettait de calculer la valeur de la chaleur de dissociation de l'acide en ions ; il y a donc lieu de comparer les nombres ainsi obtenus avec ceux que fournissent les calculs précédents fondés uniquement sur des mesures de conductivité électrique. Cette comparaison a donné à Arrhenius une concordance très bonne (1).

On voit donc que l'étude de l'influence de la température a une grande importance théorique.

31. Difficultés de la théorie des ions. Dissociation des électrolytes fortement dissociés. — La théorie de la dissociation

(1) ARRHENIUS. — *Zeit.*, 4, 1889, p. 96-116 et 9, 339-342, 1892.

électrolytique des électrolytes rencontre un certain nombre de difficultés, dont nous indiquerons dès maintenant quelques unes qui se rapportent aux paragraphes précédents.

En étudiant la variation avec la concentration de la dissociation des électrolytes fortement dissociés, tels que les sels neutres, ou les acides forts et bases fortes et en cherchant à appliquer à ces électrolytes la loi de l'action des masses pour l'équilibre entre les ions et les molécules, on trouve que la constante K de l'expression $c_1 c_2 \rightleftharpoons Kc$ ne reste pas du tout constante, mais qu'elle diminue avec la concentration, c'est-à-dire que ces électrolytes sont moins dissociés en solution étendue que ne l'exige la loi de l'action des masses. C'est là une difficulté qui a donné lieu à un grand nombre de recherches expérimentales et théoriques.

Etant donné que la dissociation est très forte, dépassant 80 et 90 %, on s'est demandé si la détermination du degré de dissociation était suffisamment précise ; comme on déduit cette dissociation du rapport entre la conductivité moléculaire de la solution et la conductivité moléculaire limite $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$, une erreur, même faible, sur la valeur de la conductivité moléculaire limite peut entraîner des erreurs dans la détermination de α . Des recherches très soigneuses ont donc été faites surtout par Kohlrausch, afin de déterminer les valeurs de λ_∞ . De plus on a repris l'étude des vitesses de transport des ions avec un soin tout particulier, mais ces expériences ont amené une confirmation plus parfaite encore entre la somme $U + V$ et la limite de la conductivité moléculaire, c'est-à-dire λ_∞ ; rappelons que la théorie des ions exige que $U + V = \lambda_\infty$ (loi de Kohlrausch). Par conséquent la valeur de λ_∞ a été déterminée avec une précision suffisante, et ce ne sont pas les erreurs de ces mesures qui entraînent les écarts entre la loi de l'action des masses et la dissociation des sels neutres.

On s'est alors demandé si le rapport $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ permettait bien de connaître le degré de dissociation électrolytique α . Sur ce point les auteurs ne sont pas tous d'accord. Arrhenius défend l'exactitude de cette détermination, et il donne comme argument principal les concordances entre les mesures de α par la conductivité électrique et les mesures des abaissements du point de congélation des solutions. Nous verrons qu'en faisant une hypothèse supplémentaire,

la sixième hypothèse de la théorie des ions, relative à l'assimilation des ions aux molécules au point de vue des conditions d'équilibre des solutions, on peut calculer d'après l'abaissement cryoscopique le nombre total de molécules actives qui se trouvent dans la solution. Arrhenius suppose (nouvelle hypothèse) que la solution d'un électrolyte ne contient que les molécules non dissociées et les ions, donc l'abaissement cryoscopique donne le nombre de molécules plus celui d'ions qui se trouvent dans la solution. Si α est le degré de dissociation d'une solution dont la concentration moléculaire est m , le nombre de molécules dissociées sera $m\alpha$, il restera $m - m\alpha$ molécules non dissociées, on aura $m\alpha$ anions, $m\alpha$ cations, donc la somme totale des ions et des molécules sera égale à $m - m\alpha + m\alpha + m\alpha$, c'est-à-dire $m + m\alpha$. La cryoscopie donne donc d'après Arrhenius la valeur de $m + m\alpha$ et comme on connaît la concentration m on en déduit α . Voici, par exemple, les valeurs de α déduites, d'une part, des mesures de conductivité faites par Kohlrausch (pour KCl) et par Jahn (pour HCl) et, d'autre part, des déterminations de cryoscopie de Loomis et de Hausrath.

HCl		
Concentration	α d'après la conductivité	α d'après la cryoscopie
0,01 n.	0,93	0,91
0,02	0,92	0,905
0,10 n.	0,87	0,87
KCl		
Concentration	α d'après la conductivité	α d'après la cryoscopie
0,01	0,90	0,905
0,02	0,88	0,87
0,05	0,85	0,85
0,10	0,82	0,82
0,20 n.	0,79	0,79

Evidemment une concordance aussi parfaite entre des mesures faites dans des conditions aussi différentes constitue un argument très sérieux pour l'exactitude de la détermination de α d'après le rapport $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$.

Mais pour rapprocher les deux valeurs de α (de conductivité et de cryoscopie) on a été obligé de faire deux hypothèses. La valeur de la première qui assimile l'action des ions à celle des molécules sera discutée plus loin ; quant à la seconde qui admet que dans une solution d'un électrolyte il n'y a que des molécules et des ions elle a l'avantage d'être très simple, mais elle est absolument arbitraire ; rien ne prouve qu'il n'existe pas en même temps des associations de molécules entre elles ou avec l'eau, ou bien des associations d'ions avec l'eau, et il serait facile de faire une hypothèse telle que α déduit de la conductivité devrait correspondre à α déduit de la cryoscopie, malgré l'existence d'associations de ce genre.

Plusieurs auteurs parmi lesquels surtout Jahn et Noyes ont cherché dans ces dernières années à déterminer les valeurs de α par d'autres méthodes ; d'une part, par la mesure des forces électromotrices de piles et, d'autre part, par le changement de solubilité ; mais toujours les valeurs de α ainsi trouvées se rapprochent beaucoup de celles qui sont déduites de la conductivité électrique et de la cryoscopie. Par conséquent, quelle que soit la manière dont on déduit le degré de dissociation des électrolytes fortement dissociés, on obtient toujours des valeurs qui n'obéissent pas à la loi d'action des masses.

Deux formules empiriques ont été proposées pour représenter la marche de la dissociation avec la concentration. D'après l'une (de *Rudolphi*) la constante de dissociation serait

$$K_1 = \frac{\alpha^2 \sqrt{m}}{1 - \alpha} \quad \text{au lieu de} \quad K = \frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha}$$

qui est la formule théorique, d'après l'autre formule (de *Van't Hoff*) l'expression de la constante est

$$K_2 = \frac{\alpha^3 m}{(1 - \alpha)^2}$$

Ce sont des formules empiriques qui ne correspondent pas à une théorie déterminée.

Enfin certains auteurs (*Nernst, Jahn, Planck* etc.), ont essayé

d'expliquer pourquoi la loi de l'action des masses semblait ne pas s'appliquer à l'équilibre entre les ions et les molécules dans les cas de forte dissociation. Les théories ainsi développées introduisent de nouvelles hypothèses supplémentaires, et comme chaque hypothèse équivalant à l'introduction d'un nouveau terme ayant une nouvelle constante arbitraire, il est évident que l'on peut arriver à une formule mathématique qui représente bien la marche du phénomène.

Nernst et Jahn arrivent ainsi à une formule théorique qui s'accorde très bien avec tous les faits expérimentaux. Ces auteurs admettent que les lois des gaz ne s'appliquent pas directement aux solutions, mais qu'il y a des écarts qui sont dus à l'action des molécules du corps dissous sur les molécules du solvant, et les unes sur les autres. Par conséquent, dans l'équilibre entre les ions et les molécules d'un électrolyte, il ne suffit pas de considérer seulement les concentrations des ions et des molécules, il faut tenir compte aussi des molécules d'eau et de leur action sur les molécules dissoutes et sur les ions. La formule mathématique qui en résulte est assez compliquée (voir en particulier le travail de Nernst. *Zeit. f. ph. Chem.*, 38, 1901, p. 487-500), mais elle rend bien compte de la valeur de la pression osmotique, de l'abaissement du point de congélation, de l'équilibre entre les ions et les molécules, de la solubilité, et de la force électromotrice des piles.

Cette formule contient plusieurs constantes arbitraires en particulier celles relatives à l'action réciproque entre les molécules, les ions dissous et les molécules du solvant, mais la valeur de ces constantes n'est reliée à rien ; cette théorie ne rend donc pas du tout compte de la raison pour laquelle la loi de l'action des masses s'applique aux acides et bases faibles. La théorie ne peut donc pas être résolu.

considérée comme définitive. Le problème reste donc encore non

Mais dans tous les cas les écarts entre la loi de l'action des masses et la dissociation des bons électrolytes ne constitue qu'une difficulté qui nécessite une correction de l'une des hypothèses sur lesquelles est fondée la théorie des ions ; ce sera soit l'hypothèse de l'équilibre entre les ions et les molécules, (5^e hypothèse), soit l'hypothèse du calcul de α par le rapport $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ (1^{re} et 2^e hypothèses), le fond de la théorie des ions, l'idée principale et les nombreuses conclusions qui en résultent avec leurs vérifications expérimentales ne sont pas ébranlés par des difficultés de ce genre.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS NON AQUEUSES

Jusqu'ici nous avons étudié seulement les solutions aqueuses, il est important de chercher, si les solutions dans d'autres solvants donnent lieu aux mêmes lois. On a fait un grand nombre d'études sur les solutions dans différents solvants, alcools, acétone, éther, ammoniac, anhydride sulfureux, acide acétique, acide formique, etc., etc., mais il n'existe pas de recherche d'ensemble qui embrasse toutes les propriétés d'une solution non aqueuse et permette ainsi de faire une théorie générale de la dissociation électrolytique dans ces solvants. Indiquons brièvement les principaux résultats obtenus par différents auteurs.

32. Conductivité électrique des liquides purs. — En étudiant la conductivité électrique de différents liquides purs *Kohlrausch* a énoncé en 1875 cette règle générale que les liquides purs ne conduisent pas l'électricité ou tout au moins ont une conductivité extrêmement faible. Cette règle n'a pas été confirmée d'une façon aussi absolue par les auteurs qui se sont occupés de cette question ; on trouve, en effet, que certains liquides très purs conduisent l'électricité d'une façon bien appréciable. Voici les nombres obtenus par *Walden* ⁽¹⁾ pour la conductivité spécifique à 25° de toute une série de liquides différents. (Voir le tableau de la page suivante).

Rappelons que pour l'eau distillée, purifiée avec le plus grand

(1) WALDEN. — *Ueber organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. Zeitsch. f. phys. Chem.*, v. 46, 1903, p. 103-188.

soin, Kohlrausch et Heydweiller ont trouvé à $18^{\circ} \text{K} = 0,4 \cdot 10^{-7}$ et que pour l'eau distillée ordinaire, purifiée par simple congélation, on trouve, en général, des nombres voisins de $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Corps	Formules	K_{25}
Alcool méthylique	CH_3OH	$1,45 \cdot 10^{-6}$
» éthylique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$
Aldéhyde benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Anhydride acétique	$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$
Chlorure d'acétyle	CH_3COCl	$9,53 \cdot 10^{-7}$
Acétamide	CH_3CONH_2	$29 \cdot 10^{-5}$
Formamide	HCONH_2	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Acétonitrile	CH_3CN	$3,98 \cdot 10^{-7}$
Acétone	CH_3COCN_3	$2,27 \cdot 10^{-7}$
Acétylacétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
Acide formique	HCOOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Acide acétique.	CH_3COOH	$0,4 \cdot 10^{-7}$
Éther	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$< 10^{-8}$
Anhydride sulfureux	SO_2	$0,9 \cdot 10^{-7}$ (à 0°)
Ammoniaque	NH_3	$1,33 \cdot 10^{-7}$ (à -79°)
Tribromure d'arsenic	AsBr_3	$1,53 \cdot 10^{-6}$ (à 33°)
Acide sulfurique	H_2SO_4	$0,7$ à $1 \cdot 10^{-2}$
Trichlorure d'antimoine.	SbCl_3	$11,7 \cdot 10^{-5}$

On voit donc qu'un certain nombre des liquides précédents possèdent à l'état pur une conductivité électrique bien supérieure à celle de l'eau distillée.

La pureté des liquides est une condition très importante dans des mesures de ce genre; en effet, des impuretés formées de corps quelconques augmentent presque toujours la conductivité; ainsi, par exemple, la présence de faibles quantités d'eau rend souvent les liquides plus conducteurs, et cela pour des liquides tels que l'alcool ou la glycérine qui font partie du groupe de non électrolytes. On est donc obligé de prendre des précautions toutes particulières pour préparer et étudier ces liquides; ce fait a été particulièrement mis en évidence par Carrara qui a étudié les conductivités électriques d'un grand nombre de solvants différents.

L'étude de la question, pourquoi certains liquides purs conduisent mieux l'électricité que d'autres, n'a encore donné aucun résultat définitif, de sorte que cette propriété reste isolée sans aucun rapport avec les autres propriétés de ces liquides.

33. Conductivité électrique des solutions non aqueuses. Bons et mauvais ionisants. — Le nombre de solvants différents qui ont été étudiés est très grand ; Walden en cite plus de cinquante, mais toutes ces études n'ont conduit jusqu'ici qu'à des résultats isolés sans que des lois générales en soient ressorties.

1. Le premier résultat est relatif à la *comparaison des différents solvants entre eux*. Les solutions des électrolytes dans les solvants tels que les alcools méthylique, éthylique, allytique, propylique et isopropylique, l'acétone, l'acide formique, l'ammoniaque liquide, l'anhydride sulfureux, etc., conduisent bien l'électricité ; quelques fois même, la conductivité est égale ou supérieure à celle des solutions aqueuses correspondantes. D'autres solvants, au contraire, donnent des solutions qui ont une conductivité électrique extrêmement faible, ce sont l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, les chlorure, bromure et iodure d'éthyle, le xylol, le benzène, l'amylamine, l'aniline, la pyridine, etc., etc. Etant donné que la grandeur de la conductivité électrique correspond, d'après la théorie des ions, au degré de dissociation électrolytique des corps dissous, on a été amené à diviser les différents solvants en bons et mauvais « ionisants ».

Voici quelques exemples numériques de conductivités moléculaires limites λ_{∞} des solutions de l'iodure triéthylsulfurique $S(C_2H_5)_3I$ d'après Carrara (1) :

Solvants :	eau	acétone	alcool méthylique	éthylique	allyliques
λ_{∞} à 25°	107,6	167	134	54	32
Solvants :	propylique	isopropylique	benzylique	isobutylique	isoamylique
λ_{∞} à 25°	26	22	2,5	3	2

De même pour des solutions à $\frac{1}{25}$ normale de HCl dans différents alcools Kablukoff (2) trouve les valeurs suivantes de conductivité moléculaire :

alcool éthylique	méthylique	isobutylique
23,3	109,2	1,2

(1) CARRARA. — *Gazz. Chim. Italiana*, v. 24, 1894, p. 504.

(2) KABLUKOFF. — *Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln*. *Zeit. f. phys. Chem.*, vol. 4, 1889, p. 429-434.

et dans l'éther pour une solution normale de HCl le même auteur trouve $\lambda = 42.10^{-6}$.

2. L'étude de l'influence de la concentration des solutions sur la conductivité montre que dans la grande majorité des cas la conductivité moléculaire augmente, lorsque la concentration diminue, mais cette règle n'est pas absolue; on a, en effet, signalé des exemples de solutions dont la conductivité moléculaire diminuait en même temps que la concentration; tel est, par exemple, le cas des solutions d'HCl dans l'éther.

Au point de vue de la manière dont varie la conductivité électrique avec la concentration, certains solvants se comportent de même que l'eau, ce sont les alcools méthylique et éthylique, l'acétone et l'acide formique; pour ces solvants il existe bien des valeurs limites de la conductivité moléculaire; les sels se rangent à peu près dans le même ordre au point de vue des conductivités moléculaires, et il existe un rapport presque constant entre la conductivité de ces solutions et celle des solutions aqueuses; ainsi, par exemple, d'après Völlmer on a pour les sels

$$\frac{\lambda_{\infty} \text{ dans l'eau}}{\lambda_{\infty} \text{ dans l'alcool méthylique}} = 2,2$$

$$\frac{\lambda_{\infty} \text{ dans l'eau}}{\lambda_{\infty} \text{ dans l'alcool éthylique}} = 2,9.$$

Pour ces solvants la loi de Kohlrausch ($\lambda_{\infty} = U + V$) est donc applicable dans une certaine mesure; aussi Carrara a-t-il pu dresser des tables des nombres de transport des différents ions dans ces solvants, surtout dans l'alcool méthylique. (*Gazz. chim. Ital.* 33, 1903, p. 241).

D'autres solvants, au contraire, présentent de grands écarts avec l'eau; les valeurs des conductivités électriques varient d'un sel à l'autre bien plus que cela n'a lieu pour les solutions aqueuses; de même la loi de Kohlrausch ne s'applique pas du tout. Tel est, par exemple, le cas des solutions dans l'anhydride sulfureux, étudié par Walden et Centnerszwer (1). Voici quelques valeurs numériques

(1) WALDEN et CENTNERSZWER. — *Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.*, *Zeit. f. anorg. Chem.*, v. 30, 1902, p. 145-251 et *Zeitsch. f. phys. Chem.* v. 49, 1902, p. 513-597.

de conductivité moléculaire des solutions à $\frac{1}{64}$ et $\frac{1}{1024}$ normales de différents corps dans SO_2 et dans l'eau ; les mesures dans SO_2 sont faites à 0° et dans l'eau à 25° .

Corps	Solutions dans SO_2		Solutions dans H_2O	
	$\frac{1}{64}$ N.	$\frac{1}{1024}$ N.	$\frac{1}{64}$ N.	$\frac{1}{1024}$ N.
KJ.	48,3	105,5	140,8	150
KBr	34,4	—	140,9	150,5
KCNS	22,0	—	—	—
NH_4CNS	10,0	—	—	—
$\text{NCH}_3\text{H}_3\text{Cl}$	12,1	38,1	125,1	133,9
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$	14,4	42,1	114,0	122,6
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	92,0	151,2	110,1	119,2
$\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_3\text{Cl}$	6,1	11,4	114,1	122,3
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$	22,1	58,5	98,8	107,2
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$	105,8	154,7	103,5	112,6

Comme on le voit nettement, les conductivités des solutions dans SO_2 varient beaucoup plus d'un sel à un autre que celles des solutions aqueuses. De plus, l'ordre dans lequel se rangent les sels d'après leurs conductivités est différent dans SO_2 de celui des solutions aqueuses. Ce dernier résultat est assez général ; Carrara l'a, par exemple, bien montré pour les solutions de différents acides dans l'alcool.

3. La détermination directe des nombres de transport a été faite surtout pour les solutions dans l'alcool et dans l'acétone. Les résultats obtenus par différents auteurs ne sont pas très concordants ; mais, dans tous les cas, s'il y a des différences avec les nombres de transport des solutions aqueuses correspondantes, ces différences sont faibles. Par exemple *Campetti* trouve comme nombres de transport de l'anion pour LiCl et AgNO_3 les nombres suivants :

Dans l'eau	pour LiCl	0,70	pour AgNO_3	0,52
» l'alcool éthylique	»	0,71	»	0,51
» l'alcool méthylique	»	0,64	»	0,47

Les valeurs des conductivités moléculaires limites étant dans

certaines solvants très différentes de celles des solutions aqueuses, on en a déduit que les vitesses de transport des ions varient beaucoup suivant la nature du solvant. Cette conclusion ne peut être acceptée que si l'on admet qu'à la limite, pour une dilution extrême, la dissociation des molécules en ions est totale; c'est là une hypothèse qui n'est pas justifiée par d'autres expériences, de sorte qu'elle est absolument arbitraire. Il est possible que dans certains solvants la dissociation ne devienne jamais totale, ce qui expliquerait les différences entre ces solutions et les solutions aqueuses.

4. Un grand nombre d'auteurs ont cherché si la *loi d'Ostwald*, qui exprime l'équilibre entre les ions et les molécules, est applicable aux différents solvants. Le résultat général est que pour aucun solvant cette loi ne s'applique exactement. Ce n'est que dans certains cas isolés, par exemple pour l'acide trichloracétique dans l'alcool (Wildermann) que la loi d'Ostwald s'applique bien. Il en est de même aussi des formules empiriques de Rudolphi et de Van't Hoff relatives aux conductivités moléculaires des sels; ces formules ne s'appliquent pas pour les solutions non aqueuses.

5. Enfin l'étude des relations entre les données fournies par les mesures de conductivité et les mesures cryoscopiques et tonométriques montrent que, pour les solutions non aqueuses, il n'existe pas de relation aussi fixe que pour les solutions aqueuses. Le degré de dissociation α déduit des mesures de conductivité est souvent très différent de celui qui résulte des déterminations cryoscopiques et tonométriques; pour expliquer cette discordance les auteurs ont admis l'existence de molécules complexes et de polymérisation, c'est là, évidemment, une hypothèse qui permet d'expliquer tous les écarts possibles, mais elle reste toujours absolument arbitraire.

34. Conductivités électriques dans des solvants mélangés. Influence des non électrolytes sur la conductivité des solutions aqueuses. — L'étude des solutions de différents électrolytes dans des solvants mélangés montre que la conductivité électrique κ , en général, a une valeur intermédiaire entre les conductivités des solutions, faites dans chacun des deux solvants séparément, mais il n'existe pas de loi simple qui relie la conductivité dans le mélange à la composition de ce dernier. Voici, par exemple, d'après

Wakeman (1) les valeurs des conductivités moléculaires des solutions d'acide acétique dans différents mélanges d'eau et d'alcool; les conductivités sont indiquées pour trois concentrations différentes d'acide acétique : $\frac{1}{128}$, $\frac{1}{512}$ et $\frac{1}{1024}$ normale.

Concentrations	Eau	Eau + 10 0/0 alcool	20 0/0 alcool
$\frac{1}{128}$ N	17,0	9,9	7,3
$\frac{1}{512}$ N	32,2	20,0	13,9
$\frac{1}{1024}$ N.	46,0	27,6	19,2
Concentrations	30 0/0 alcool	40 0/0 alcool	50 0/0 alcool
$\frac{1}{128}$ N	5,0	3,6	1,9
$\frac{1}{512}$ N	9,3	5,8	3,5
$\frac{1}{1024}$ N.	12,6	7,7	4,7

Lorsque la quantité de l'un des solvants prédomine beaucoup, par exemple, si l'on a affaire à des solutions faites dans des mélanges d'eau et d'alcool contenant moins de 10 0/0 d'alcool, la conductivité moléculaire peut être reliée à la composition du mélange par une formule assez simple, indiquée par Arrhenius (2). Si on désigne par λ_0 la conductivité moléculaire de la solution aqueuse, par λ_p celle de la solution du même électrolyte dans un mélange d'eau et d'alcool contenant p pour 100 de ce dernier, on a la relation suivante :

$$\lambda_p = \lambda_0 \left(1 - \frac{a}{2} \cdot p \right)^2$$

(1) WAKEMAN. — *Das Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel.* Zeit. f. phys. Chem., 11, 1893, p. 49-74.

(2) ARRHENIUS. — *Ueber die Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.* Zeit. f. phys. Chem. 9, 1892, p. 487-511.

où a est une certaine constante.

La valeur de cette constante varie un peu d'un électrolyte à un autre, mais elle varie surtout, lorsqu'on change la nature du non électrolyte ajouté à l'eau.

Cet abaissement de la conductivité électrique par l'addition d'un non électrolyte avait été observé, bien avant Arrhenius, par Wiedemann, Stefan, Lenz, etc. ; le premier de ces auteurs avait signalé une relation entre le frottement interne de la solution et la diminution de la conductivité. Arrhenius a confirmé ces résultats et les a étendus à un grand nombre de non électrolytes. Si l'on désigne par η le frottement interne d'une solution à 1 % d'un non électrolyte, $\eta - 1$ sera la différence de ce frottement avec celui de l'eau pris pour unité ; les valeurs de $\eta - 1$ et de a sont reliées par une relation linéaire ; voici, comme exemple, les valeurs de $1000(\eta - 1)$ et $1000a$ pour toute une série de non électrolytes :

Non électrolytes	1 000 ($\eta - 1$)	1 000 a
Acétone	19	15,6
Alcool méthylique.	21	16,2
Glycol	26	—
Éther.	26	16,3
Alcool éthylique	30	18,8
» butylique	30	18,4
» isoamylique	31	17,2
» isobutylique	33	19,5
Glycérine	33	20,5
Dextrose.	40	22,9
Lactose	40	23,2
Mannite	43	25,0
Saccharose	46	24,4

Il y a un parallélisme complet entre les membres des deux colonnes du tableau précédent, par conséquent on peut énoncer cette règle générale : un non électrolyte diminue la conductivité électrique d'une solution aqueuse ; cette diminution est d'autant plus forte que la viscosité de la solution de ce non électrolyte est plus grande.

La théorie des ions permet de comprendre ce résultat ; en effet, la conductivité d'une solution est représentée comme la somme de deux facteurs qui correspondent aux vitesses de transport des ions, il est donc assez naturel de supposer que cette vitesse de transport

sera diminuée, lorsque la viscosité du milieu augmentera. Par conséquent toute action qui fera diminuer la viscosité du milieu devra augmenter la conductivité électrique, c'est ainsi qu'Arrhenius explique en partie l'influence de l'élévation de la température sur la conductivité électrique.

35. Relation entre la constante diélectrique et le pouvoir ionisant des liquides. — On doit se demander maintenant pourquoi certains solvants apparaissent comme de bons ionisants, d'autres, au contraire, ne donnent pas lieu à une ionisation des molécules dissoutes; la théorie complète de cette action n'est pas encore donnée, mais il existe un certain nombre d'indications importantes. *J. J. Thomson* ⁽¹⁾ et *Nernst* ⁽²⁾ ont simultanément émis l'hypothèse que le pouvoir ionisant est lié directement à la constante diélectrique du solvant.

Les ions de signe opposé s'attirent entre eux, et la force électrostatique qui mesure cette attraction est d'autant plus faible que ces ions sont séparés par un milieu à constante diélectrique élevée, par conséquent la tendance de recombinaison de ces ions, recombinaison qui a pour effet de former des molécules non dissociées, sera d'autant plus faible que la constante diélectrique du solvant sera plus forte; on doit donc s'attendre à trouver que les bons ionisants ont une constante diélectrique plus grande que les mauvais ionisants.

Cette règle se trouve bien vérifiée d'une façon qualitative, mais on ne peut pas dire qu'il y a proportionnalité entre le pouvoir ionisant et la constante diélectrique. Voici les valeurs des constantes diélectriques pour différents solvants. (Voir le tableau de la page suivante).

Plusieurs auteurs, en particulier *Brühl* ⁽³⁾, ont cherché à rattacher le pouvoir ionisant des solvants à d'autres propriétés physiques ou chimiques de ces liquides; ainsi on a cherché à rapprocher la chaleur latente de vaporisation, la tension superficielle, le pouvoir d'association et de polymérisation du solvant, la présence de

(1) *J. J. THOMSON*. — *Philosophical Magazine*, 36, 1893.

(2) *NERNST*. — *Zeit. f. phys. Chem.* 13, 1894, p. 531.

(3) *BRÜHL*. — *Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeit. f. phys. Chem.* 30, 1899, p. 1-63.

valences non saturées, etc., etc. Mais tous ces essais n'ont pas encore donné de résultats définitifs, de sorte que la raison de la grandeur du pouvoir ionisant d'un liquide nous échappe encore.

Bons ionisants		Ionisants moyens	
Solvants	D	Solvants	D
Eau	81,1	Alcool propylique	12,3
Acide formique	57	Acide acétique	6,5
Ammoniaque	16,2	Aldéhyde acétique	21,1
Anhydride sulfureux	14	Glycérine	16,5
Alcool méthylique	32,5	Trichlorure d'arsenic	12,8
Acétone	20,7	Pyridine	20
Alcool éthylique	26,8	Tribromure d'arsenic	9,3
Acide cyanhydrique	95		
Mauvais ionisants		Mauvais ionisants	
Solvants	D	Solvants	D
Benzène	2,3	Chloroforme	5,2
Toluène	2,3	Éther	4,3
Aniline	7,3	Trichlorure de phosphore	3,4
Brome	3,2	Tétrachlorure d'étain	3,2
Cyanogène	2,5		

Nous pouvons seulement affirmer que plusieurs facteurs différents influencent le pouvoir ionisant d'un liquide, et que parmi ces facteurs la constante diélectrique occupe la première place,

CHAPITRE V

APPLICATIONS DE LA MESURE DES CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES ET DE LA THÉORIE DES IONS A LA CHIMIE ET A LA BIOLOGIE

I. — APPLICATIONS A LA CHIMIE

Dans l'étude des applications à la chimie nous distinguerons deux questions différentes : 1° les applications de la mesure de la conductivité électrique des solutions ; ces applications sont indépendantes de la théorie des ions, elles indiquent les avantages que présentent ces mesures dans l'étude des questions de chimie. 2° Les applications que la chimie tire de la théorie des ions.

36. Application de la mesure de la conductivité électrique.

— La détermination de la conductivité électrique d'une solution donne pour cette solution la valeur d'une constante physique qui peut être déterminée facilement (une mesure prend seulement 2 à 3 minutes) avec une grande précision ; cette constante dépend de la nature des corps qui se trouvent dans la solution et de leur quantité ; de plus pour effectuer cette mesure on ne change pas la solution, aucun corps n'y est ajouté, la solution n'est pas altérée par la mesure et peut être employée pour d'autres expériences ; enfin le volume de la solution nécessaire pour une mesure peut être très petit, ainsi avec certains vases il suffit d'en avoir cinq centimètres cubes. On voit donc par là que le nombre de cas dans lesquels la mesure de la conductivité électrique rend des services à la chimie est très grand. Donnons des exemples.

Pureté des corps. — Dans le cas de non électrolytes la mesure de

la conductivité électrique permettra de juger avec précision du degré de pureté des corps employés, toute trace d'un sel quelconque se faisant facilement sentir par une augmentation de la conductivité; ainsi, par exemple, pour un sucre quelconque, en faisant une solution à 10 ‰, on reconnaîtra facilement la présence d'un milligramme d'un sel quelconque dans 100 centimètres cubes de cette solution, et, avec un peu de soin, on pourra déceler même 0,1 de milligramme d'un sel quelconque; cette quantité se trouvant dans 10 grammes de sucre. En effet, au lieu d'avoir comme conductivité spécifique $K = 0,000002$ qui correspond à l'eau distillée ordinaire, on aura dans le cas de 1 milligramme d'un sel quelconque contenu dans 100 centimètres cubes de la solution une conductivité environ dix fois plus grande.

Mesure de la concentration et de la solubilité. — Dans le cas de la solution d'un seul électrolyte la détermination de la conductivité spécifique donnera une mesure quantitative de la concentration de la solution, même lorsque la solution contient en même temps plusieurs non électrolytes qui peuvent être gênants pour le dosage par une méthode chimique; citons comme exemple le dosage de la teneur en chlorate de sodium de solutions qui contiennent en même temps de la gélatine, ou encore le dosage des chlorures en présence de gélatine ou d'un albuminoïde quelconque qui empêche, comme on sait, la précipitation du chlorure d'argent.

Les mesures de concentration par la méthode de conductivité électrique ont été employées, en particulier, pour déterminer la solubilité d'un corps dans l'eau. Ainsi *Van't Hoff* ⁽¹⁾ s'en est servi pour reconnaître si une solution d'un sel que l'on agite avec ce sel est saturée ou non; une pipette contient des électrodes en platine soudées à l'intérieur du renflement et on prélève de temps en temps du liquide dans cette pipette, la mesure de la conductivité électrique est faite immédiatement, et on suit ainsi facilement la marche de la dissolution du sel. *Kohlrausch* ⁽²⁾ et dernièrement *Böttger* ⁽³⁾ se sont servis de la même méthode pour déterminer la solubilité des sels extrêmement peu solubles; dans ce cas la mesure de la conduc-

(1) VAN'T HOFF. — *Zeit. f. phys. Chem.* 25.

(2) KOHLRAUSCH. — *Zeit. f. phys. Chem.* 44, 1903 p. 197.

(3) BÖTTGER. — *Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. Zeit. f. phys. Chem.* 46, 1904, p. 521-619.

tivité électrique est la seule méthode qui puisse être employée, aucun dosage chimique n'étant assez sensible pour des mesures de ce genre. C'est ainsi, par exemple, que Böttger trouve comme solubilités exprimées en molécules par litre à 20° :

Sels	Solubilités en molécules par litre	Nombres de litres de la solution qui contiennent 1 gramme de sel
AgCl.	$1,06. 10^{-5}$	653 litres
AgBr.	$4,5. 10^{-7}$	11 900 »
AgCN	$8,2. 10^{-7}$	7 300 »
PbSO ₄	$2,76. 10^{-4}$	23,7 »
Oxalate de Pb	$1,2. 10^{-5}$	901 »
Carbonate de Pb	$8,3. 10^{-6}$	556 »

C'est encore par la même méthode que Hulett ⁽¹⁾ a pu démontrer l'influence exercée par la grosseur des grains d'un sel sur sa solubilité. En prenant, par exemple, du sulfate de baryum très finement pulvérisé (la grosseur des grains étant environ de 1,5 μ) et en en mettant dans une solution saturée de BaSO₄, dont la conductivité spécifique est égale à $4,05. 10^{-6}$, on voit la conductivité de cette solution monter à $6,10. 10^{-6}$; puis cette conductivité commence à baisser lentement de façon à reprendre après 24 heures sa valeur primitive; l'examen microscopique montre en même temps une disparition des petits grains.

Marche d'une réaction. — Enfin la conductivité électrique a été souvent employée pour suivre la marche d'un phénomène quelconque qui se passe dans une solution, par exemple la vitesse d'une réaction dans laquelle apparaissent ou disparaissent des électrolytes, la vitesse de diffusion d'un corps, le moment correspondant à la neutralisation d'un acide par une base que l'on ajoute goutte à goutte, l'absorption des ions par des précipités, par exemple par les colloïdes, etc., etc. Dans un grand nombre de cas d'autres méthodes ne peuvent pas être employées. Citons, comme exemple, la mesure de la vitesse de transformation digestive de la gélatine ou de la caséine par le ferment tryptique qui se fait très facile-

(1) HULETT. -- *Zeit. f. phys. Chem.* 42, 1902.

ment par la détermination de la conductivité électrique, tandis que l'on ne connaît pas d'autre méthode permettant une mesure quantitative de cette réaction (1).

37. Applications de la théorie des ions. — Les applications que la chimie tire de la théorie des ions sont très nombreuses ; un grand nombre de réactions peuvent être expliquées simplement, des réactions nouvelles peuvent être prévues et les méthodes de l'analyse chimique éclaircies par la considération des propriétés diverses des ions. Donnons quelques exemples.

Acidité libre et acidité totale. — La théorie des ions montre que la solution d'un acide quelconque contient des ions H_+ et la solution d'une base quelconque des ions OH_- . Ce fait est absolument général et on peut s'en servir pour définir un acide ou une base. On dira donc que toute solution qui contient des ions H_+ est acide et que toute solution qui contient des ions OH_- est basique. Comment devra-t-on donc concevoir, d'une part, le degré d'acidité d'une solution donnée et, d'autre part, la force ou l'avidité d'un acide déterminé ?

L'action exercée par un acide sur un corps quelconque peut être de deux sortes : 1° l'acide se combine avec un corps déterminé, l'acidité est diminuée et il se forme un sel ; c'est ainsi qu'on envisage en chimie l'action d'une base sur un acide, ou l'action d'un acide sur un métal ; l'acidité est donc mesurée par la quantité d'un corps déterminé qui peut fixer ou neutraliser un acide donné. 2° L'acide provoque une réaction à laquelle il prend lui-même une faible part, et même souvent il agit sans intervenir dans aucune des combinaisons de la réaction (réaction catalytique), exemples : l'hydrolyse du saccharose produite par un acide, la saponification d'un éther par un acide, etc. Dans ce cas le degré d'acidité ne suffit pas pour déterminer la force de la réaction, il faut encore tenir compte de la force ou de l'avidité de l'acide.

La théorie des ions permet de préciser ces notions de la chimie et permet de la soumettre au calcul. L'étude des réactions catalytiques, provoquées par les acides, a montré (Ostwald 1884) qu'il y avait un

(1) V. HENRI et LARGUIER DES BANCELS. — *Loi de l'action de la trypsine*. C. R. Acad. des Sciences. 1903.

parallélisme complet entre la vitesse d'une réaction et la conductivité électrique de la solution acide employée ; cette conductivité électrique étant proportionnelle à la teneur en ions H^+ il en résulte que la force d'un acide sera mesurée par le degré de dissociation électrolytique de cet acide : les acides faibles sont peu dissociés ; les acides forts le sont beaucoup ; la valeur de la constante de dissociation calculée d'après la loi d'Oswald

$$K = \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha}$$

exprimera donc la force d'un acide. De même pour les bases, la force d'une base sera mesurée par la valeur de K . Donnons quelques exemples qui montrent le degré de concordance entre les mesures de la force des acides déduites ainsi à l'aide de la théorie des ions des valeurs de la conductivité électrique, et les mesures de cette même force déduite de la vitesse des réactions catalytiques provoquées par des solutions demi-normales des mêmes acides ; pour rendre les nombres comparables on les a rapportés aux valeurs obtenues pour HCl que l'on a posées égales à 100.

Acides	Conductivité électrique	Inversion du saccharose	Saponification de l'acétate de méthyle
Chlorhydrique	100	100	100
Bromhydrique	100,1	111	98
Azotique	99,6	100	92
Sulfurique	65,1	73,2	73,9
Trichloracétique	62,3	75,4	68,2
Dichloracétique	25,3	27,1	23,0
Monochloracétique	4,9	4,8	4,3
Acétique	1,4	0,4	0,34
Formique	1,7	1,5	1,3
Propionique	0,32	—	0,30
Lactique	1,04	1,07	0,9
Buthyrique	0,32	—	0,30
Oxalique	19,7	18,6	17,6
Malonique	3,1	3,1	2,9
Succinique	0,58	0,55	0,50
Malique	1,3	1,3	1,2
Tartrique	2,6	—	2,3
Citrique	1,7	1,7	1,6
Phosphorique	7,3	6,2	—
Arsénique	5,4	4,8	—

On voit que la concordance est très satisfaisante, donc on peut dire que la constante de dissociation $K = \frac{mz^2}{1-\alpha}$ mesure la *force d'affinité* d'un acide, on peut donc l'appeler « la constante d'affinité » d'un acide. Il en est de même pour les bases, ainsi que l'a montré *Bredig*; la valeur de K correspond ici aussi à la force d'affinité de la base étudiée.

La force d'un acide étant mesurée par la teneur en ions H_+ de sa solution, il en résulte que la mesure de l'acidité peut être envisagée à deux points de vue différents. En effet, on doit, d'une part, distinguer la concentration en ions H_+ de la solution considérée et, d'autre part, déterminer la quantité d'hydrogène total ionisé ou « ionisable » qui se trouve dans cette solution. Par exemple prenons une solution d'acide acétique au $\frac{1}{8}$ normale; dans cette solution l'acide est ionisé dans la proportion de $\alpha = 0,012$, la solution contient donc par litre $\frac{0,012}{8}$ c'est à-dire 0,0015 mol. ions H_+ et $\frac{1-0,012}{8} = 0,1235$ mol. hydrogène non ionisé contenu dans les molécules CH_3CO_2H et qui peut être ionisé par l'addition d'un alcali par exemple. Nous distinguerons donc, d'une part, l'*acidité totale* qui sera représentée par le nombre de mol. d'hydrogène ionisé ou non, c'est-à-dire d'hydrogène « remplaçable », comme on dit; cette acidité totale est ici égale à $\frac{1}{8}$ molécule; d'autre part, nous devons mesurer l'*acidité active* ou l'*acidité libre* de la solution, elle sera représentée par le nombre de mol. d'ions hydrogène, ce sera dans ce cas 0,0015. Suivant les cas étudiés, nous aurons besoin de connaître soit l'une, soit l'autre de ces deux valeurs. S'agira-t-il, par exemple, de savoir comment une solution donnée agit sur une réaction catalytique, ainsi comment elle active ou retarde une digestion, comment elle agit sur des microorganismes ou sur des cellules vivantes quelconques, etc., on devra déterminer l'acidité libre; s'agira-t-il, au contraire, de savoir combien d'alcali on peut neutraliser par une solution donnée, ou combien de sel on peut former, on devra connaître l'acidité totale. Disons tout de suite que dans la chimie ordinaire c'est surtout l'acidité *totale* qui nous intéresse, au contraire, en biologie c'est surtout l'acidité *libre* des liquides organiques qui est importante à connaître.

Comment faire le dosage de ces deux acidités différentes ? Pour l'acidité libre, si la solution ne contient qu'un seul acide et ne contient pas d'autres électrolytes, la mesure de la conductivité électrique sera très suffisante; si la solution est de composition complexe, on mesurera soit la vitesse d'une réaction catalytique, soit la force électromotrice de certaines piles que nous étudierons plus loin.

38. Théorie des indicateurs. — Pour déterminer l'acidité totale d'une solution on emploie les méthodes bien connues de neutralisation par une base de titre connu et on détermine le moment de neutralisation par un réactif colorant, un indicateur. La théorie des ions permet d'expliquer l'action des indicateurs, ainsi que l'a montré Ostwald (1), et elle indique quel indicateur doit être employé, lorsqu'on veut titrer un acide ou une base déterminée. Voici les considérations essentielles.

Tout acide faible ou base faible qui à l'état ionisé possède une couleur différente de celle de l'état non dissocié peut servir d'indicateur. Les indicateurs les plus employés tels que la phénolphthaleïne, le tournesol, le cochenille, le rouge congo, le nitrophénol et le méthylorange sont des acides extrêmement faibles, satisfaisant à la condition de changement de couleur; ainsi l'anion de la phénolphthaleïne donne une couleur rouge, les molécules sont incolores, les anions du tournesol sont bleus, les molécules rouges, les anions du méthylorange sont jaunes, les molécules rouges, etc. Comme ce sont des acides très faibles, leur dissociation dans l'eau est minime, les anions de ces indicateurs peuvent subsister en quantité appréciable seulement lorsque la teneur en ions H_+ de la solution sera très faible, puisque toujours le produit de la concentration des anions par la concentration des ions H_+ sera égal à une constante K multipliée par la concentration des molécules non dissociées. Par conséquent, si nous ajoutons à la solution des ions H_+ , c'est-à-dire un acide, la quantité d'anions de ces indicateurs diminuera fortement, il se formera des molécules non dissociées et la couleur de la solution sera correspondante (incolore pour la phénolphthaleïne, rouge pour le tournesol, rouge pour le méthylorange, etc.). Au contraire, si nous diminuons la quantité d'ions H_+ , ce

(1) OSTWALD. — *Die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Leipzig, 1894.

que nous pouvons faire en ajoutant une base à la solution, la dissociation de l'indicateur augmentera et la solution prendra la couleur correspondante à l'anion. Il est donc évident que la sensibilité d'un indicateur est en rapport avec son degré de dissociation. Veut-on, par exemple, titrer une solution d'un acide fort, on devra employer un indicateur très peu dissocié (par exemple phénolphtaleïne) et titrer avec une base forte; pour titrer une base faible on se servira d'un indicateur plus fortement dissocié (par exemple méthylorange) et d'un acide fort; si on a à titrer une base forte on devra, au contraire, prendre un indicateur peu dissocié et enfin pour titrer un acide faible on emploiera un indicateur plus dissocié (méthylorange). Il suffit, en effet, de se représenter les conditions d'équilibre entre les ions H_+ , OH_- et les ions de l'indicateur et de la base ou de l'acide titré. On comprend aussi facilement que les données fournies par différents indicateurs ne se correspondent pas (1).

On peut le montrer par des expériences très simples que voici : une solution faible d'ammoniaque est colorée en rouge par deux gouttes de phénolphtaleïne; si on ajoute un volume égal d'une solution à 10 % de sulfate d'ammoniaque ou d'un sel d'ammoniaque quelconque, la solution devient incolore, mais elle bleuit encore le papier tournesol.

De même une solution d'acide acétique est colorée en rouge par le méthylorange; en additionnant un volume égal d'une solution d'un acétate quelconque, par CH_3CO_2Na , la solution vire au jaune. L'explication de ces faits est évidente, elle découle de l'étude du chapitre relatif aux équilibres entre les ions et les molécules, où nous avons montré que l'addition d'un sel d'un acide faible diminue beaucoup l'acidité libre de la solution de cet acide.

Cette théorie des indicateurs permet également de prévoir que toutes les fois qu'une solution d'un acide ou d'une base ne contiendra pas d'ions H_+ ou OH_- l'indicateur ne changera pas; ainsi le papier bleu de tournesol bien sec ne rougit pas dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique bien pur; la phénolphtaleïne ne réagit pas aux bases dans l'alcool pur, le papier tournesol sec ne rougit pas lorsqu'on le plonge dans la solution d'un acide

(1) Voir pour plus de détails le livre de GLASER. — *Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie*. Wiesbaden, 1901.

(surtout d'un acide faible) dans la glycérine pure, etc. on peut ainsi trouver tant d'exemples que l'on veut, il suffira de réaliser les conditions dans lesquelles un acide ou une base n'est pas dissocié.

39. Changement de l'acidité ou de l'alcalinité par l'addition d'un sel neutre. — Lorsqu'un acide agit sur une réaction chimique par son acidité libre, c'est-à-dire par la teneur en ions H_+ , on peut facilement changer la concentration de ces ions et la réduire à un minimum, sans toutefois la rendre neutre ou alcaline; il suffira, en effet, d'ajouter à cette solution un sel neutre d'un acide faible par exemple un acétate quelconque. Les ions H_+ se trouvant en présence des ions CH_3CO_2- se combineront partiellement pour donner des molécules d'acide acétique et l'acidité libre sera ainsi diminuée. Dans la chimie analytique on fait souvent emploi de ce procédé. Expliquons, comme dernier exemple se rapportant aux acides, ce qui se passe dans la précipitation d'un métal, par exemple du Zn, par l'hydrogène sulfuré. La solution d'un sel de Zn contient surtout des ions Zn^{++} , le sulfure de zinc est très peu soluble dans l'eau, et l'hydrogène sulfuré est très peu dissocié en ions H_+ et S^{--} ; en introduisant H_2S dans la solution nous aurons la réaction



cette réaction est réversible, c'est un équilibre; donc le produit des concentrations des corps qui sont à gauche est égal, à une constante près, au produit des concentrations des corps qui sont à droite (la concentration de H_+ étant prise au carré à cause des deux ions H_+). Par conséquent il restera d'autant moins de Zn^{++} dans la solution que la quantité d' H_2S sera grande et que la quantité d'ions H_+ sera petite. Si la solution est trop acide (il s'agit de son acidité libre) la précipitation ne sera pas totale; pour diminuer cette acidité libre on pourra donc ajouter à la solution de l'acétate de sodium, et on verra que la précipitation sera bien plus forte. C'est pour une raison analogue, facile à comprendre, que dans le dosage des phosphates par l'urane on doit ajouter de l'acide acétique plus de l'acétate de soude.

40. Réaction des ions. — Une application générale de la théorie des ions à la chimie est fournie par l'idée que ce sont les ions et non les molécules qui interviennent dans les réactions chi-

miques des solutions d'électrolytes ; par conséquent les caractères des métaux et des acides que nous enseigne la chimie analytique sont des caractères appartenant aux cations ou aux anions. Cette théorie permet d'embrasser tout un ensemble de faits isolés connus en chimie et elle rend la chimie analytique plus simple à comprendre et à retenir (1).

Puisque la réaction caractéristique d'un métal ou d'un acide en solution ne se produit que si ce métal ou acide est à l'état d'ion, il s'en suit que toutes les fois qu'un élément reste compris dans un ion complexe ou si la dissociation électrolytique est nulle la réaction ne se produira pas. Exemples : un sel d'argent ajouté à une solution d'un chlorure quelconque donne lieu à un précipité, la réaction se produit entre les ions Cl_- et les ions Ag_+ qui ne peuvent pas subsister en présence l'un de l'autre à cause de la faible solubilité du chlorure d'argent ; mais si la solution contient du chlore compris dans un autre ion ou dans une molécule, la réaction précédente n'aura pas lieu, c'est ce qui arrive pour les chlorates (à ion ClO_3^-), les acides chloracétiques, le platinochlorure (à ion PtCl_6^-), le chloroforme, le chloral, etc.

La réaction bien connue des sels ferriques de donner une coloration rouge avec le sulfocyanure d'ammonium est caractéristique des ions de fer Fe^{+++} , elle ne se produira pas pour les sels contenant le fer dans un ion complexe, par exemple le ferrocyanure de potassium ou un sel double de fer et d'alcali tel que l'oxalate de fer et de potassium (qui contient des ions $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$) le tartrate et le citrate double de fer et de potassium ou ammonium. Remarquons que c'est précisément à cause de la présence du fer dans l'anion complexe que ces derniers sels restent dissous en présence des albuminoïdes, par exemple dans le sang ; les expériences faites par les physiologistes sur l'élimination du fer après les injections de ces sels complexes sont donc bien à distinguer de celles qui consisteraient à introduire dans l'organisme des sels ferriques (c'est-à-dire contenant en solution des ions Fe^{+++}).

(1) On trouvera un exposé complet de toute la chimie analytique basée ainsi sur la théorie des ions dans les deux ouvrages suivants : OSTWALD. — *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*. Leipzig 1894, 3^e édition, 1903, trad. française. — BÖTTGER. — *Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen*. Leipzig, 1902.

Enfin, l'étude de la solubilité et de l'équilibre entre les ions et les molécules nous a montré que l'on pouvait facilement prévoir quels sont les électrolytes qu'il faut ajouter à une solution saturée d'un corps donné pour augmenter ou diminuer sa solubilité ; nous en avons donné plusieurs exemples dans le chapitre précédent. Il en est de même des conditions qui permettent d'augmenter ou de diminuer la concentration d'un ion déterminé dans une solution ; ces conditions feront évidemment augmenter ou diminuer la réaction caractéristique de l'ion étudié. La plupart de ces exemples ne peuvent être compris et surtout prévus que grâce à l'application de la théorie des ions, la chimie ordinaire étant incapable de les rattacher à d'autres propriétés des corps.

II. — APPLICATIONS A LA BIOLOGIE

Dans l'étude des applications à la biologie nous distinguerons de nouveau, d'une part, les applications de la méthode de mesure de la conductivité électrique et, d'autre part, les applications de la théorie des ions.

La mesure de la conductivité électrique est très utile dans beaucoup de cas en biologie, puisqu'elle permet de faire une analyse globale très rapide de la partie saline des liquides ou tissus organiques et donne un moyen commode, pour suivre la marche de certains changements ou échanges, qui se passent dans des liquides ou tissus de l'organisme. Donnons des exemples.

41. Etude des liquides de l'organisme. — Parmi les liquides de l'organisme celui qui a été surtout étudié par les méthodes physicochimiques et en particulier par celle de la conductivité électrique est le sang, soit pris en totalité, soit seulement la partie liquide serum et plasma, séparée des globules et de certains albuminoïdes

Les recherches de *Stewart* ⁽¹⁾, *Bugarsky et Tangl* ⁽²⁾, *Roth* ⁽³⁾

(1) STEWART. — *Journ. of the Boston Soc. f. med. Sc.* 1897. *Journ. of Physiol.* 24, 1899, p. 356.

(2) BUGARSKY et TANGL. — *Pfug. Arch. f. Physiol.* 72, 1898, p. 531.

(3) ROTH. — *Centralbl. f. Physiol.* 1897. *Virchow's Arch.* 1897.

Oker-Blom (1), *Viola* (2), *Dongier et Lesage* (3), etc., ont montré que la conductivité électrique du serum est une constante très fixe pour des animaux de même espèce, mais que la conductivité du sang total pouvait varier chez un même animal et que ces variations étaient en rapport avec la proportion des globules et de la partie liquide; elles permettent donc de déterminer le volume occupé par les globules. Ainsi, par exemple, *Bugarsky* et *Tangl* trouvent comme conductivités spécifiques et abaissements du point de congélation du sérum de différents animaux les valeurs suivantes :

Sérum de cheval	$k = 0,01023$	$\Delta = 0^{\circ},558$
» chien	0,01101	0^{\circ},597
» bœuf	0,01053	0^{\circ},611
» porc	0,01073	0^{\circ},613
» mouton	0,01129	0^{\circ},618
» chat	0,01141	0^{\circ},633

Pour déterminer le volume occupé par les globules rouges dans le sang *Oker-Blom* remarque que la partie qui conduit l'électricité est le liquide compris entre les globules; l'étude de la con-

Conductivités du sang	Rapport de la conductivité du sérum à celle du sang	Volume de globules rapporté à 100 du volume total
0,0066	1,23	11,4 %
0,0057	1,43	18,1 »
0,0048	1,70	26,3 »
0,0043	1,90	31,8 »
0,0036	2,23	38,4 »
0,0033	2,44	42,2 »
0,0026	3,07	51,0 »
0,0023	3,51	56,1 »
0,00196	5,21	61,6 »

ductivité des suspensions de sable ou des émulsions d'huile lui montre, qu'il existe un rapport déterminé entre la conductivité électrique et le volume occupé par les grains de sable dans la sus-

(1) OKER-BLOM. — *Pflüg. Arch.* 79, 1900.

(2) VIOLA. — *Rivista veneta di science mediche*, 1901.

(3) DONGIER et LESAGE. — *C. R. Acad. d. Sc.* 1902.

pension totale; ce rapport reste constant dans une certaine région moyenne, mais il varie, lorsque le volume occupé par les grains est trop grand. En appliquant au sang, on établit d'abord les valeurs du rapport entre la conductivité du sérum et celle du sang total pour différentes proportions de globules et de sérum, on obtient ainsi une table qui permet de calculer pour un sang donné le volume occupé par les globules, lorsqu'on aura déterminé la conductivité du sang total et celle du sérum obtenu par centrifugation. Voici d'après *Oker-Blom* (1) les rapports des conductivités du sérum et du sang total et les volumes occupés par les globules. (Voir le tableau de la page 115).

Il est évident que l'on pourra, par conséquent, se servir de cette méthode pour déterminer les variations du volume occupé par les globules sous l'influence de différentes conditions; c'est une étude qui a été faite par *Oker-Blom* et qui se rapporte directement aux mesures d'isotonie, dont il sera question plus loin.

42. Échanges entre les cellules et les liquides environnants. — La question de la sortie et de la pénétration de certaines substances à l'intérieur des cellules, question qui joue un rôle si important en biologie, peut être étudiée facilement dans certains cas par la mesure des conductivités électriques; des études de ce genre ont été faites par *Oker-Blom* (2), *Calugareanu* et *V. Henri* (3) pour les globules rouges. Lorsqu'on place des globules rouges dans des solutions de concentrations différentes, au-dessous d'une certaine limite les globules perdent leur matière colorante (mesures d'isotonie de *Hamburger*, voir plus loin); la mesure de la conductivité électrique permet d'étudier quantitativement la sortie des électrolytes qui se produit dans ces conditions. En plaçant des globules rouges dans des solutions de saccharose de différentes concentrations et en centrifugeant après un contact de 15 minutes, on obtient un liquide dont on détermine la conductivité électrique et dans lequel on dose (colorimétriquement) l'oxyhémoglobine. Voici un exemple: on ajoute à 5 centimètres cubes d'une solution

(1) OKER-BLOM. — *Plügers Archiv*. Vol. 79, 1900, p. 527.

(2) OKER-BLOM. — *Pflüg. Arch.* 79 et 80, 1900.

(3) CALUGAREANU et V. HENRI. — *C. R. Acad. des Sc.* 1902.
— Thèse Faculté des Sc. de Paris, 1902.

de sucre 0^{cc},5 de globules rouges de chien ; la durée de contact est seulement de quelques minutes.

Concentration de la solution de saccharose	Conductivités spécifiques des liquides après centrifugation	Proportion d'électrolytes abandonnés par les globules	Proportion d'oxyhémoglobine abandonnée
87,7 ⁰ / ₀	0,000209	24 ⁰ / ₀	rien
43,76 »	0,000316	36 »	14 ⁰ / ₀
40,33 »	0,000490	56 »	36 »
36,83 »	0,000547	63 »	68 »
32,32 »	0,000787	90 »	78 »
29,81 »	0,000806	92 »	91 »
26,25 »	0,000825	95 »	95 »
22,80 »	0,000850	98 »	100 »
Eau distillée	0,000868	100 »	100 »

On voit donc que les globules rouges abandonnent leurs électrolytes dans une proportion différente de celle de l'oxyhémoglobine, et même, lorsque la matière colorante n'est pas du tout abandonnée, les globules rouges laissent échapper au dehors une quantité déjà notable de sels.

C'est encore la même méthode qui permet de montrer quantitativement que des globules rouges placés dans des solutions concentrées de certains sels se chargent de ces sels.

43. Étude de la perméabilité des membranes. — La perméabilité de différentes membranes animales pour des sels différents est une question importante qui peut difficilement être étudiée par des méthodes directes de mesure de la diffusion ; au contraire, l'emploi de la mesure de conductivité électrique permet de déterminer cette perméabilité très simplement et de suivre en même temps ses variations sous l'influence de différentes actions. La méthode a été élaborée par *Galeotti* ; (1) elle consiste à séparer, dans un vase décomposable, les deux électrodes par une membrane et à déterminer l'augmentation de la résistance électrique produite ainsi

(1) GALEOTTI. — *Untersuchungen über die Permeabilität der thierischen Membranen.* Zeit. f. phys. Chem. 40, 1902, 481-497.

par cette membrane ; la théorie montre que cette augmentation de résistance peut servir de mesure du degré de perméabilité de la membrane pour l'électrolyte de la solution. Plus cette augmentation sera grande, plus la perméabilité sera faible. Donnons quelques exemples numériques ; le tableau suivant contient les augmentations de la résistance électrique (en %) produites par l'interposition d'une membrane fraîche, ou bien d'une membrane soumise à l'action du chloroforme :

Sels	Vessie de tortue		Cœcum de lapin		Tube digestif d'Holothurie	
	fraîche	chloroformée	fraîche	chloroformée	fraîche	chloroformée
NaCl	77,5	6,6	29,5	2,9	25,2	9,0
NaFl	50,1	2,1	104,5	3,6	43,4	2,4
KCl	57,8	—	100,7	5,0	32,5	8,8
NH ₄ Cl	87,6	—	74,3	4,9	27,5	—
Na ₂ SO ₄	112,7	4,6	146,6	7,9	41,7	8,8
K ₂ C ₂ O ₄	71,7	4,8	99,5	9,1	83,9	4,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	98,1	5,0	149,2	4,3	59,9	25,0 ^(?)
CaCl ₂	69,2	4,9	87,9	8,1	85,9	14,7
MgSO ₄	54,9	—	74,8	4,0	43,6	2,5

L'examen du tableau précédent montre, entre autres combien l'action du chloroforme est forte : les membranes deviennent beaucoup plus perméables ; remarquons qu'au point de vue histologique on ne trouve absolument aucun changement.

44. Étude des tissus de l'organisme. — Tandis que pour l'étude des questions précédentes d'autres méthodes, que celle de la mesure de la conductivité électrique, pouvaient encore être appliquées, dans l'étude des tissus et de leur variation dans différentes conditions, en particulier par l'épuisement ou par la mort, nous ne possédons en biologie qu'une seule méthode, celle de la mesure de

la conductivité électrique. C'est encore à Galeotti (1) que l'on doit des recherches très intéressantes sur ce sujet. Donnons un seul exemple qui est relatif à la variation de la conductivité électrique de différents tissus après la mort ou après un travail intense. La mesure est faite par la méthode de Kohlrausch, comme électrodes on peut se servir de deux petits couteaux triangulaires en platine platiné, fixés à une distance déterminée l'un de l'autre et que l'on enfonce dans l'organe étudié. Voici d'abord, comme exemple, les valeurs des conductivités spécifiques (multipliées par 10 000 pour ne pas mettre les zéros) du foie d'un lapin tué, la température restant bien fixe :

Immédiatement après la mort	26,9
20 minutes » »	20,3
45 » » »	18,6
2 heures » »	17,7
5 » 30 m. » »	17,0
7 » » »	16,9
8 » » »	20,5
23 » » »	29,5
28 » » »	46,3

On voit que la conductivité *diminue* d'abord et puis augmente de plus en plus. Cette diminution de la conductivité électrique est

Tissus	Production de la mort	Conductivité avant	Conductivité après	Rapports
Rein de chien . . .	spontanée	226,0	132,3	0,58
» de cochon d'Inde	»	252,2	166,0	0,65
» de chien . . .	»	263,0	167,0	0,63
» » . . .	chauffage à 60°	421,0	250,0	0,59
» » . . .	congélation	242,0	141,0	0,58
Foie de chien . . .	spontanée	62,9	32,7	0,52
» » . . .	chauffage à 60°	65,2	35,5	0,54
Foie de lapin . . .	»	27,3	12,6	0,46
» de cochon d'Inde	congélation	74,4	35,6	0,47
Poumon de chien . .	spontanée	54,4	44,4	0,81
» de lapin . . .	chauffage à 60°	53,1	43,1	0,81
» de chien . . .	congélation	54,4	38,7	0,71
Langue de chien . .	spontanée	204,0	161,7	0,79
» » . . .	chauffage à 60°	198,3	144,7	0,72

(1) GALEOTTI. — Ueber die elektrische Leitfähigkeit der thierischen Gewebe. Zeit. f. Biologie, 25, 1902, p. 289-340 et 27, 1903, 65-78.

absolument générale et s'observe pour les tissus très différents, quel que soit le moyen employé pour provoquer la mort de ce tissu. Voici un tableau qui contient les résultats dans lesquels la mort du tissu étudié était, soit spontanée, soit produite par élévation de ce tissu à 60°, soit, enfin, par congélation. La dernière colonne indique dans quel rapport diminue la conductivité électrique après la mort des tissus. (Voir le tableau de la page 119).

Les expériences faites avec des muscles permettent de suivre la variation de la conductivité et la vitalité du tissu déterminée par son excitabilité. On trouve que la conductivité diminue à mesure que l'excitabilité diminue; quand le muscle n'est plus excitable elle atteint sa valeur minimum, et, si on attend plus longtemps, on voit qu'elle commence à augmenter, phénomène secondaire dû à l'action de détérioration du tissu par putréfaction ou par autolyse. Voici un exemple pour les muscles de la cuisse de la grenouille :

Au début	K = 25,3	contractilité normale
1 heure après	23,0	» »
4 heures après	19,3	» diminuée
9 » »	17,2	» très faible
22 » »	14,7	pas de concentration
26 » »	15,3	»
32 » »	16,5	»
46 » »	33,4	»

Enfin, lorsqu'on épuise un muscle par des contractions répétées pendant 15 ou 30 minutes, la conductivité de ce muscle diminue, et en laissant reposer elle reprend sa valeur primitive :

Au début	K = 29,7
Après 30 minutes d'excitation	24,8
Après 2 heures de repos	30,3

45. Applications de la théorie des ions. — La théorie des ions a rendu de grands services à l'étude de toute une série de problèmes de biologie. La discussion de la composition des liquides nutritifs, de la toxicité de certains sels métalliques et de la variation de cette toxicité par l'addition de différents corps, de l'alcalinité et de l'acidité de différents liquides de l'organisme, du degré et de l'origine de cette alcalinité ou acidité, de toute une série de problèmes relatifs à la formation des précipités minéraux ou organométallique dans certains endroits de l'organisme, a été considérable-

ment éclaircie par l'application de la théorie des ions ; enfin l'étude des solutions colloïdales et des réactions auxquelles elles donnent lieu, qui sont d'une importance capitale pour la biologie, n'a pu être approfondie que grâce à la théorie des ions. Et on peut bien affirmer, que la théorie des ions permettra d'analyser et de comprendre les innombrables faits d'électricité animale accumulés en biologie. Nous n'entrerons ici ni dans l'étude de l'acidité et de l'alcalinité, ni dans celle de l'électricité animale, puisque ces questions seront examinées après le chapitre sur les forces électromotrices de piles ; de même l'application de la théorie des ions aux colloïdes sera traitée dans un chapitre spécial réservé aux solutions colloïdales. Ici nous donnerons seulement quelques exemples isolés, relatifs aux liquides nutritifs et à la toxicité des sels.

Action des ions sur les organismes. — L'analyse de la toxicité de différents sels métalliques, des acides et des bases a été considérablement éclaircie grâce à l'application de la théorie des ions. En étudiant l'action antiseptique des sels de mercure et d'argent, des acides et des bases Dreser (¹), Kahlenberg et True (²), Heald (³), Paul et Krönig (⁴) ont établi un parallélisme entre le pouvoir antiseptique et le degré de dissociation électrolytique des solutions employées. Ces premières recherches ont été reprises ensuite par un grand nombre d'auteurs qui les ont confirmées et étendues à d'autres sels. Nous ne citerons que deux parmi ces études, celles de Maillard (⁵) et de Bial (⁶).

L'étude de l'action antiseptique de différents sels de mercure vis-à-vis des bactéries (bacillus anthracis, streptococcus, pyogenes aureus) montre qu'elle est d'autant plus forte que la dissociation de ces sels est plus forte, c'est-à-dire que la solution contient plus d'ions mercure. Ainsi, par exemple, le cyanure de mercure est beau-

(¹) DRESER. — *Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmacol.* 32, 1893.

(²) KAHLBERG ET TRUE. — *On the toxic action of dissolved salts and their electrolytic dissociation.* *Botan. Gazette.* 1896.

(³) HEALD. — *On the toxic effects of dilute solutions of acids and salts upon plants.* *Botan. Gaz.* 1896.

(⁴) PAUL ET KRÖNIG. — *Ueber das Verhalten der Bacterien zu chemischen Reagentien.* *Zeit. f. phys. Chem.* XXI, 1893.

(⁵) MAILLARD. — *De l'intervention des ions dans les phénomènes biologiques.* *Journal de Physiol. et de Path. générale,* 1899.

(⁶) BIAL. — *Ueber die antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren.* *Zeit. f. phys. Chem.* XL, 1902.

coup moins dissocié que le bromure ; et ce dernier moins que le chlorure, *Paul* et *Krönig* trouvent qu'après une action de 20 ou 85 minutes, il peut se développer les nombres suivants de colonies :

HgCl ₂ à $\frac{1}{64}$	normale	après 20 min.	7 col.	après 85 min.	0 col.
HgBr ₂ à $\frac{1}{64}$	»	»	34 »	»	0 »
HgCy ₂ à $\frac{1}{16}$	»	»	∞ »	»	33 »

Il résulte de cette hypothèse que toute action qui diminue la concentration des ions Hg₊₊ doit aussi diminuer le pouvoir antiseptique de la solution. D'après ce que nous avons vu dans les chapitres précédent, on peut diminuer cette concentration, en ajoutant à la solution d'un sel de mercure un sel ayant le même anion ; par exemple en ajoutant à une solution de HgCl₂ un chlorure quelconque, on diminuera la concentration des ions Hg₊₊, on devra donc diminuer le pouvoir antiseptique. C'est ce que l'expérience confirme complètement, ainsi qu'on le voit d'après l'exemple suivant :

HgCl ₂	$\frac{1}{16}$	normale	après 6 minutes d'action	. .	8 colonies
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{1}{16}$ n.	»	. . 32 »
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{2}{16}$ »	»	. . 124 »
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{3}{16}$ »	»	. . 282 »
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{4}{16}$ »	»	. . 382 »
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{5}{16}$ »	»	. . 803 »
HgCl ₂	»	»	+ NaCl $\frac{10}{16}$ »	»	. . 1087 »

Cette action de l'addition du chlorure de sodium n'est pas uniquement due à une diminution de dissociation HgCl₂ par suite de la présence des ions Cl, mais aussi à la formation d'ions complexes provenant du sel Na₂HgCl₄.

Le mercure n'est donc toxique qu'à l'état ionisé. Il en est de même des sels d'argent, de cuivre et d'autres métaux lourds. Citons une expérience de *Maillard* dans laquelle il fait pousser du *Penicillium* sur un liquide nutritif, additionné de différentes quantités

de sulfate de cuivre; pour diminuer la concentration des ions Cu^{++} , il ajoute des quantités croissantes de sulfate de sodium :

			grammes
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{3}$ normale,	après 35 j.	le poids de la culture est de	0,0116
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{4}$ »	»	»	0,0442
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{5}$ »	»	»	0,0505
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{10}$ »	»	»	0,0649
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{10} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{1}{10}$ n.	»	»	0,0727
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{10} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{1}{5}$ n.	»	»	<u>1,5582</u>
$\text{CuSO}_4 \frac{1}{10} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{3}{10}$ n.	»	»	<u>2,1771</u>

Pour l'action des acides et des bases sur les organismes, des expériences d'un grand nombre d'auteurs montrent que l'intensité de cette action dépend directement de la dissociation des acides et des bases, c'est-à-dire de la concentration des ions H^+ et des ions OH^- . Ainsi, par exemple, *Paul* et *Krönig* trouvent les nombres suivants de colonies après l'action des bases :

KOH	sol. normale	31 colonies
NaOH	»	33 »
LiOH	»	44 »
NH_4OH	»	∞ »

Ces nombres correspondent bien aux degrés de dissociation de ces bases, l'ammoniaque étant beaucoup moins dissocié que les trois autres bases.

HCl	0,00166 norm.	20	constante d'affinité = 100
HCl	0,0025 »	3	»
HCl	0,0033 »	2	»
HCl	0,005 »	0	»
HNO_3	0,00166 »	22	»
HNO_3	0,0033 »	6	»
H_2SO_4	0,00166 »	30	»
H_2SO_4	0,0025 »	5	»
HCOOH	0,004 »	41	»
HCOOH	0,0066 »	10	»
HCOOH	0,01 »	4	»
CH_3COOH	0,016 »	43	»
CH_3COOH	0,033 »	7	»
CH_3COOH	0,05 »	4	»

De même pour l'action des acides sur la levure *Bial* trouve un parallélisme complet entre la force des acides, c'est-à-dire leur dissociation et l'intensité de l'action. Les nombres suivants représentent les intensités de la fermentation alcoolique provoquée par la levure soumise à l'action de différents acides ; nous rappelons en même temps les valeurs des « constantes d'affinités » de ces acides. (Voir le tableau de la page 123).

Il résulte de ces faits que l'addition d'un sel neutre d'un acide faible diminuera beaucoup l'action toxique d'un acide. Voici quelques exemples pris dans le travail de *Bial*.

HCOOH . . .	0,01 n.	4
HCOOH . . .	0,01 + HCOONa 0,3 n.	57
CH ₃ COOH . . .	0,025 n.	12
CH ₃ COOH . . .	0,025 n. + CH ₃ COONa 0,025 n.	45

Un autre groupe de recherches sur l'action des ions sur les organismes est relatif au rôle joué par les ions comme éléments nécessaires et même indispensables à la nutrition et à la vitalité de certaines cellules animales ou végétales. Ces recherches ont été en-

100 c. c.	NaCl	$\frac{5}{8}$	normale.	0
100 »	NaNO ₃	$\frac{5}{8}$	»	0
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 c. c. CaSO ₄ $\frac{1}{64}$ n.	20
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 4 » CaSO ₄ $\frac{1}{64}$ n.	75
100 »	NaNO ₃	$\frac{5}{8}$	» + 4 » Ca(NO ₃) ₂ $\frac{1}{64}$ n.	15
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » BaCl ₂ n.	90
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » MgCl ₂ n.	75
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » SrCl ₂ $\frac{5}{16}$ n.	90
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » CoCl ₂ $\frac{1}{8}$ n.	88
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » AlCl ₃ $\frac{1}{192}$ n.	39
100 »	NaCl	$\frac{5}{8}$	» + 2 » Cr ₂ (SO ₄) ₃ $\frac{1}{96}$ n.	10
100 »	Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{8}$	»	0
100 »	Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{8}$	» + 2 c. c. KCl 2,5 n.	40
100 »	Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{8}$	» + 8 » NH ₄ Cl 2,5 n.	21

treprises et développées par *Loeb* et ses élèves, et elles ont donné lieu à un développement très important d'une branche de la biologie générale. Des expériences faites sur les muscles des vertébrés et des invertébrés, sur le cœur, sur le développement des œufs d'oursins, d'astérides, de holothuries et de certains poissons (*Fundulus*), enfin sur la durée de vie des animaux marins entiers (*Gammarides*) montrent que le liquide nutritif le mieux approprié doit contenir toujours un mélange de cations monovalents et de cations polyvalents. Un liquide contenant seulement du NaCl est souvent tout aussi toxique que l'eau distillée ou une solution de saccharose ; de même si le liquide nutritif ne contient que des sels de Ca, Mg, Sr, Ba, Al, etc., il est tout aussi toxique. Il faut qu'il y ait mélange de sels de métaux de valences différentes. Voici par exemple, les nombres % d'œufs de *Fundulus* qui se sont développés dans des solutions différentes. (Voir le tableau de la page 124).

La quantité d'ions bivalents qu'il faut ajouter à une solution donnée, ne contenant que des cations monovalents, est bien déterminée ; si on dépasse cette limite, le liquide devient de nouveau moins apte à la vitalité des cellules. Le tableau précédent montre nettement qu'il faut ajouter beaucoup moins de cations trivalents (Al, Cr) que de cations bivalents pour neutraliser l'action toxique des cations monovalents. Il y a dans ce fait une analogie immédiate, qui s'impose, avec l'action sur les colloïdes des ions de valences différentes.

Citons enfin une expérience de *Loeb* sur la durée de vie de *Gammarides* dans des solutions différentes que voici :

100 c. c. eau distillée	25 minutes
100 » NaCl $\frac{3}{8}$ n.	25 »
10 » NaCl $\frac{3}{8}$ n. + 90 c. c. H ₂ O	40 »
10 » NaCl $\frac{3}{8}$ n. + 90 » H ₂ O + 0,2 c. c.	
KCl $\frac{3}{8}$ n. + 0,1 c. c. CaCl ₂ $\frac{3}{8}$ n.	300 »
10 » NaCl $\frac{3}{8}$ n. + 90 c. c. H ₂ O + 2 c. c.	
KCl $\frac{3}{8}$ n. + 1 c. c. CaCl ₂ $\frac{3}{8}$ n.	15 »

Ici encore la présence d'ions Ca augmente la durée de la vie de dix fois (1).

C'est la théorie des ions qui a permis de comprendre et d'interpréter ces expériences, ainsi que nous le verrons dans le chapitre sur les colloïdes.

46. Action des ions sur les terminaisons nerveuses. —

L'excitation des terminaisons nerveuses des nerfs du goût peut être produite par des solutions d'acides, de bases et de sels; en cherchant les limites inférieures des dilutions qui provoquent une sensation gustative *Höber* et *Kiesow* (2), *Kahlenberg* (3) et *Richards* (4) ont reconnu qu'il existe un parallélisme entre la dissociation électrolytique et la position de cette limite inférieure. Il en résulte que ce sont les ions qui agissent dans ces cas sur les terminaisons nerveuses et que toute action qui diminue la dissociation électrolytique de l'électrolyte actif, diminue également l'excitation produite sur les organes du goût.

(1) Les travaux de *Loeb* sont publiés dans l'*American Journal of Physiology*, 1902, 1903, 1904 et dans le *Pflüger's Arch. für. Physiologie*, 1899-1904.

(2) *Höber* et *Kiesow*. — *Zeitsch. f. physik. Chem.* 27, 1898.

(3) *Kahlenberg*. — *Journ. of physik. Chemistry*. 4, 1899.

(4) *Richards*. — *Amer. Chem. Journ.* 20, 1898.

CHAPITRE VI

OSMOSE ET PRESSION OSMOTIQUE DES SOLUTIONS

47. Définitions de l'osmose et de la diffusion. Pression osmotique. Membranes hémiperméables. — Plaçons dans un vase cylindrique une solution aqueuse d'un corps quelconque, et versons avec précaution de l'eau au-dessus, de façon que la limite de séparation A soit nette. En laissant le vase à une température bien constante, on voit que bientôt la surface de séparation A cesse d'être nette; si on prélève alors une portion de l'eau de la couche supérieure, on y trouve une certaine quantité du corps dissous dans la solution AB et de même on voit que la concentration de cette solution diminue. Il s'établit donc deux changements dans ce système : d'une part, le corps de la solution se propage ou, comme on dit, *diffuse* dans l'eau et, d'autre part, de l'eau vient pénétrer dans la partie inférieure et diluer ainsi cette solution ; ces deux courants de diffusion se produiront jusqu'au moment où les deux couches AC et AB présenteront une même composition, la solution sera alors bien homogène et l'équilibre sera établi.

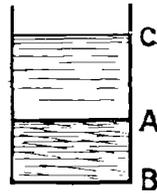


Fig. 8.

Par conséquent, toutes les fois qu'une solution aqueuse quelconque sera en contact direct avec l'eau, il se produira une *diffusion* du corps dissous de la solution vers l'eau et une *diffusion* de l'eau vers la solution. Il y a à ce point de vue une analogie complète avec les phénomènes de diffusion des gaz ; mettons en rapport deux ballons A et B contenant l'un A un mélange d'oxygène et de gaz carbonique et l'autre B seulement de l'oxygène à la même

pression et température nous verrons ; après un temps suffisamment long, que les gaz de ces deux ballons auront la même composition, de l'oxygène aura diffusé de B vers A et du gaz carbonique de A vers B ; ici aussi il y a deux courants de diffusion.

Supposons que les deux ballons A et B aient le même volume, que dans A nous ayons au début un mélange de 9 volumes oxygène + 1 volume CO_2 et dans B seulement de l'oxygène (10 volumes) ; après les échanges de diffusion on trouvera en A 9 volumes et demi $\text{O}_2 + \frac{1}{2}$ volume CO_2 et dans B le même mélange ; par conséquent la proportion de CO_2 qui aura diffusé de A vers B est égale à 50 %, tandis que la proportion d'oxygène diffusée de B vers A est égale à 5 % ; donc, si la proportion des deux gaz dans le mélange est très inégale, le phénomène le plus apparent sera surtout la diffusion de l'un de ces gaz.

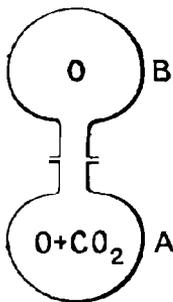


Fig. 9.

Dans le cas de la solution d'un corps dans l'eau la quantité de ce corps sera, en général, beaucoup plus faible que celle de l'eau, (d'autant plus que l'on devra comparer les quantités moléculaires) et la diffusion fera varier la quantité du corps de la solution dans une *proportion* beaucoup plus forte que la quantité de l'eau ; on pourra donc dans les cas de solutions, peu concentrées négliger, au point de vue pratique, les effets de la diffusion de l'eau et envisager le phénomène comme si le corps dissous diffusait seul de la solution vers l'eau. En déterminant alors les quantités du corps qui auront passé de la couche inférieure dans la couche supérieure, après des temps différents, on obtiendra une mesure de la *vitesse de diffusion* de ce corps dans l'eau ; l'erreur que l'on commettra ainsi, en négligeant la diffusion de l'eau, sera faible.

Deux questions principales se posent maintenant : 1° quelles sont les forces qui agissent sur le corps dissous et sur l'eau et les transportent ainsi dans ce double courant de diffusion ? Quelle est pour une solution donnée la grandeur de ces forces ? Quelle est l'origine de ces forces ? 2° Quelles sont les vitesses de diffusion des différents corps ? Ces vitesses peuvent-elles être rattachées à d'autres propriétés de ces corps, et peuvent-elles être calculées

d'avance ? Examinons d'abord la signification de chacune de ces deux questions.

1^o *Considérons encore le cas des gaz.* Quelles sont les forces qui agissent sur l'oxygène et le gaz carbonique dans l'acte de diffusion ? Afin de répondre à cette question, on doit se demander quelle force il faudrait opposer à ces deux gaz pour les empêcher de passer ainsi par diffusion. Il est évident que pour pouvoir agir sur chacun de ces gaz il faut séparer les deux ballons A et B par une cloison ; cette cloison pourra être poreuse et par conséquent perméable aux deux gaz, ou bien elle pourra être formée d'une membrane de structure particulière qui ne laissera passer qu'un seul des deux gaz (si on prend, par exemple, une membrane animale bien imbibée d'eau, elle ne laissera, pour ainsi dire, passer que CO_2 , l'oxygène passera avec une lenteur extrêmement faible). Supposons d'abord que les deux gaz peuvent traverser la cloison poreuse qui sépare les ballons B et A ; on pourra maintenant avoir en A et B des pressions différentes ; pour observer les différences de pression entre ces deux gaz,

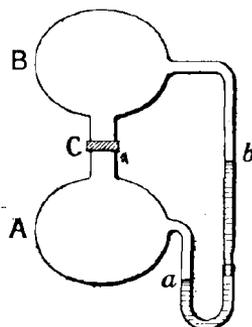


Fig. 10.

supposons les deux ballons réunis par un tube recourbé contenant du mercure dans la partie inférieure. La différence du niveau *a* et *b* indiquera la différence des pressions en A et B.

Au début A contient un mélange de $\text{O}_2 + \text{CO}_2$, B seulement de l'oxygène, de plus les pressions sont égales, donc les niveaux *a* et *b*, sont sur la même hauteur ; la cloison laissant passer les deux gaz, dès qu'on mettra les deux ballons en communication, l'oxygène commencera à diffuser de haut en bas et le gaz carbonique de bas en haut. Mais, la vitesse de diffusion à travers des cloisons poreuses est plus grande pour l'oxygène que pour CO_2 (le rapport est égal à 1,18), donc après un même temps il pénétrera en A plus d'oxygène qu'il n'en sera sorti de CO_2 , la pression dans le ballon A augmentera et on verra une dénivellation du mercure ; cette différence de hauteur entre les niveaux *a* et *b* augmentera jusqu'à une certaine limite, puis elle diminuera et lorsque l'équilibre s'établira les deux niveaux seront

de nouveau à la même hauteur en même temps que la composition des gaz dans les deux ballons sera la même.

Ne pourra-t-on pas empêcher la diffusion de l'un des deux gaz en établissant dès le début une certaine différence de pression entre les deux ballons ? Il est facile de voir que, si l'on veut empêcher l'oxygène de diffuser de B en A, il faudra diminuer la pression de l'oxygène en B, et on devra abaisser sa pression jusqu'à ce qu'elle soit égale à la pression *partielle* exercée par l'oxygène dans le ballon A ; donc entre les pressions des gaz de B et A il y aura une différence qui sera égale exactement à la pression partielle exercée par CO_2 dans le ballon A (loi de Dalton). Telle est la condition qui dans le cas d'une cloison poreuse sera nécessaire et suffisante (la température étant égale) pour empêcher la diffusion de l'oxygène. On peut donc en conclure que la force qui fait diffuser l'oxygène de B en A est mesurée par la différence entre les pressions de l'oxygène dans ces deux ballons, cette différence est du reste égale à la pression partielle de CO_2 . Il est évident de même que la force qui fait diffuser au début CO_2 de A en B est mesurée par la pression partielle exercée par CO_2 dans A ; par conséquent, les deux forces sont égales entre elles (au début).

On peut s'opposer à la diffusion de l'un des gaz en séparant les deux ballons par une membrane qui ne laissera pas passer ce gaz, mais sera perméable pour l'autre. Supposons, par exemple, que la membrane C laisse passer l'oxygène, mais est imperméable pour CO_2 . Au début les pressions en B et A sont supposées égales. On verra que l'oxygène diffusera comme avant, le fait que CO_2 ne peut pas traverser la membrane ne modifiera pas la diffusion de l'oxygène, par conséquent le niveau *a* sera plus bas que *b* et l'équilibre ne s'établira que lorsque la pression partielle de l'oxygène en A sera égale à sa pression en B. A ce moment la pression totale en A sera égale à la pression de l'oxygène plus celle de CO_2 , donc la différence entre les pressions en A et en B sera égale à la pression partielle exercée par CO_2 .

Il est évident que, si l'on veut s'opposer à la diffusion de l'oxygène de B en A, il faudra dans ce cas également établir dès le début en A une pression plus forte qu'en B, la différence devra être telle que la pression d'oxygène en B devienne égale à sa pression partielle en A, elle sera donc égale à la pression partielle de CO_2 . Telle sera

la mesure de la force qui fait diffuser l'oxygène de B en A, lorsque les contenus de ces deux ballons sont à la même pression.

Etudions maintenant le cas des solutions; prenons comme exemple une solution de saccharose à 2 %/0. Quelles sont les forces qui font diffuser le sucre de la solution dans l'eau et l'eau dans la solution ? Suivons pas à pas le raisonnement précédent relatif aux gaz. Séparons la solution de l'eau par une membrane; celle-ci sera ou bien perméable à l'eau et au sucre ou bien elle ne sera perméable qu'à l'eau seulement. Nous placerons donc la solution dans un appareil appelé *osmomètre* formé d'un entonnoir allongé muni d'un tube fin; on ferme la partie inférieure par une membrane; la solution est placée dans l'osmomètre et on le plonge dans de l'eau pure B, la différence des niveaux *a* et *b* indique les variations de volume

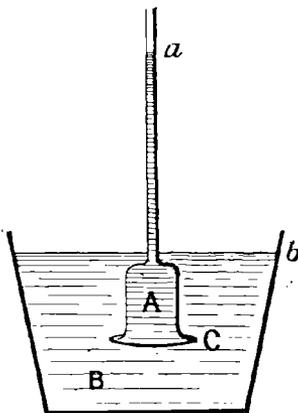


Fig. 11.

et de pression de la solution A pendant la diffusion. Cette diffusion à travers membrane a été désignée par un nom spécial *osmose* ($\omega\delta\mu\sigma\varsigma$ — impulsion) et on a désigné les deux courants qui se produisent par les noms *endosmose* et *exosmose*.

Supposons donc d'abord que la membrane C est perméable à l'eau et au sucre et qu'au début il y ait égalité de pression entre A et B. La vitesse de diffusion (ou d'osmose) de l'eau étant plus grande que la vitesse de diffusion du sucre, l'eau pénétrera plus vite en A que le sucre n'en sortira, on verra donc le niveau *a* monter, c'est-à-dire la pression dans l'osmomètre augmentera; elle pourra atteindre ainsi une valeur assez forte (2-3 mètres d'eau), puis elle diminuera petit à petit, lorsque l'équilibre s'établira la composition du liquide en A sera la même que dehors (en B) et les pressions seront égales.

Ne pourrait-on pas s'opposer à la diffusion de l'eau de B en A en exerçant dès le début une certaine pression à l'intérieur de l'osmomètre ? Les expériences montrent que, en effet, on peut trouver une pression telle que l'eau ne diffusera plus de B en A et que

seulement le sucre diffusera de A vers B (et à mesure que le sucre sortira par diffusion de l'eau sortira également de A vers B). Cette pression servira évidemment de mesure de la force qui fait diffuser l'eau de l'extérieur dans la solution sucrée, elle est égale, dans l'exemple présent, à 104 centimètres de mercure (presque une atmosphère et demie); elle est, comme nous le verrons, proportionnelle à la concentration en sucre de la solution A. Par analogie avec ce qui se passe pour les gaz, nous dirons que la force qui fait diffuser le sucre de la solution dans l'eau a la même grandeur que celle qui fait diffuser l'eau de B en A. (C'est un point qui sera discuté).

Considérons maintenant le deuxième cas, celui où la membrane de l'osmomètre ne laisse pas passer le sucre et laisse passer seulement l'eau, c'est comme on dit une membrane *hemiperméable* ou *semiperméable*. Si au début la pression en A et en B est la même, de l'eau diffusera, le sucre ne pourra pas sortir de l'osmomètre et la pression en A augmentera, le niveau *a* s'élèvera de plus en plus, mais à un certain moment il restera fixe et ne bougera plus, l'équilibre sera alors établi; cet équilibre aura donc lieu entre l'eau au dehors et une solution de sucre dans A exerçant une certaine pression sur la membrane de l'osmomètre. Il est évident que, pour empêcher dès le début l'entrée d'eau dans l'osmomètre, il suffira d'établir dès le début une différence de pression déterminée entre l'intérieur et l'extérieur de l'osmomètre. Cette différence de pression, égale dans le cas présent à 104 centimètres de mercure, est appelée *pression osmotique* de la solution. Donnons donc pour résumer la définition de la pression osmotique d'une solution.

On appelle pression osmotique d'une solution la pression que doit exercer cette solution sur la membrane hemiperméable d'un osmomètre pour rester en équilibre avec l'eau extérieure. Nous désignerons cette pression osmotique par la lettre π .

Nous voyons donc ainsi, que la pression osmotique π d'une solution mesure la force qui fait diffuser l'eau, lorsque cette solution est mise en rapport avec l'eau par l'intermédiaire d'une membrane hemiperméable; cette force sera la même, si la membrane est quelconque, enfin nous verrons que dans le cas du passage sans membrane on doit admettre encore la même force. La force qui fait diffuser le corps dissous de la solution vers l'eau devra être admise

égale aussi à la pression osmotique π , comme nous le verrons plus loin.

La mesure de la pression osmotique acquiert donc une importance capitale, et il est nécessaire d'étudier en détails les méthodes expérimentales employées, ainsi que les résultats obtenus. Disons d'abord quelques mots de la deuxième question, que nous avons posée.

2° *Vitesses de diffusion de différents corps.* La force qui fait diffuser les corps étant ainsi mesurée, on devra étudier si les différents corps diffusent avec la même vitesse, ou bien si ces vitesses varient d'un corps à l'autre. Il est évident que, pour simplifier le problème, on devra prendre des solutions dans lesquelles les forces de diffusion seront égales, c'est-à-dire des solutions qui auront la même pression osmotique. Pour étudier l'influence de la nature des corps sur la vitesse de diffusion on fera appel à deux questions : d'une part, on devra chercher si la loi de Dalton, relative à la diffusion des gaz (laquelle est inversement proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire des gaz) s'applique aux solutions ; d'autre part, on devra chercher, si d'autres forces appliquées au corps dissous, ne peuvent pas les déplacer dans la solution, et comparer les effets de ces forces avec les résultats de la diffusion ; or, parmi ces forces nous savons que les forces électrostatiques font déplacer les ions avec certaines vitesses, une comparaison entre la vitesse de diffusion et les vitesses de transport des ions s'impose donc. Tels sont les principaux problèmes qui nous occuperont dans la suite.

48. Etudes expérimentales sur l'osmose, antérieures aux travaux de Pfeffer. — Les recherches sur l'osmose se répartissent en trois périodes : 1° Les études expérimentales et aussi théoriques sur l'osmose faites avec des membranes animales ou végétales ; ces recherches, entreprises surtout par *Dutrochet*, ont été poursuivies ensuite par un grand nombre de biologistes et de physiciens. Les membranes employées laissant passer l'eau et le corps dissous, on s'était demandé dans quel rapport ils passent, et quelles sont les influences qui modifient l'osmose. Cette période comprend un nombre immense de recherches expérimentales, mais il n'en est pas ressorti de résultats généraux, c'est une

période de tâtonnement et d'errements. 2° Un progrès considérable dans l'étude de l'osmose fut accompli, lorsque *Pfeffer* reprit l'étude systématique de l'osmose à travers des membranes artificielles que *Traube* avait indiquées; le point essentiel de ces recherches est que la membrane ne laisse passer que l'eau, les deux courants de l'osmose se réduisent ainsi à un seul, celui de l'eau vers la solution et, grâce à cette simplification du problème, *Pfeffer* réussit à mesurer la force qui fait pénétrer l'eau par osmose dans une solution donnée; il donne ainsi le premier des mesures de pression osmotique. C'est à la même période que doivent être rattachées les recherches de *de Vries* et de *Hamburger* sur la plasmolyse des cellules végétales et l'isotonie des globules rouges.

3° La troisième période commence avec *Van't Hoff* qui donne une étude théorique complète de l'osmose et rattache les mesures de pression osmotique aux déterminations d'autres équilibres chimiques et physiques; il apprend ainsi à calculer la valeur de la pression osmotique d'une solution quelconque. Nous allons étudier ces trois périodes en détails.

Déjà au milieu du xviii^e siècle *Nollet* ⁽¹⁾ décrivit une expérience d'osmose consistant à placer dans de l'eau un vase rempli, d'alcool et fermé par une vessie; on remarque, au bout d'un certain temps, que la vessie se bombe, de l'eau pénètre dans le vase et y augmente la pression. *Fischer* ⁽²⁾ et *Parrot* ⁽³⁾ décrivirent, au commencement du xix^e siècle, plusieurs expériences d'osmose, mais ils n'en firent pas une étude systématique. C'est *Dutrochet* qui le premier étudia avec soin les phénomènes de l'osmose et insista sur l'importance de ces phénomènes pour la biologie. Les principales recherches de *Dutrochet* sur l'osmose sont réunies dans son livre paru en 1837 « Mémoires pour servir à l'histoire anatomique et physiologique des végétaux et des animaux, t. I, p. 1-99 de l'endosmose ». *Dutrochet* se servit dans ses expériences d'osmomètres de formes différentes, formés d'un vase large et aplati, fermé d'un côté par une membrane et surmonté d'un tube.

(1) NOLLET. — *Recherches sur les causes du brouillement des liquides. Histoire de l'acad. royale des sciences*, 1748, p. 101.

(2) FISCHER. — *Ueber die Beschaffenheit der thierischen Blase. Gilbert's Ann.* 1822, p. 300.

(3) PARROT. — *Grundriss der theoretischen Physik*, 1811.

Dutrochet démontre l'existence de deux courants osmotiques qu'il appelle endosmose et exosmose ; il étudie quantitativement la vitesse d'ascension de la colonne dans l'osmomètre et montre que cette vitesse d'endosmose « augmente avec la concentration de la solution, qu'elle varie d'un corps à l'autre, qu'elle augmente avec la température, qu'elle dépend de la nature de la membrane et, enfin, qu'une membrane animale qui a subi l'action de l'acide hydrosulfurique demeure moins apte, qu'elle ne l'était auparavant, à produire l'endosmose, dont le courant est dirigé de l'eau vers un liquide dense ».

On peut donc dire que les principaux résultats de l'osmose ont été obtenus déjà par Dutrochet, et que les recherches d'un demi siècle qui a suivi n'ont apporté que des données numériques plus précises, qui démontrent l'exactitude des points principaux établis par Dutrochet.

Au point de vue théorique, on peut dire également que l'on rencontre déjà chez Dutrochet la discussion des théories qui ont été proposées sur l'osmose jusqu'aux travaux de Van't Hoff ; ce sont toujours des théories qui expliquent la production de l'osmose par une action de la membrane ; cette action est considérée ou bien comme étant de nature capillaire, ou bien électrique, ou enfin c'est une sorte d'affinité chimique exercée par la membrane vis-à-vis de l'eau et de la solution. Dans toutes ces théories, qui cherchent à expliquer pourquoi la colonne liquide monte dans l'osmomètre, les auteurs admettent une force exercée par la membrane sur l'eau et la solution ; la force osmotique qui fait pénétrer l'eau dans la solution n'existerait donc pas, si on enlevait la membrane. Tel est le point de vue qui a dominé les recherches de toute cette première période, et ce n'est que l'analyse profonde de Van't Hoff qui a complètement changé la face de ce problème.

49. Recherches sur l'osmose à travers les membranes de précipitation. Etudes de Pfeffer. — En étudiant les conditions de formation des parois cellulaires et les échanges qui se produisent dans les cellules par osmose, *Traube* ⁽¹⁾ a été amené à faire des expériences sur l'osmose à travers des membranes artificielles,

(1) TRAUBE. — *Experimente zur Theorie der Zellenbildung und Endosmose. Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1867, p. 87 et 129.

obtenues par précipitation. Si l'on remplit un tube de 5 millimètres de diamètre d'une solution à 3 % de ferrocyanure de potassium et qu'on le plonge dans une solution d'acétate de cuivre, en ayant soin d'empêcher le ferrocyanure de potassium de s'écouler du tube, on voit se former au contact des deux solutions un précipité brun rougeâtre de ferrocyanure de cuivre colloïdal. Ce précipité colloïdal constitue une membrane qui ferme l'extrémité du tube et sépare ainsi le liquide extérieur de la solution contenue dans le tube. Une pareille membrane est élastique, et on peut facilement étudier sa perméabilité pour différents corps. Dans ce but Traube ajoutait à la solution de ferrocyanure de potassium, contenue dans le tube, le corps étudié, il laissait se former la membrane et, après un temps plus ou moins long (environ une heure), cherchait par analyse chimique, si le liquide extérieur contenait le corps qui se trouvait dans le tube. Il trouva ainsi que la membrane de ferrocyanure de cuivre est bien perméable au chlorure de potassium, mais qu'elle ne laisse pas passer le chlorure de baryum, le sulfate d'ammonium et le nitrate de baryum.

Le même procédé permet d'obtenir d'autres membranes, par exemple en faisant agir de la gélatine β (gélatine rendue non gélifiable par ébullition prolongée) sur une solution de tannin; Traube trouve que la membrane de tannate de gélatine est perméable pour le chlorure d'ammonium, mais qu'elle ne laisse absolument pas passer le ferrocyanure de potassium.

Le procédé de Traube ne permettait ni d'observer la vitesse de l'osmose, ni de mesurer la force osmotique à travers des membranes artificielles, puisque la moindre différence de pression déformait la membrane et pouvait la rompre. Il fallait donc fixer ces membranes sur des supports solides, non déformables, permettant ainsi d'observer des différences de pression considérables. C'est ce que fit *Pfeffer* ⁽¹⁾ en 1877, en faisant déposer ces membranes de Traube sur la surface ou dans l'épaisseur des parois d'un vase poreux, pareil à ceux que l'on emploie pour les piles.

Théoriquement le problème à résoudre était donc très simple. Il suffisait de prendre un vase poreux, faire déposer dans sa paroi une membrane de ferrocyanure de cuivre, adapter à ce vase un

(1) *PFEFFER*. — *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877, p. 236.

manomètre, le remplir avec une solution donnée et plonger dans l'eau; l'eau traverse la membrane, pénètre dans le vase et y augmente la pression, le corps dissous ne traversant pas la membrane, on doit voir le niveau du mercure dans le manomètre monter continuellement et s'arrêter au moment de l'équilibre. Mais, au point de vue pratique, on se heurte à des difficultés très grandes. Il est, en effet, très difficile d'obtenir un repos bien régulier de la membrane de ferrocyanure de cuivre; le plus souvent, il s'établit des différences d'épaisseur et il se produit des arborescences de ferrocyanure de cuivre dues à la présence de fissures dans la membrane; de plus, souvent la membrane formée se rompt, lorsqu'on la soumet à une pression un peu forte.

Pfeffer et après lui beaucoup d'auteurs ont décrit longuement la technique qui doit être suivie pour préparer des vases poreux avec une membrane hémiperméable. Il est nécessaire d'abord de faire le choix du vase poreux, qui doit avoir une certaine consistance, d'une pâte fine et homogène; la grandeur des vases employés par *Pfeffer* était de 46 millimètres de hauteur, 16 millimètres de diamètre, 1^{mm},2 à 2 millimètres d'épaisseur. Puis on le lave avec soin avec de l'eau chaude, des alcalis dilués, de l'acide chlorhydrique à 3 %, de l'eau et on épuise l'air, en faisant le vide. Ensuite on imbibé complètement le vase avec une solution de sulfate de cuivre à 3 %, on le vide, on le laisse un peu dessécher, on verse à l'intérieur une solution de ferrocyanure de potassium à 3 % et on plonge le vase dans la solution de CuSO_4 . Au bout de 36 à 48 heures la membrane de ferrocyanure de cuivre s'est formée sur la paroi interne du vase poreux. On la soumet à des pressions de plus en plus grandes, et on étudie si elle maintient une différence de pression entre une solution intérieure, de sucre par exemple, et l'eau extérieure. Un tel vase est alors prêt à être employé pour un osmomètre.

Il suffit d'adopter un manomètre à mercure, de remplir le vase avec la solution étudiée et de le plonger dans l'eau dont la température est bien fixe.

Un perfectionnement dans la préparation des membranes de ferrocyanure de cuivre a été apporté par *Morse et Horn* (1), il con-

(1) *MORSE et HORN. — Americ. Chem. Journ.* 26, 1903.

siste à former d'abord une membrane de ferrocyanure sur les parois d'un vase poreux, puis, pour terminer la formation de cette membrane, on place à l'intérieur du vase et à l'extérieur deux électrodes en platine, celle qui plonge dans le ferrocyanure de potassium est réunie au pôle négatif, l'autre au pôle positif et on fait passer le courant d'un voltage au moins égal à 100 volts. Ce courant produit un transport par cataphorèse des solutions, et ce transport a lieu surtout aux points de plus faible résistance de la membrane ou bien aux endroits perforés.

De cette façon on arrive même à réparer une membrane qui a été déchirée. La mesure de la résistance électrique permet de suivre la formation de la membrane, lorsque cette dernière est bien formée, la résistance électrique est très grande (plus de 100 000 ohms) et ne varie plus avec le temps.

C'est à l'aide de cette méthode que *Berkeley et Hartley* ⁽¹⁾ ont construit des osmomètres résistant à de très fortes pressions (jusqu'à 120 atmosphères), ces derniers auteurs remplacent le vase à pile par un tube de porcelaine dégourdie et la membrane est déposée sur la face extérieure du tube.

Les méthodes de mesure de la pression osmotique employées par différents auteurs consistent soit à mettre dans l'osmomètre une solution déterminée et attendre que le niveau du mercure dans le manomètre ait atteint une position fixe, soit, au contraire, à établir une certaine différence de pression et chercher la position d'équilibre en observant si l'eau sort ou rentre dans l'osmomètre.

Cette deuxième méthode est plus rapide; elle a été employée par *Tammann* ⁽²⁾ et par *Berkeley et Hartley*.

Résultats obtenus. — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, *Pfeffer* avait trouvé que la pression osmotique d'une solution augmente proportionnellement à la concentration; elle varie d'un corps à l'autre et elle augmente avec la température. Ainsi, par exemple, *Pfeffer* trouve les pressions osmotiques

(1) *BERKELEY et HARTLEY.* — *A method of measuring directly high osmotic pressures. Proc. of the Royal Soc.* Juin 1904, p. 436.

(2) *TAMMANN.* — *Zur Messung osmotischer Drucke. Zeit. f. phys. Chem.* 9, 1892, p. 97-108.

suivantes exprimées en centimètres de mercure :

Saccharose	1	°/0	53 ^{cm} , 2
»	2	»	101, 6
»	4	»	208, 2
»	6	»	307, 5
Gomme arabique	1	»	7, 2
»	6	»	26, 3
»	18	»	119, 7
Salpêtre	0,80	°/0	130, 4
»	1,43	»	218, 5
»	3,3	»	436, 8
Dextrine	1	»	16, 6
Sulfate de K	1	»	191, 9

De même pour l'action de la température, il trouve les nombres que voici :

Pour le saccharose à	1	°/0	à 15°,9	52 ^{cm} , 1		
»	»	»	à 36°	56, 7		
» la gomme à	14	»	à 13°,3	69, 9		
»	»	à	»	à 36°,7	72, 4	
» le tartrate de Na à	1	»	à 13°,3	147, 6		
»	»	»	à	»	à 36°,6	156, 4

Les valeurs de la pression osmotique sont, on le voit, très élevées. Pour des solutions plus concentrées on trouve des pressions très grandes ; voici quelques résultats de Berkeley et Hartley :

Saccharose	12	grammes	°/0	c. c.	9,5	atmosphères
»	18	»	»	»	14,4	»
»	24	»	»	»	21,3	»
»	36	»	»	»	37,0	»
»	42	»	»	»	43,0	»

Ces mesures de la pression osmotique supposent que la membrane de ferrocyanure de cuivre est bien imperméable au corps dissous. Pfeffer avait montré que pour le saccharose, la dextrine et la gomme, l'imperméabilité est bien complète ; au contraire, pour le sulfate et l'azotate de potassium, il existe une certaine perméabilité des membranes de ferrocyanure ; cette perméabilité présente un grand intérêt, au point de vue théorique ; elle a été étudiée par *Tammann*⁽¹⁾,

(1) TAMMANN. — *Ueber die Permeabilität der Niederschlagsmembranen*. *Zeit. f. phys. Chem.* 10, 1892, p. 255-264.

Van't Hoff ⁽¹⁾, *Meerburg* ⁽²⁾ et surtout par *Walden* ⁽³⁾; une théorie de cette perméabilité avait été donnée par *Ostwald* ⁽⁴⁾.

Le résultat général de toutes ces études expérimentales est qu'un grand nombre de corps passent à travers la membrane de ferrocyanure de cuivre et aussi à travers d'autres membranes de précipitations analogues, fournies par les ferrocyanures et les cobaltocyanures de Ni, Co, Cu, Zn et Cd. Ainsi, nous voyons, que les alcalis traversent ces membranes, de même un grand nombre d'acides et de composés des halogènes avec les métaux Li, Na, K, Tl, NH₄. Au contraire, les combinaisons des halogènes avec les métaux Be, Mg, Cu, Sr, Ba, ne passent pas à travers ces membranes. La discussion des corps qui passent et de ceux pour lesquels la membrane est imperméable ne peut pas être faite ici, puisqu'elle se rapporte directement à l'étude des propriétés des solutions colloïdales, elle sera donc faite dans le chapitre sur les colloïdes.

50. Mesures de la pression osmotique par les méthodes physiologiques. Recherches de de Vries et de Hamburger. — Lorsqu'on plonge des cellules végétales dans une solution saline assez concentrée, on observe que le protoplasme perd de l'eau et se rétracte à l'intérieur de la membrane cellulosique; au contraire, en plongeant ces mêmes cellules dans de l'eau, le protoplasme se gonfle et il se forme des vacuoles volumineuses. Ces changements observés en 1854 par *Pringsheim* ⁽⁵⁾ ont été désignés par cet auteur sous le nom de *plasmolyse*. En 1855 *Nägeli* ⁽⁶⁾ donna une première analyse de ce phénomène et il conclut que la membrane protoplasmique laisse passer de l'eau, mais est imperméable aux

⁽¹⁾ VAN'T HOFF. — *Zur Theorie der Lösungen. Zeit. f. phys. Chem.*, 9, 1892, p. 477-486.

⁽²⁾ MEERBURG. — *Zur Abhandlung Tammann's. Zeit. f. phys. Chem.*, 11, 1893, p. 446-448.

⁽³⁾ WALDEN. — *Ueber Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen. Zeit. f. phys. Chem.*, 10, 1892, p. 699-732.

⁽⁴⁾ OSTWALD. — *Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände. Zeit. f. phys. Chem.*, 6, 1890, p. 71-82.

⁽⁵⁾ PRINGSHEIM. — *Untersuchungen über den Bau und die Bildung der Pflanzenzellen. Leipzig 1854.*

⁽⁶⁾ NÄGELI. — *Primordialschlauch und Diosmose. Pflanzenphysiologische Untersuch.* 1855. Heft I.

sels, tandis que la membrane cellulosique laisse librement passer les deux. Ces faits ont servi de point de départ aux recherches de *de Vries* (1).

Les cellules végétales employées par *de Vries* sont celles des feuilles de *Tradescantia discolor*, *Curcuma rubricaulis* et *Begonia manicata* ; on fait des coupes tangentielles fines, dont chacune comprend plusieurs centaines de cellules. On observe au microscope avec le grossissement 100. Les coupes faites sur la même feuille sont plongées pendant 3 à 5 heures dans une série de solutions différentes. On observe ensuite au microscope en notant celles qui présentent des vacuoles et celles qui ont le protoplasma rétracté.

On détermine ainsi les concentrations des solutions qui sont en équilibre osmotique avec le liquide interne des cellules végétales. En répétant l'expérience avec un grand nombre de solutions différentes, on obtient les concentrations « isoosmotiques » ou « isotoniques » de ces solutions. Cette méthode ne peut être appliquée qu'aux solutions aqueuses qui ne tuent pas les cellules et dont la concentration est comprise en moyenne entre $\frac{1}{2}$ et 5 ‰, ayant une pression osmotique égale environ à 4-6 atmosphères.

La précision des mesures n'est pas très grande, ainsi, pour KNO_3 , elle ne dépasse pas $\frac{1}{15}$, c'est-à-dire 7 ‰, pour le saccharose elle est environ égale à 10 ‰, etc.

En exprimant les solutions isotoniques en concentrations moléculaires *de Vries* constata que pour toute une série de corps on obtenait la même concentration, tels sont le saccharose, le sucre interverti, la glycérine, les acides malique, tartrique et citrique, le sulfate et le malate de magnésium, etc. ; pour les autres corps on trouvait des concentrations différentes, qui sont égales aux premières divisées par un certain « coefficient isotonique », dont la valeur est égale soit à $\frac{3}{2}$, soit à 2, ou à $\frac{5}{3}$.

Les coefficients isotoniques représentent donc les rapports des

(1) DE VRIES. — Académie d'Amsterdam, 1882 ; *Eine Methode zur Analyse der Turgokraft*. *Pringsheim's Jahrbücher für wiss. Botanik*. 14, 1884, p. 427.

— *Osmotische Versuche mit lebenden Membranen*. *Zeit. f. phys. Chem.*, 2, 1888, p. 415-432.

— *Isotonische Koeffizienten einiger Salze*. *Zeit. f. ph. Ch.* 3, 1889, 103-109.

— *Ueber die Permeabilität der Protoplaste für Harnstoff*. *Bot. Zeit.* 1889.

concentrations moléculaires des solutions ayant la même pression osmotique.

Le coefficient isotonique est égal à $\frac{3}{2}$ pour les sels des métaux alcalins et d'acides monobasiques, par exemple KCl, NaCl, KNO_3 , NH_4Cl , KJ, NaJ, KBr, KCH_3CO_2 etc. Il est égal à 2 pour les sels des métaux alcalins et d'acides bibasiques : $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, etc. et pour les sels de métaux alcalinoterreux et d'acides monobasiques : CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , etc. Il est enfin égal à $\frac{5}{2}$ pour les sels de métaux alcalins et d'acides tribasiques par exemple le citrate de potassium $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

D'après ces résultats il est facile de calculer la pression osmotique d'une solution donnée ou inversement la concentration d'une solution isotonique à une solution donnée. Exemple : chercher la concentration d'une solution de NaCl isotonique à une solution de saccharose à 7 ‰. Le poids moléculaire du saccharose est égal à 342, la concentration moléculaire de la solution précédente est égal à $\frac{70}{342} = 0,205$ normale; le coefficient isotonique de NaCl étant égale à $\frac{3}{2}$, la concentration isotonique de NaCl sera égale à $0,205 \cdot \frac{2}{3} = 0,137$ normale; elle contiendra donc par litre $58,5 \cdot 0,137 = 8,01$ grammes de NaCl.

Ces résultats de *De Vries* conduisent donc à cette loi générale de l'osmose : les solutions isomoléculaires d'un grand nombre de corps possèdent la même pression osmotique. L'exactitude de cette

Corps	Formules	Poids moléculaires	Concentrations isotoniques	
			trouvées	calculées
Saccharose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342	6 gr. ‰	—
Mannite	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_6$	182	3,5 »	3,19
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	3,3 »	3,15
Arabinose	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	150	2,7 »	2,63
Erythrite	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	122	2,3 »	2,14
Asparagine	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	132	2,5 »	2,32
Glycocolle	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75	1,3 »	1,32

loi a été prouvée un grand nombre de fois par beaucoup d'auteurs différents; les concordances entre les résultats des calculs et les données expérimentales sont, en général, très bonnes. C'est ainsi, par exemple, que *Overton* (1) en expérimentant avec le *Spirogyra* trouve les concentrations suivantes pour les solutions isotoniques : (Voir le tableau de la page 142).

Les mêmes résultats sur les coefficients isotoniques des solutions ont été obtenus par *Hamburger* (2) qui s'est servi comme indicateur de globules rouges. Lorsqu'on les met dans des solutions de concentrations différentes on voit, ainsi que l'a décrit *Donders*, que dans des solutions diluées ils perdent leur matière colorante, au contraire, ils restent intacts dans les solutions concentrées, il existe donc une certaine concentration limite qui laisse intacts les globules rouges. Les concentrations limites des différentes solutions sont isotoniques entre elles.

La concordance entre les déterminations de *de Vries* par la méthode plasmolytique et la méthode des globules rouges de *Hamburger* est très bonne; voici, comme exemples, les concentrations isotoniques de différentes solutions trouvées par ces deux méthodes :

Corps	Concentrations déterminées par Hamburger	Mesures de de Vries
KNO ₃	1 gr. 0/0	1 gr. 0/0
NaCl.	0,58 »	0,585 »
K ₂ SO ₄	1,11 »	1,305 »
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	5,96 »	5,13 »
KCH ₃ CO ₂	1,03 »	0,98 »
MgSO ₄ + 7 H ₂ O.	3,39 »	3,69 »
CaCl ₂	0,823 »	0,832 »
KJ	1,64 »	1,66 »
KBr.	1,17 »	1,19 »

Il est évident que d'autres cellules animales ou végétales peuvent servir d'indicateur et que pour des solutions qui n'agissent que par osmose on pourra déterminer les concentrations isotoniques.

(1) OVERTON. — *Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich*, 40, 1895.

(2) HAMBURGER. — Académie d'Amsterdam, 1883; *Virchow's Archiv*, 140,

ques C'est ainsi que l'on peut se servir de bactéries (*Wladimiroff*), de spermatozoïdes (*Galeotti*), de paramécies, d'amibes (*Mouton*) etc. Toutes ces mesures physiologiques permettent donc d'obtenir les concentrations isotoniques, mais elles ne donnent pas de mesure de la valeur absolue de la pression osmotique, cette dernière peut être obtenue, ou bien par des mesures directes, pareilles à celles de Pfeffer, ou bien par des calculs, ainsi que l'a montré *Van't Hoff*.

51. Recherches théoriques sur la pression osmotique.

Loi de Van't Hoff. — L'étude de la pression osmotique a été éclaircie par *Van't Hoff* ⁽¹⁾ qui en a donné une théorie complète, permettant de calculer d'avance la pression osmotique de toute solution donnée. L'idée fondamentale sur laquelle repose cette étude est l'assimilation des solutions aux gaz. Un corps dissous possède toute une série de propriétés identiques à celles d'un corps gazeux : tous les deux occupent tout l'espace qui leur est fourni, ils se répartissent dans cet espace d'une façon homogène ; lorsqu'on veut diminuer cet espace en comprimant le gaz, ou dans le cas d'une solution, en enlevant le solvant seul par évaporation, par solidification ou par filtration sous pression à travers une membrane hémiperméable, on doit dépenser une certaine quantité d'énergie, dont la grandeur dépend du degré de compression du gaz ou de concentration que l'on fait subir à la solution. Ce parallélisme est plus profond, il y a, comme l'a montré *Van't Hoff*, identité entre les gaz et les solutions ; il suffit, en effet, de faire correspondre la pression osmotique d'une solution à la pression d'un gaz. On obtient alors les quatre lois suivantes :

1° *Loi de Boyle-Mariotte* : Pour une même masse de corps dissous la pression osmotique est inversement proportionnelle au volume de la solution ; c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la concentration de la solution.

Si v est le volume de la solution et m la concentration, on a

1895. L'ensemble des résultats sur l'isotonie des globules rouges obtenus par *Hamburger* et ses élèves et par beaucoup d'autres auteurs se trouve résumé dans le livre de *Hamburger* : *Osmotischer Druck und Ionenlehre*, t. I, 1902.

(1) *VAN'T HOFF*. — *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*. Acad. des Sciences de Stockholm, 1885. *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen*. Zeit. f. phys. Chem. I, 1887, p. 481-508.

$m = \frac{1}{v}$, et la loi précédente a pour expression

$$\pi \cdot v = A, \quad \text{ou} \quad \pi = Am,$$

A étant une certaine constante.

2^o *Loi de Gay-Lussac* : La pression osmotique d'une solution varie proportionnellement à la température absolue.

On a donc $\pi \cdot v = a \cdot T$, ou bien $\pi = aTm$, a étant une certaine constante.

3^o *Loi d'Avogadro* : Les solutions de différents corps contenant le même nombre de grammes-molécules par unité de volume ont la même pression osmotique.

Par conséquent la constante a de la formule précédente est la même pour ces différents corps.

A ces trois lois Van't Hoff a ajouté une quatrième loi qui relie la grandeur de la pression osmotique d'une solution à la pression d'un gaz.

4^o *Loi de Van't Hoff* : La pression osmotique d'une solution contenant m molécules-grammes d'un corps par litre est égale à la pression d'un gaz, dont le même nombre de molécules-grammes se trouvent dans un litre.

Cette loi signifie d'abord que la constante a de la pression osmotique est égale à la constante des gaz R donnée par la relation $P \cdot V = RT$, et de plus que la pression osmotique d'une solution est indépendante du solvant, à condition que le corps se trouve dans tous les solvants au même état moléculaire.

La formule définitive qui relie la pression osmotique d'une solution à sa concentration est donc

$$\pi v = RT \quad \text{ou encore} \quad \pi = R \cdot T \cdot m.$$

Cette formule permet donc de calculer la pression osmotique d'une solution quelconque, et on doit suivre exactement la même marche, comme s'il s'agissait du calcul de la pression d'un gaz.

Donnons un exemple : proposons-nous de calculer la pression osmotique d'une solution de saccharose à 1 gr. pour 100 centimètres cubes à la température de 14°. Le poids moléculaire de saccharose étant égal à 342, la concentration de la solution à 1 pour 100 centimètres cubes exprimée en mol. par litre est $m = \frac{10}{342}$; la température absolue est égale à $T = 273 + 14 = 287$; la constante R

est égale à 84 800, lorsque l'on exprime le volume v en centimètres cubes m en mol. par centimètre cube et la pression en grammes par centimètre carré (v. p. 22). On a donc d'après cela pour la valeur de π exprimée en grammes par centimètre carré $\pi = 84\ 800.287$.

$\frac{10}{342\ 000} = 709$ grammes. Pour exprimer cette pression en atmosphères il suffit de diviser le nombre précédent par 1 033,3, on obtient alors $\pi = 0,686$ atmosphère. La mesure directe, faite par Pfeffer, a donné 0,671 atmosphère. La concordance est très bonne.

En calculant ainsi les valeurs de la pression osmotique pour une solution de saccharose à différentes températures et pour des solutions de différentes concentrations à la même température, Van't Hoff a obtenu des valeurs qui sont très voisines de celles qui avaient été indiquées par Pfeffer. Voici cette comparaison entre le calcul théorique et les expériences.

Températures	Pressions osmotiques calculées	Pressions osmotiques mesurées
6°,8	0,665 atmosphères	0,664 atmosphères
13°,7	0,681 »	0,691 »
14°,2	0,682 »	0,671 »
15°,5	0,686 »	0,684 »
22°	0,701 »	0,721 »
33°	0,725 »	0,716 »
36°	0,733 »	0,746 »
Concentrations	Pressions calculées	Pressions mesurées
1 ‰	0,665 atmosphères	0,664 atmosphères
2 ‰	1,336 »	1,336 »
2,74 ‰	1,639 »	1,997 »
4 ‰	2,742 »	2,739 »
6 ‰	4,050 »	4,046 »

Van't Hoff a montré que cette extension des lois des gaz aux solutions peut être déduite théoriquement, lorsque l'on suppose que la loi de solubilité des gaz de *Henry* est applicable. En effet, si la solubilité d'un gaz est proportionnelle à la pression exercée par ce gaz sur le solvant, le système suivant formé d'un gaz, de la solu-

tion et de l'eau, séparée de cette dernière par une membrane hémiperméable, est en équilibre. Un cylindre AB contient un gaz, par exemple de l'oxygène, et une solution de ce gaz dans l'eau, cette solution a une concentration égale à m laquelle est, d'après la loi d'Henry, proportionnelle à la pression P du gaz. Si la base de ce cylindre est formée par une membrane hémiperméable ne laissant passer que de l'eau, et si on plonge ce cylindre dans l'eau contenue dans un vase D, la pression P exercée par la solution sur la membrane hémiperméable sera égale à la pression osmotique π de la solution, par conséquent le système précédent restera en équilibre. En effet, s'il n'en était pas ainsi, si par exemple P était plus grand que π , on pourrait facilement imaginer une machine dans laquelle on ferait alternativement fonctionner deux pistons. Dans un premier cylindre on ferait augmenter la concentration m d'une solution d'oxygène par un piston hémiperméable, sur lequel on agirait avec une force légèrement supérieure à la pression osmotique π ; dans un deuxième cylindre cette solution, ainsi concentrée, dégagerait une partie de son oxygène dissous et soulèverait ainsi un piston exerçant une pression P sur la solution. On ramènerait ainsi la solution à sa concentration primitive m ; dans ce cycle

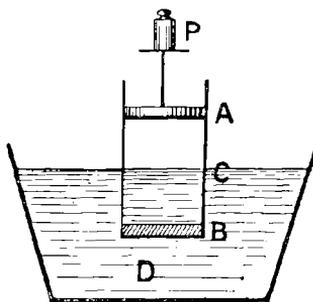


Fig. 12.

la quantité de travail dépensée pour augmenter la concentration de la solution serait inférieure à la quantité de travail obtenue par soulèvement du deuxième piston P , il y aurait donc gain de travail, ce qui est en contradiction avec la thermodynamique, donc P ne peut pas être supérieur à π . On verrait de même que P ne peut pas être inférieur à π , il suffirait de décrire le cycle en sens inverse pour obtenir un gain de travail. Il en résulte donc que P doit être égal à π ; tout cela bien entendu, lorsque l'on suppose que la concentration de la solution est proportionnelle à la pression P .

52. Exceptions à la loi de Van't Hoff. — Toutes les solutions ne suivent pas la loi de Van't Hoff $\pi v = RT$; il existe, en effet, un

grand nombre de corps qui donnent des solutions ayant une pression osmotique supérieure à la valeur théorique. Pour ces solutions on est donc obligé d'introduire un coefficient i , supérieur à l'unité, de sorte que la loi de Van't Hoff devient $\pi v = iRT$.

En étudiant de près quels sont les corps qui font exception, *Arrhenius* et *Van't Hoff* montrèrent que ce sont les électrolytes. On peut donc énoncer cette loi générale que *la pression osmotique d'une solution quelconque est donnée par la relation*

$$\pi v = iRT.$$

Le facteur i est égal à l'unité pour tous les non électrolytes et il est supérieur à l'unité pour les électrolytes.

Cet énoncé doit être rapproché des résultats des expériences de de Vries, en effet, le facteur i de la formule précédente doit être égal aux coefficients isotoniques indiqués plus haut.

Ainsi, par exemple, pour le chlorure de potassium i devrait être égal à $\frac{3}{2}$, de même pour l'azotate de potassium et, en général, pour les sels de formule $R'M'$ (les indices indiquant les valeurs). Pour le sulfate de potassium et d'une manière générale pour les sels de formule R''_2M' ou $2R'M''$ le coefficient isotonique et par conséquent i est égal à 2; enfin pour les sels de formule $R'''3M'$ il est égal à $\frac{5}{2}$. Tel devrait être le résultat d'après les recherches de de Vries.

Mais déjà de Vries a montré que les valeurs précédentes des coefficients isotoniques n'étaient que des valeurs moyennes approchées; en réalité on trouve des nombres un peu différents; par exemple pour KCl $\frac{3,18}{2}$, pour K_2SO_4 2,07, pour $K_3C_6H_5O_7$ $\frac{5,32}{2}$, etc.

Ces valeurs des coefficients isotoniques sont données par de Vries comme des constantes pour chaque corps, mais les recherches ultérieures ont montré qu'il n'en est pas ainsi; en effet, la valeur de i varie pour le même corps avec la concentration, elle augmente, lorsque la concentration diminue. Les valeurs moyennes indiquées par de Vries ne sont donc valables que pour une certaine concentration moyenne égale environ à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{5}$ normale.

Deux questions principales se posent donc ; l'une pratique, l'autre théorique. Au point de vue pratique, on se demande, comment on doit déterminer les valeurs du coefficient i pour chaque corps à la concentration donnée. Au point de vue théorique, on doit examiner quelle est la signification de ce facteur i et pourquoi les électrolytes font exception à la loi de Van't Hoff.

Déjà dans le premier chapitre nous avons indiqué qu'entre les mesures de pression osmotique et celles de tonométrie et de cryoscopie existe une relation constante, de sorte que par un calcul très simple, connaissant la valeur de l'abaissement de la tension de vapeur, ou de l'élévation du point d'ébullition, ou de l'abaissement du point de congélation d'une solution, on peut obtenir la valeur de la pression osmotique de cette solution, prise à la même température, et, par conséquent, déduire la grandeur de i . Nous donnerons dans le chapitre suivant, relatif à la cryoscopie, beaucoup d'exemples de mesures et de calculs de ce genre, on verra alors très nettement que la valeur de i varie pour chaque corps avec la concentration.

L'étude théorique de la signification du coefficient i a été faite par Arrhenius (1) ; il rappelle que lorsqu'un gaz présente une divergence à la loi d'Avogadro, on conclut qu'il est dissocié ; la même hypothèse peut être appliquée aux solutions. Etant donné que les corps qui font exception à la loi de Van't Hoff sont les électrolytes, Arrhenius a fait l'hypothèse que c'est par suite de la dissociation électrolytique de ces corps qu'ils s'écartent de la loi $\pi v = RT$; il admet donc en conséquence que *les ions exercent les mêmes effets osmotiques que les molécules*, c'est la sixième hypothèse de la théorie des ions (voir chapitre III). Cette hypothèse permet de rattacher les valeurs de la pression osmotique aux déterminations des degrés de dissociation des électrolytes ; en effet, une solution contenant par litre m molécules grammes d'un électrolyte qui est dissocié en ions dans la proportion α contiendra en réalité $m\alpha$ anions, $m\alpha$ cations, et $m - m\alpha$ molécules non dissociées ; donc, au point de vue osmotique, cette solution est équivalente à une autre contenant $m - m\alpha + m\alpha + m\alpha$, c'est-à-dire $m + m\alpha$ molécules par litre. Il en résulte donc que la pression osmotique π

(1) ARRHENIUS. — *Ueber die Dissociation der in Wasser gelöster Stoffe. Zeit. f. phys. Chem.*, I, 1887, p. 631-648.

est égale à

$$\pi = RT(m + mz) = RTm(1 + z)$$

le facteur i est donc égal à $1 + z$.

Le calcul précédent suppose que l'électrolyte a pour formule $R'M'$ ou $R''M''$, si l'acide est bibasique ou le métal bivalent une molécule de l'électrolyte en se dissociant donnera 2 anions et 1 cation (ou inversement 1 anion et 2 cations), donc la solution contiendra $2mz$ anions, mz cations et $m - mz$ molécules non dissociées, en tout $m + 2mz$ molécules + ions ; donc i sera égal à $1 + 2z$. Ce sera, par exemple, le cas du sulfate de potassium ou du nitrate de magnésium.

Enfin si la formule de l'électrolyte est $R'''3M'$ (par exemple citrate tripotassique) il est évident que i sera égal à $1 + 3z$.

D'une façon générale, si une molécule en se dissociant donne lieu à n ions, la valeur de i sera $i = 1 + (n - 1)z$.

Donnons quelques exemples numériques : proposons-nous de calculer la valeur de la pression osmotique des solutions de NaCl, K_2SO_4 et $BaCl_2$ aux concentrations de $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{100}$ normales ; à la température de 18° . Nous trouvons dans les tables comme valeurs des conductivités moléculaires de ces différentes solutions (voir tables de Kohlrausch et Holborn, p. 159) les nombres suivants :

Concentrations	NaCl	K_2SO_4	$BaCl_2$
$\frac{1}{5}$ normale	88,2	88,9	86,7
$\frac{1}{100}$ »	102,8	117,4	107,7
$\frac{1}{\infty}$ »	110,3	135,0	123,2

Les proportions dissociées z s'obtiennent en divisant les conductivités moléculaires des deux premières lignes par les conductivités moléculaires limites (troisième ligne). Voici le résultat des calculs et les valeurs de i qui en résultent : (Voir le tableau de la page 151).

Pour obtenir les valeurs des pressions osmotiques, il suffit de substituer dans la formule $\pi = iRTm$, i par les valeurs précédentes,

R par $84\ 800$, T par $273 + 18 = 291$ et m par $\frac{1}{5\ 000}$ ou $\frac{1}{100\ 000}$

Concentrations	NaCl		K ₂ SO ₄		BaCl ₂	
	α	$i = 1 + \alpha$	α	$i = 1 + 2\alpha$	α	$i = 1 + 2\alpha$
$\frac{1}{5}$ normale	0,80	1,80	0,66	2,32	0,70	2,40
$\frac{1}{100}$ »	0,93	1,93	0,87	2,74	0,88	2,76

(nombres de molécules grammes par centimètre cube) la valeur de π est alors exprimée en grammes par centimètre carré et en divisant par 1033,3 on obtient π en atmosphères. Voici les résultats des calculs :

Concentrations	NaCl	K ₂ SO ₄	BaCl ₂
$\frac{1}{5}$ normale	8,56 atm.	11,04 atm.	11,41 atm.
$\frac{1}{100}$ »	0,459 »	0,652 »	0,657 »

On voit bien par ces exemples que les valeurs de i varient avec la concentration.

Il résulte donc de ce qui précède que la mesure de la pression osmotique d'une solution permet de calculer le degré de dissociation électrolytique du corps dissous. La comparaison entre les expériences d'osmose et les déterminations de conductivité électrique a donné des résultats assez satisfaisants. Voici, comme exemple, les résultats obtenus d'après les mesures isotoniques de *de Vries* et la détermination de conductivité électrique. Les nombres du tableau suivant indiquent les sommes des nombres de molécules et ions rapportés à 100 dans le cas où la dissociation est nulle. (Voir le tableau de la page 152).

Les quelques écarts du tableau précédent sont dûs soit au manque

de précision des déterminations des coefficients isotoniques par la méthode de la plasmolyse, soit à la perméabilité de la membrane protoplasmique à quelques uns des sels précédents.

Corps	Concentrations en équivalents	Somme des molécules et des ions d'après	
		la pression osmotique	la conductivité électrique
Glycérine	—	100	100
Glucose	—	106	100
Saccharose	—	101	100
$C_4H_6O_5$	—	111	107
$C_3H_6O_5$	—	113	111
$MgSO_4$	0,4	110	135
KNO_3	0,13	169	180
$NaNO_3$	0,13	169	173
KCl	0,2	169	184
$NaCl$	0,16	171	182
NH_4Cl	0,13	169	185
$KC_2H_3O_2$	0,13	169	181
$K_2C_2O_4$	—	221	232
K_2SO_4	0,2	219	234
$MgCl_2$	0,18	243	246
$CaCl_2$	0,18	243	246

53. Discussion de la signification de la pression osmotique. — Nous avons vu au commencement de ce chapitre comment l'idée de la pression osmotique d'une solution peut se rattacher directement à la pression d'un gaz. Un mélange de a molécules grammes d'acide carbonique et de b molécules grammes d'oxygène par litre, compris dans un vase clos, exerce sur les parois de ce vase une pression égale à la somme des deux pressions partielles, celle de l'oxygène et celle de l'acide carbonique. Si on fait communiquer par l'intermédiaire d'une membrane ce vase avec un deuxième, contenant seulement de l'acide carbonique à la concentration de $a + b$ molécules grammes par litre, dans lequel, par conséquent, la pression exercée sur les parois sera la même, si de plus la membrane est perméable à l'un des deux gaz, le système ne sera pas en équilibre, le gaz pour lequel la membrane est perméable diffusera et se répartira de la même manière dans les deux vases. Si, par exemple.

la membrane est perméable pour CO_2 l'équilibre ne s'établira que lorsque la pression de CO_2 sera la même des deux côtés de la membrane ; la pression totale sera donc plus grande dans le vase contenant l'oxygène, et l'excès sera égal à la pression partielle de l'oxygène.

Considérons le cas des solutions, il y a des points communs avec le cas des gaz, mais il y a aussi des différences essentielles. Une solution contenant par litre a molécules d'un corps et b molécules d'eau n'exerce pas sur les parois du vase une pression comparable à celle des gaz ; on admet l'existence d'une certaine force de cohésion très grande qui établit une liaison entre les molécules du liquide et s'oppose à l'expansion de ces molécules. Si, au contraire, la solution est mise en rapport direct avec l'eau, la force de cohésion n'empêchera pas les déplacements moléculaires entre l'eau et la solution, il y aura des courants de diffusion aboutissant à une répartition homogène de l'eau et du corps dissous dans tout le système ; les forces qui interviennent pour produire cette répartition sont ici les mêmes que dans le cas des gaz. Donc, si l'on sépare l'eau de la solution par une membrane hémiperméable, ne laissant passer que l'eau, l'équilibre n'aura lieu que si la pression partielle de l'eau sera la même des deux côtés de la membrane, il y aura donc excès de pression du côté de la solution, et cet excès sera proportionnel au nombre de molécules du corps dissous. Il résulte de ces considérations que les effets de la pression osmotique d'une solution ne pourront se manifester que lorsque cette solution est mise en rapport avec l'eau ou avec une autre solution. La pression osmotique dépendra de la concentration de la solution, elle sera indépendante de la nature de la membrane et, par analogie avec les gaz, on pourra admettre qu'elle sera encore la même, lorsqu'il n'y aura pas de membrane du tout, séparant la solution de l'eau. Nous aurons donc dans la valeur de la pression osmotique une mesure de la force qui fait diffuser les corps de la solution vers l'eau et l'eau vers la solution.

Ces données acquises nous pouvons passer à l'étude de la diffusion.

CHAPITRE VII

DIFFUSION DES SOLUTIONS

54. Coefficient de diffusion. Loi de Fick. — 1. Si l'on met dans un vase cylindrique une solution d'un corps quelconque, contenant m molécules grammes par litre, et si l'on verse lentement au-dessus une autre solution du même corps, de concentration m_1 , il s'établit entre les deux solutions un échange de substances : le corps dissous diffuse de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée. Nous avons montré dans le chapitre précédent que la « force de diffusion » qui produit ces mouvements est mesurée par la différence des pressions osmotiques des deux solutions, elle est donc égale dans le cas présent à $\pi - \pi_1 = RT(m - m_1)$. C'est cette force qui, appliquée aux molécules du corps dissous, les transporte avec une certaine vitesse de l'endroit de concentration m vers celui de concentration m_1 .

Les problèmes qui doivent être étudiés sont les suivants : on doit d'abord chercher la loi de la vitesse de diffusion, ensuite étudier l'influence de la nature des corps, la diffusion des mélanges, l'influence de la concentration et de la température.

2. La loi générale de la diffusion a été entrevue par Berthollet et formulée d'une façon précise par *Fick* ⁽¹⁾. Considérons une section du vase cylindrique située à la hauteur x , soit m la concentration de la solution à cet endroit, soit $m - dm$ la concentration au niveau $x + dx$ et s la grandeur de la surface de section du vase ; Fick admet que la diffusion se produit suivant la même loi que la propagation de la chaleur, par conséquent la quantité de corps dy

(1) FICK. — *Ueber Diffusion*. *Poggend. Annal.* 49, 1855. p. 59.

qui traversera la tranche d'épaisseur dx pendant un intervalle de temps dt est égale à l'expression suivante :

$$dq = D. s. \frac{dm}{dx}. dt.$$

La vitesse de diffusion est donc proportionnelle à la chute de concentration et à la grandeur de la surface de séparation. La constante de proportionnalité D est appelée par définition le *coefficient de diffusion* ; il représente la quantité de substance qui passe par diffusion pendant une seconde à travers une surface de 1 centimètre carré de section pour une chute de concentration égale à 1.

La loi de Fick peut se déduire directement de la connaissance de la grandeur de la force de diffusion. En effet, si l'on considère une tranche d'épaisseur dx et de surface s , le nombre de grammes-molécules du corps qui se trouvent dans cette tranche est égal à $m. s. dx$; la force qui produit la diffusion est égale par centimètre carré à la différence de pression osmotique $d\pi = RTdm$; donc pour la surface s cette force est égale à $s. d\pi = s. RT. dm$. Par conséquent pour une gramme-molécule de la tranche considérée la force est égale à

$$\frac{s. d\pi}{m. s. dx} = \frac{d\pi}{m. dx} = \frac{RT dm}{m. dx}.$$

Soit F la force qui devrait être appliquée à une gramme-molécule du corps dissous pour le déplacer à travers la solution avec une vitesse de un centimètre par seconde ; pendant le temps dt cette force déplacerait avec la même vitesse une quantité de corps égale à dt mol.

Une force égale à $s d\pi$ déplacera donc de 1 centimètre pendant le temps dt une quantité de substance égale à $\frac{s. d\pi. dt}{F}$; elle déplacera donc pendant ce temps sur la longueur dx la quantité de corps égale à

$$dq = \frac{s. d\pi. dt}{F. dx}.$$

En remplaçant $d\pi$ par sa valeur nous obtenons

$$dq = \frac{s. RT. dm. dt}{F. dx}.$$

On voit que c'est une formule identique à celle de Fick ; seule-

ment le coefficient de diffusion acquiert une signification plus précise, il est, en effet, égal à $D = \frac{R \cdot T}{F}$, où F est la force nécessaire pour déplacer un mol. du corps dissous avec la vitesse de 1 centimètre par seconde. Cette force ne peut pas être mesurée directement dans le cas des non-électrolytes, mais on peut la calculer en partant des mesures de diffusion. Voici quelques exemples :

L'expression précédente montre que la force F est égale à

$$F = \frac{RT}{D}.$$

Si l'on veut obtenir la valeur de cette force en kilogrammes, on devra prendre $R = 84,8$ et exprimer le coefficient de diffusion en cm^2 seconde.

Ainsi, d'après Scheffer pour la mannite le coefficient de diffusion rapporté au jour est égal à la température de 10° à 0,38 ; donc rapporté à la seconde comme unité on obtient

$$D = \frac{0,38}{60 \times 60 \times 24} = \frac{0,38}{86\,400} = 0,44 \cdot 10^{-5}$$

donc $D = 0,44 \cdot 10^{-5}$; par conséquent la force F est égale à

$$F = \frac{84,8 \cdot (273 + 10)}{0,44 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \times 10^9 \text{ kilogrammes.}$$

De même pour l'urée le coefficient de diffusion étant égal à $D = 0,94 \times 10^{-5}$ à $7^\circ,5$, on trouve $F = 2,5 \times 10^9$ kilogrammes. Pour l'acide acétique on trouve $F = 2,7 \times 10^9$ kilogrammes, etc.

C'est cette force énorme qui devrait être appliquée aux molécules d'un corps dissous pour déplacer un mol. de ce corps à travers la solution avec une vitesse de 1 centimètre par seconde. Cette force mesure donc la résistance qu'offre le solvant au transport des molécules du corps dissous.

Dans le cas des non-électrolytes nous ne possédons aucun moyen, nous permettant de mesurer cette force, puisque nous n'avons pas de moyen, autre que la diffusion, qui nous permette de déplacer un corps dissous dans la solution ; mais dans le cas des électrolytes une mesure de la même force peut être obtenue par un procédé tout différent, en effet, nous pouvons produire un déplacement des ions en faisant traverser la solution par un courant électrique. Les

recherches de Hittorf et de Kohlrausch nous ont appris comment on peut mesurer la vitesse absolue du transport des ions (v. chap. III), nous pourrions donc rattacher ces mesures de celles de la vitesse de diffusion et obtenir ainsi un contrôle du calcul précédent. C'est cette étude qui a été faite par *Nernst* (1).

3. Nous avons vu (chap. III), en étudiant les vitesses de transport des ions, que si une solution d'un électrolyte quelconque se trouve entre deux électrodes, distantes de 1 centimètre l'une de l'autre, entre lesquelles existe une différence de potentiel égale à un volt, la vitesse absolue, exprimée en centimètres par seconde, avec laquelle un ion de l'électrolyte se déplacera dans le champ électrique, est égale à la vitesse de transport de cet ion divisée par 96580; c'est ainsi que pour l'ion H_+ on trouve 0,00325 centimètres, par seconde, pour K_+ on a 0,00067, pour OH_- 0,00178, pour Cl 0,00068, etc.

La chute de potentiel étant égale à un volt par centimètre, pour transporter dans ce champ un coulomb il faut, par définition, dépenser un travail égal à 10^7 erg, donc la force appliquée sur un coulomb est égale à 10^7 dynes = 10,18 kilogrammes.

Un gramme-ion portant 96580 coulombs sera donc soumis à une force 96580 fois plus grande: donc égale à

$$96580 \times 10,18 = 983\,000 \text{ kilogrammes.}$$

Cette force transporte un gramme-ion d'hydrogène avec une vitesse de 0,00325 centimètres par seconde, donc pour le transporter avec la vitesse de un centimètre par seconde il faut appliquer une force égale à $\frac{983\,000}{0,00325} = 0,3 \times 10^9$ kilogrammes. On trouve de même pour l'ion potassium une force égale à $1,5 \times 10^9$ kilogrammes, etc. Voici, d'après Arrhenius, un tableau qui indique les valeurs des forces qui devraient être appliquées à différents ions pour déplacer dans une solution un gramme-ion avec la vitesse de 1 centimètre par seconde.

Le résultat de ce calcul donne donc pour l'expression de la force en question une valeur très voisine de celle que nous avons

(1) NERNST. — *Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. Zeit f. phys. Chem.*, 2, 1888, p. 613-637.

obténue, en partant des mesures de vitesses de diffusion et de l'application de la loi de *Van't Hoff*. Ainsi, par exemple, pour l'acide acétique nous avons trouvé, d'après les expériences de *Scheffer*, $F = 2,7 \times 10^9$ et pour l'anion du même acide nous trouvons $F = 2,8 \times 10^9$ kilogrammes. Dans les deux cas, nous trouvons des nombres du même ordre de grandeur; remarquons

Cations		Anions	
H ₊	0,3 × 10 ⁹ kilog.	Cl ₋	1,5 × 10 ⁹ kilog.
K ₊	1,5 »	J ₋	1,4 »
Na ₊	2,2 »	NO ₃₋	1,5 »
Li ₊	2,8 »	OH ₋	0,5 »
NH ₄₊	1,5 »	CH ₃ CO ₂₋	2,8 »
Ag ₊	1,7 »	C ₂ H ₅ CO ₂₋	3,1 »

que ces deux calculs sont absolument indépendants l'un de l'autre, on peut considérer que cette concordance justifie les hypothèses qui se trouvent à la base de ces calculs, c'est-à-dire, d'une part, l'hypothèse que la force de diffusion est mesurée par la pression osmotique, et d'autre part, les principales hypothèses de la théorie des ions.

4. On voit donc, en somme, que la loi de *Fick* résulte directement de la loi de la proportionnalité de la pression osmotique à la concentration, et comme cette dernière se déduit de la loi de proportionnalité à la concentration de l'abaissement de tension de vapeur d'une solution, la loi de diffusion de *Fick* se ramène en définitive à la loi des tensions de vapeur des solutions (loi de *Wüllner*). Deux hypothèses sont introduites dans la loi de *Fick* : 1° On admet que la force de diffusion est mesurée par la pression osmotique, cette hypothèse est justifiée par l'assimilation des solutions aux gaz (voir page 144). 2° On admet que la résistance qu'offre la solution au transport des molécules du corps dissous reste invariable, lorsque l'on change la concentration de la solution; nous étions, en effet, obligés, dans la déduction précédente, d'admettre que la force F était indépendante de m pour obtenir la loi de *Fick*. Cette deuxième hypothèse revient donc à dire que le coefficient de

diffusion D est indépendant de la concentration de la solution. En réalité cette constance du coefficient de diffusion n'est exacte que dans une zone assez étroite ; on se représente bien que la mobilité du corps dissous dans une solution sera fonction de la viscosité du milieu, c'est-à-dire que à mesure que la solution se concentre la force F devra varier parallèlement à la viscosité de la solution. On prévoit donc que le coefficient de diffusion devra diminuer lorsque la viscosité de la solution augmentera. Les expériences, faites surtout par *Arrhenius*, ont complètement vérifié cette prévision. Nous trouverons les détails dans la suite.

55. Etudes expérimentales sur la vitesse de diffusion. Mesure des coefficients de diffusion.— Pour mesurer la vitesse de diffusion d'un corps, on doit verser dans un vase une certaine quantité d'une solution de ce corps de concentration m , puis verser au-dessus de l'eau avec beaucoup de précaution pour que la limite de séparation soit bien nette ; laisser reposer le tout à une température absolument constante ; puis déterminer la quantité du corps dissous qui aura diffusé, à différentes hauteurs du vase. En répétant avec différents corps les expériences, en ayant soin de remplir le vase de la même manière et d'observer au même moment, on obtiendra des valeurs relatives des vitesses de diffusion des différents corps. On trouvera ainsi, par exemple, d'après *Graham*, que le chlorure de sodium diffuse 2,33 fois plus lentement que l'acide chlorhydrique, le sucre 7 fois plus lentement que HCl , le sulfate de magnésium diffuse avec la même vitesse que le sucre, etc.

Mais ces mesures ne permettent pas de calculer le coefficient de diffusion des différents corps. En effet, pour avoir la valeur du coefficient de diffusion, il faut d'abord connaître exactement la hauteur à laquelle a diffusé une certaine quantité du corps ; ensuite on doit prendre un vase de section bien constante, donc un vase bien cylindrique ou prismatique placé verticalement. Ce n'est qu'à ces conditions que l'on pourra calculer le coefficient de diffusion. Ces calculs sont toujours très compliqués ; ils varient suivant les méthodes de mesure.

Les méthodes qui ont été employées par différents auteurs peuvent se diviser en deux groupes : directes et indirectes.

Méthodes directes. — Pour déterminer le coefficient de diffusion d'une substance, on prélève, à un moment donné, dans le vase cylindrique, le liquide en plusieurs portions égales et on dose dans chacune de ces portions la quantité du corps diffusé. Ainsi, par exemple, *Graham* (1) mettait dans un vase cylindrique de 152 millimètres de hauteur et 87 millimètres de diamètre, au fond 100 centimètres cubes de la solution étudiée et au-dessus 700 centimètres cubes d'eau distillée; la hauteur totale du liquide était égale à 127 millimètres; on laissait le tout à une température constante pendant plusieurs jours; puis on retirait le liquide total en 16 portions de 50 centimètres cubes chacune et on dosait la teneur en sel de ces portions.

Si nous désignons par x la hauteur d'une section au-dessus du fond du vase et par y la concentration du liquide à ce niveau, on a, d'après la loi de *Fick*

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

et l'intégration de cette équation donne comme formule définitive pour y la valeur :

$$y = \frac{m}{8} + \frac{2m}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \sin \frac{n\pi x}{8} \cdot \cos \frac{n\pi x}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2Dt}{h^2}}$$

m est la concentration de la solution mise au début dans le fond du vase, h est la hauteur totale du liquide (= 87 millimètres); l'épaisseur de chaque portion étant égale à $\frac{h}{16}$ la teneur en sel de la couche d'ordre p est égale à :

$$q_p = \int_{(p-1)\frac{h}{16}}^{p \cdot \frac{h}{16}} y dx$$

On voit donc que le calcul du coefficient de diffusion D est très compliqué. *Stefan* (2) a calculé des tables qui permettent de

(1) GRAHAM. — *Liquid diffusion applied to analysis*, *Philos. Trans.* 151, 1861, p. 183.

(2) SIEFAN. — *Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten*, *Wien. Akadem. Ber.* 79, 1879, p. 161.

calculer les valeurs de ce coefficient, lorsqu'on connaît la teneur de chacune des portions. *Stefan* a montré que pour des durées suffisamment longues, lorsque t dépasse 14 jours, un calcul approché peut être employé. Ce calcul donne pour D la valeur suivante :

$$D = \frac{4h^2\pi^2 \cdot Q^2}{t \cdot M^2}$$

dans cette expression M est la quantité totale du sel qui a été mise au début, Q est égal à la somme suivante des quantités de sel trouvées dans chacune des portions retirées :

$$Q = q_3 + q_4 + q_5 + q_6 + 2(q_7 + q_8 + q_9 + q_{10}) + 3(q_{11} + q_{12} + q_{13} + q_{14}) + 4(q_{15} + q_{16})$$

enfin t est la durée et h la hauteur du liquide.

Stefan a ainsi calculé les valeurs des coefficients de diffusion pour différents corps, en se servant des expériences de *Graham*. Il trouve ainsi :

Pour le sucre	$D = 0,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	à 9°
» le sulfate de magnésium	$0,4 \cdot 10^{-5}$	à 10°
» le chlorure de sodium	$0,88 \cdot 10^{-5}$	à 5° et $1,08 \cdot 10^{-5}$ à 10°
» l'acide chlorhydrique	$2,02 \cdot 10^{-5}$	à 5°

Nous donnerons plus loin les résultats obtenus par d'autres auteurs avec cette méthode.

Méthodes indirectes. — Au lieu de doser la teneur de la solution dans une tranche prise à un certain niveau, on a cherché à déterminer, par des méthodes physiques, la concentration de la solution à des niveaux déterminés, pendant que la diffusion se produit. Deux méthodes ont été employées : une méthode optique et une méthode électrique.

La méthode optique a été employée par *Hoppe-Seyler*, *E. Voit*, *Johannisjanz*, *Wiener* et *Thovert* (1). Les deux premiers auteurs

(1) HOPPE-SEYLER. — *Beiträge zur Kenntniss der Diffusionserscheinungen. Med. Chem. Unters.* I, 1867, p. 1.

— E. VOIT. — *Ueber Diffusion von Flüssigkeiten. Poggend. Ann.* 130, 1867.

— JOHANNISJANZ. — *Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten. Wied. Ann.* 2, 1877.

— WIENER. — *Wied. Ann.* 1893.

— THOVERT. — *Recherches sur la diffusion. Ann. de chim. et de phys.* 26, 1902, p. 366-432.

déterminent la vitesse de diffusion du sucre ; la teneur de la solution à un niveau déterminé est mesurée par le pouvoir rotatoire de la solution ; la diffusion est produite dans un vase à faces parallèles, le polarimètre est monté sur un cathétomètre et on peut suivre la marche de la diffusion par la mesure du pouvoir rotatoire. Johannisjanz s'est servi d'une cuve prismatique et a mesuré l'indice de réfraction de la solution à différents niveaux. Cette méthode n'est pas utilisable, puisque le trajet du rayon lumineux dans un liquide dont la concentration est variable n'est pas rectiligne, le rayon suit une certaine trajectoire curviligne et sort suivant une direction inclinée vers le fond du vase. C'est la mesure de cette inclinaison du rayon lumineux, qui a été utilisée par Wiener et Thovert pour la mesure de la concentration de la solution à différents niveaux. On peut déduire la concentration de la grandeur de cette déviation et calculer le coefficient de diffusion.

Les mesures peuvent être faites pendant que la diffusion se produit à des intervalles déterminés. La formule qui sert au calcul du coefficient de diffusion est très compliquée, on la trouvera dans le travail de Thovert.

La méthode électrique a été employée par *H. F. Weber* et par *Galeotti* ⁽¹⁾. Un vase a pour fond une plaque d'un métal : *Zn*, argent ou cuivre ; on verse au-dessus une solution assez concentrée d'un sel de ce métal ; puis, au-dessus de cette dernière, une quantité égale d'une solution diluée du même sel, et on recouvre par une plaque du même métal, qui vient, par conséquent, toucher la surface supérieure de la solution. L'ensemble forme une pile de concentration, dont on mesure la force électromotrice. Cette force électromotrice dépend de la différence entre la concentration des solutions au contact des deux plaques. A mesure que la diffusion se produit cette différence diminue et la force électromotrice baisse. En mesurant donc, de temps en temps, la force électromotrice de la pile précédente on peut suivre la marche de la diffusion et un calcul permet d'en déduire la valeur du coefficient de diffusion. Le résultat de ce calcul est assez simple, en effet, on trouve que la force électromo-

(1) *H. F. WEBER*. -- *Untersuchungen über das Elementargesetz der Hydrodiffusion*. *Wied. Ann.* 7, 1879.

— *GALEOTTI*. — *Sulla diffusione degli elettroliti nei colloidi*. *Rend. Accad. Lincei*. 1903.

trice de la pile précédente est égale à

$$E = \Lambda e^{-\frac{\pi^2}{h^2} \cdot Dt}.$$

A est une constante, h la distance des électrodes, D le coefficient de diffusion et t la durée de la diffusion.

Il y a avantage à ce que la distance h soit aussi faible que possible ; dans les expériences de Weber cette distance était égale à 3 centimètres, dans celles de Galeotti elle est de 10 millimètres.

Cette méthode électrique est beaucoup plus sensible que toutes les autres méthodes et permet des mesures très précises.

56. Résultats des mesures des coefficients de diffusion. —

1. *Graham* (1) a fait un grand nombre de mesures des vitesses de diffusion ; il a montré, déjà en 1850, que la vitesse de diffusion varie beaucoup d'un corps à l'autre, qu'elle est proportionnelle à la concentration de la solution qui diffuse et que la diffusion se produit d'autant plus vite que la température est plus élevée. Un grand nombre d'auteurs ont repris ensuite ces mesures et ont calculé les valeurs des coefficients de diffusion des différents corps.

Les résultats généraux qui se dégagent de toutes ces recherches sont que : 1° le coefficient de diffusion est une grandeur physique spécifique pour chaque corps ; 2° la valeur de ce coefficient varie un peu avec la concentration ; pour certains corps il diminue à mesure que la concentration augmente (exemples pour le sucre, l'alcool, le sulfate de cuivre, etc.) ; pour d'autres corps ce coefficient varie dans le même sens que la concentration (par exemple pour HCl, KOH, KCl, etc.) ; mais ces variations sont faibles, de sorte que la loi de Fick peut être considérée comme pratiquement exacte ; 3° le coefficient de diffusion augmente beaucoup avec la température ; cette augmentation est environ égale à 2 % par degré.

Donnons des valeurs numériques des coefficients de diffusion, rapportés à la seconde comme unité de temps.

On voit, d'après le tableau suivant, qu'il n'y a pas de rapport direct entre le coefficient de diffusion d'un corps et son poids moléculaire : deux corps ayant le même poids moléculaire peuvent

(1) GRAHAM. — *On the diffusion of liquids*, *Philos. Trans.* 1850 et 1851.

Corps	Concentrations	Température	$D \times 10^3$ cm ⁻² sec.	Auteurs	Poids moléculaires
Sucre	0,005 normale	18°,5	0,38	Thovert (1)	342
»	0,30	18,5	0,36	»	»
»	0,97	18,5	0,28	»	»
»	1,97	18,5	0,15	»	»
Alcool	0,25	10,6	0,81	»	46
»	0,75	10,6	0,72	»	»
»	3,75	10,6	0,51	»	»
HCl	0,1	19,4	2,50	»	36,5
»	0,9	19,4	3,04	»	»
»	0,1	18,0	2,58	»	»
»	1,0	18,0	2,67	Oholm (2)	»
HNO ₃	0,1	19,5	2,40	Arrhenius (3)	»
»	0,9	19,5	2,62	Thovert	63
H ₂ SO ₄	0,05	18,3	1,52	»	»
KOH	0,1	13,5	1,98	»	98
»	0,9	13,5	2,17	»	56
»	0,03	13,5	1,92	»	»
NaOH	0,1	12	1,25	Scheffer (4)	»
»	0,9	12	1,18	Thovert	40
»	0,17	8	1,23	»	»
KCl	0,1	17,8	1,60	Scheffer	»
NaCl	0,1	15	1,12	Thovert	74,6
»	1,9	15	1,12	»	58,5
»	1,0	18	1,24	»	»
»	5,5	18	1,23	Oholm	»
»	1,0	18	1,24	»	»
»	1,0	18	1,25	Arrhenius	»
KNO ₃	0,3	17,6	1,46	Sheffer	»
NaNO ₃	0,1	10,2	0,98	Thovert	101
AgNO ₃	0,1	11,6	1,15	»	85
Zn(NO ₃) ₂	0,1	19,5	1,00	»	170
K ₂ SO ₄	0,05	19,6	1,12	»	189
Zn SO ₄	0,05	19,5	0,54	»	174
»	0,55	19,5	0,42	»	161
CuSO ₄	0,1	16,6	0,45	»	»
»	0,50	16,6	0,33	»	160
CH ₃ CO ₂ H	0,10	18	1,02	»	»
KJ	0,10	18	1,62	Oholm	60
LiCl	0,10	18	1,10	»	166
NaJ	0,24	18	1,24	»	42,5
CaCl ₂	0,19	9	0,74	Kawalki (5)	150
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,08	18	1,09	Scheffer	111
				Wiedeburg (6)	294

(1) THOVERT. — *Annales de chim. et de phys.*, 26, 1902.(2) OHOLM. — *Ueber die Hydrodiffusion der Elektrolyte. Zeit. f. phys. Chem.*, 50, 1904, p. 309-350.(3) ARRHENIUS. — *Ueber die Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. Akad. Stockholm*, 1892 et *Zeit f. phys. Chem.* 10, 1892.(4) SCHEFFER. — *Untersuchungen über die Diffusion wässriger Lösungen. Zeit f. phys. Chem.*, 2, 1888.(5) KAWALKI. — *Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol. Wied. Ann.*, 52, 1894, p. 166 et 300.(6) WIEDEBURG. — *Ueber die Hydrodiffusion. Dissert. Berlin*, 1890.

avoir des coefficients de diffusion très différents, et inversement deux corps de poids moléculaires inégaux peuvent avoir le même coefficient de diffusion.

Il n'existe pas encore de théorie qui permette d'expliquer, pourquoi le coefficient de diffusion d'un corps est différent de celui d'un autre corps, et qui mette en rapport les coefficients de diffusion avec d'autres propriétés des corps. *Arrhenius* a montré seulement que le coefficient de diffusion dépend directement de la viscosité de la solution : toute action qui augmente la viscosité d'une solution diminue le coefficient de diffusion. Ainsi, par exemple, l'addition de non-électrolytes augmente la viscosité d'une solution et produit une diminution du coefficient de diffusion ; de même l'élévation de température diminue la viscosité et augmente le coefficient de diffusion. Ces variations de la viscosité permettent d'expliquer seulement une partie des faits, relatifs à l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion ; nous verrons, en effet, plus loin que dans le cas des électrolytes les variations du degré de dissociation électrolytique d'un corps influent également sur le coefficient de diffusion.

2. Les quelques considérations théoriques, que nous avons présentées plus haut sur la diffusion des électrolytes, nous montrent que la vitesse de transport des ions doit varier dans le même rapport que la vitesse de diffusion ; par conséquent, la conductivité électrique étant proportionnelle à la vitesse de transport des ions et à

Solvants	KI 0,5 norm.		NaI 0,5 norm.		CdI ₂ 0,5 norm.	
	Dif- fusion	Conduc- tivité	Dif- fusion	Conduc- tivité	Dif- fusion	Conduc- tivité
Eau	100	100	82	80	84	30
Eau + 27,9 % alcool	50	50	38	40	40	14
Eau + 51 %	38	35	—	—	37	9
Eau + 75 %	29	26	27	23	39	6

leur nombre, si ce nombre reste constant, on devra trouver un parallélisme complet entre la conductivité électrique d'un électrolyte et sa vitesse de diffusion. *Arrhenius* a confirmé cette hypothèse, il montre que l'addition de sucre et d'alcool modifie dans le même

rapport et le coefficient de diffusion et la conductivité électrique; de même les changements de température influent sur les deux grandeurs précédentes de la même manière.

Cette relation entre la conductivité électrique et la vitesse de diffusion avait déjà été signalée avant Arrhenius par *Lenz* ⁽¹⁾ qui a étudié la vitesse de diffusion dans des solutions contenant différentes quantités d'alcool. Voici quelques nombres qui représentent les vitesses de diffusion et les conductivités électriques des mêmes solutions. (Voir le tableau de la page 165).

Ces expériences ont été reprises avec soin par *Kawalki* qui a déterminé par la méthode directe les coefficients de diffusion de différents électrolytes dans l'alcool. Il trouve que le rapport des coefficients de diffusion dans l'alcool et dans l'eau est égal au rapport des conductivités moléculaires limites λ_{∞} dans ces deux solvants. Voici quelques nombres :

Corps	NaI	LiCl	KCH ₃ CO ₂	KI	AgNO ₃
$D_{\text{eau}} : D_{\text{alcool}}$	2,72	3,09	2,52	3,08	3,12
$\lambda_{\infty \text{ eau}} : \lambda_{\infty \text{ alcool}}$	2,62	3,07	2,92	2,60	3,00

Ces expériences nous montrent donc que l'addition d'un non-électrolyte à une solution diminue la vitesse de diffusion d'autant plus, qu'il augmente plus fortement la viscosité. On se demande comment agit l'addition d'un électrolyte.

Les expériences d'Arrhenius montrent que, si le corps qui diffuse est un non-électrolyte, l'addition d'un électrolyte augmente ou diminue le coefficient de diffusion, suivant que cet électrolyte diminue ou élève la viscosité de la solution.

Mais, si le corps diffusant est un électrolyte, des complications apparaissent; la vitesse de diffusion peut soit être retardée, soit augmentée, indépendamment des changements de viscosité, et les influences peuvent être très fortes. Ainsi, par exemple, le coefficient de diffusion du sucre est égal dans l'eau à 0,284 et dans une solution normale de NaCl à 0,248.

(1) LENZ. — *Mémoires Acad. de St-Petersbourg*, 1882.

Le coefficient de diffusion de HCl dans l'eau est 2,09, dans NaCl 0,67*n* il est 3,51 et dans NH₄Cl 3,4*n* il est égal à 4,67; de même pour KOH dans l'eau $D = 1,70$, dans KNO₃ 0,54*n* $D = 2,54$ et dans KCl 0,5*n* $D = 2,57$, etc.

Ces variations du coefficient de diffusion avaient déjà été observées par Graham, mais leur explication et le calcul quantitatif de ces influences n'a été possible qu'à la suite de recherches théoriques de Nernst sur la diffusion des électrolytes.

57. Théorie de la diffusion des électrolytes. — *Nernst* a donné en 1888 une théorie générale permettant de calculer d'avance le coefficient de diffusion d'un électrolyte quelconque, lorsque l'on connaît le degré de dissociation électrolytique de la solution considérée, ainsi que les vitesses de transport des ions. Cette théorie repose sur deux hypothèses : 1° on admet que la force qui fait diffuser un corps dissous est mesurée par la pression osmotique de la solution de ce corps : 2° On admet ensuite que la vitesse avec laquelle se déplace un ion dans une solution est la même, lorsqu'on applique à cet ion une force osmotique ou une force électrostatique de même intensité.

Supposons que nous ayons dans un vase une solution d'acide chlorhydrique suffisamment diluée, de sorte que nous admettrons que la dissociation électrolytique est pratiquement totale; la solution ne contiendra que des ions H₊ et Cl₋. Versons au-dessus, avec précaution, de l'eau distillée. La solution a une certaine pression osmotique, et une force mesurée par cette pression osmotique agira sur les ions de la couche inférieure et les déplacera vers l'eau distillée; cette force a la même grandeur pour les ions positifs et pour les négatifs, donc le déplacement des ions H₊ sera plus rapide que celui des ions Cl₋; en effet, les mesures de Hittorf nous ont montré que sous l'influence d'une même force électrostatique les ions H₊ se transportent cinq fois plus vite que les ions Cl₋. (La vitesse de transport de H₊ = 318, celle de Cl₋ = 65,4). Par conséquent, très peu de temps après la mise en marche de l'expérience, il y aura dans la partie inférieure de l'eau un excès d'ions H₊ et dans la partie supérieure de la solution d'acide chlorhydrique un excès d'ions Cl₋; donc l'eau, que l'on a versé au-dessus de la solution d'HCl, se chargera positivement et la solution sera chargée

négativement. Ces charges, provenant de l'excès d'ions H_+ en haut et de l'excès d'ions Cl_- en bas, modifieront la vitesse de diffusion des ions; en effet, les ions H_+ chargés positivement seront soumis à deux forces de signe opposé : d'une part, la force de diffusion dirigée de bas en haut et, d'autre part, une force électrostatique de répulsion dirigée de haut en bas. Par contre les ions Cl_- seront soumis à deux forces qui seront dirigées toutes les deux de bas en haut et qui sont, du reste, égales aux deux forces qui agissent sur les ions H_+ .

Désignons par π la force de diffusion qui est mesurée par la pression osmotique, par E la force électrostatique; nous voyons que la résultante des forces qui agissent sur les ions H_+ est égale à $\pi - E$, tandis que la résultante des forces appliquées aux ions Cl_- est égale à $\pi + E$. Si nous désignons par u la vitesse de transport de H_+ et par v celle de l'ion Cl_- , la quantité d'ions H_+ transportés pendant un temps déterminé sera proportionnelle au produit $u(\pi - E)$, celle des ions Cl_- transportés pendant le même temps sera proportionnelle à $v(\pi + E)$. Lorsqu'un régime constant s'établira, les quantités d'ions H_+ et d'ions Cl_- qui diffuseront de bas en haut seront égales entre elles, donc à ce moment on aura l'égalité

$$u(\pi - E) = v(\pi + E)$$

on en déduit

$$E = \pi \frac{u - v}{u + v}$$

donc la force totale agissant sur les ions H_+ est égale à

$$\pi - E = \pi \frac{2v}{u + v}$$

est celle qui agit sur les ions Cl_- est égale à

$$\pi \frac{2u}{u + v}$$

Les quantités d'ions H_+ et d'ions Cl_- transportés pendant un temps t à travers la section de surface s du vase seront égales pour H_+ à

$$F(H) \frac{\pi}{u + v} \cdot t \cdot s.$$

pour Cl_- à

$$F(Cl) \frac{\pi}{u + v} \cdot t \cdot s.$$

$F(H)$ et $F(Cl)$ sont les forces qui devront être appliquées à un gramme-ion H_+ ou à un gramme-ion Cl_- pour le déplacer à travers la solution avec une vitesse de 1 centimètre par seconde.

Nous avons donné au début (v. p. 156) les valeurs de ces forces, il ne nous reste plus qu'à rappeler leur expression avec quelques détails supplémentaires.

La vitesse absolue, exprimée en centimètres par seconde, du déplacement d'un ion H_+ est égale à $\frac{u}{96580}$, celle d'un ion Cl_- est $\frac{v}{96580}$. La force $F(H_+)$ qui transporte un gramme-ion d'hydrogène avec la vitesse de un centimètre par seconde est égale à

$$983000 \times \frac{96580}{u} = \frac{94,94 \times 10^9}{u};$$

de même $F(Cl_-) = \frac{94,94 \times 10^9}{v}$ kilogrammes (voir les calculs p. 157).

La quantité d'ions H_+ transportée dans le processus de diffusion sera donc égale à

$$\pi \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot t \cdot s \cdot \frac{10^{-9}}{94,94} \quad (1)$$

celle des ions Cl_- est évidemment égale à la même valeur.

Si nous appelons m la concentration de la solution d' HCl nous aurons

$$\pi = m \cdot R \cdot T = m \cdot 84,8 \cdot T. \quad (2)$$

Le coefficient de diffusion étant défini par la quantité de substance qui dans l'unité de temps (une seconde) traverse une section de 1 centimètre carré, lorsque la différence de concentration est égale à l'unité, ce coefficient de diffusion sera évidemment, d'après (1) et (2), égal à l'expression

$$D = \frac{84,8}{94,94} T \frac{2uv}{u+v} \cdot 10^{-9}$$

ou encore

$$D = 0,89 T \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot 10^{-9}, \text{ cm}^{-2} \text{ sec.} \quad (3)$$

Il suffit de substituer dans cette formule les valeurs de T , u et v que nous avons données plus haut (chap. II, p. 43) pour obtenir les valeurs numériques du coefficient de diffusion.

Ainsi, par exemple, pour HCl nous avons à 25° $u = 318$, $v = 65$ la formule précédente devient donc

$$D = 0,89 \times (273 + 25) \times \frac{2 \times 318 \times 65}{318 + 65} \times 10^{-9} = 2,4 \times 10^{-5}.$$

On obtient donc une valeur très voisine de celle qui est obtenue par des mesures directes du coefficient de diffusion (voir p. 164).

La comparaison entre les calculs des coefficients de diffusion et les valeurs obtenues directement a été faite d'abord par *Nernst*, puis par *Arrhenius*, *Thovert*, *Ohlm* et plusieurs autres auteurs. Les résultats sont, en général, très satisfaisants.

Voici, en effet, quelques valeurs numériques; nous citons les expériences de *Ohlm* et de *Thovert*; dans celles d'*Ohlm* la concentration était égale à 0,01 normale et la température à 18° , dans celles de *Thovert* la concentration est égale à 0,02 normale et la température en moyenne à 9° .

Corps	Expériences de Ohlm		Corps	Expériences de Thovert	
	D observé	D calculé		D observé	D calculé
NaCl . . .	1,170 $\frac{\text{cm.}}{24 \text{ h.}}$	1,173	NaOH . . .	1,21 $\frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$	1,25
KCl . . .	1,460	1,460	KCl . . .	1,21	1,23
LiCl . . .	1,000	0,994	NaCl . . .	1,06	1,19
KI . . .	1,460	1,467	NaNO ₃ . . .	0,95	0,97
HCl . . .	2,324	2,431	AgNO ₃ . . .	1,12	1,13
CH ₃ CO ₂ H . . .	0,930	1,368	K ₂ SO ₄ . . .	0,90	0,93
KOH . . .	1,903	2,109	ZnSO ₄ . . .	0,41	0,44
NaOH . . .	1,432	1,558			

Cette concordance, aussi parfaite, entre les mesures de vitesse de diffusion et les calculs déduits des mesures de conductivité électrique constitue un argument nouveau en faveur de la théorie des ions.

58. Diffusion des mélanges d'électrolytes. — La théorie de la diffusion des électrolytes de *Nernst* permet de prévoir comment se produira la diffusion dans le cas d'un mélange de plusieurs électrolytes. Prenons un exemple : supposons que nous mettions au

fond d'un vase une solution contenant par litre un mol. HCl et 0,39 mol. KCl , versons au-dessus une solution de KCl de même teneur, c'est-à-dire contenant 0,39 mol. par litre. La diffusion de l'acide chlorhydrique se produira donc dans une solution de KCl . Dans les premiers instants un excès d'ion H_+ passera de bas en haut et il restera en bas un excès d'ions Cl_- , puisque la vitesse de transport des ions H_+ est bien supérieure à celle des ions Cl_- .

La force électrostatique E , qui retardait la diffusion des ions H_+ et accélérerait celle des ions Cl_- dans le cas étudié plus haut, agira ici non seulement sur ces ions, mais également sur les ions K_+ et Cl_- de la solution dans laquelle se produit la diffusion; donc l'effet produit par cette force sera un transport d'une certaine quantité d'ions K_+ de haut en bas et par conséquent les ions H_+ pourront diffuser plus vite que dans le cas de l'eau pure. Nous voyons donc ainsi que la vitesse de diffusion de HCl sera plus grande dans KCl que dans l'eau et que de plus la partie inférieure s'enrichira en KCl .

Les expériences confirment complètement ces prévisions théoriques. On trouve, en effet, au bout de 47 heures dans la partie supérieure du vase 0,363 mol. KCl par litre, dans la partie moyenne 0,392 et dans la partie inférieure 0,425 (expériences de Thovert).

Il est facile de voir, qu'en tenant compte des vitesses de transport des ions qui se trouvent dans la solution, on peut calculer numériquement quel sera le coefficient de diffusion de chacun des électrolytes.

On peut donc prévoir par le calcul, comment se produira la diffusion d'un mélange d'électrolytes; ce calcul a été comparé par Nernst aux expériences très soignées de *Marignac* sur la diffusion des mélanges et la concordance a été trouvée très bonne.

Le calcul montre que dans le cas de la diffusion d'un mélange de deux électrolytes la différence entre les vitesses de diffusion des deux électrolytes est plus grande que dans le cas de la diffusion isolée de chacun des électrolytes. Ce résultat est bien conforme à la règle générale énoncée par *Marignac*, qui l'avait énoncée en se fondant sur les données expérimentales, sans pouvoir en donner aucune explication.

La théorie précédente permet également de prévoir et d'expliquer les « anomalies » qui se produisent, quelques fois, dans la diffusion des mélanges; ainsi, par exemple, versons au fond d'un vase une

solution contenant par litre 1 mol. HNO_3 et 0,1 mol. AgNO_3 , et au-dessus mettons une solution de AgNO_3 0,05 normale ; on voit au bout de plusieurs heures que la solution inférieure *s'enrichit* en nitrate d'argent, ce dernier a donc diffusé d'un endroit de concentration faible vers celui où sa concentration est plus forte, c'est-à-dire en sens inverse de celui de la diffusion ordinaire. La théorie de Nernst rend bien compte de ces faits, ainsi qu'on le voit immédiatement, si l'on envisage les vitesses de transport des différents ions. Beaucoup d'exemples de ce genre ont été donnés par Abegg, Behn, Bose, Tammann, etc.

CHAPITRE VIII

CRYOSCOPIE

59. Abaissement du point de congélation des solutions. Lois de Blagden, Raoult, van't Hoff et Arrhenius. — 1. Loi de Blagden. — Lorsqu'à un liquide pur on ajoute un corps soluble quelconque et que l'on abaisse la température de cette solution, on voit qu'à partir d'une certaine température il se sépare de la solution une partie solide; l'analyse de cette partie solide montre qu'elle est formée, presque toujours, uniquement du solvant pur, le corps dissout reste tout entier dans la partie liquide de la solution; ainsi, par exemple, en refroidissant une solution de camphre dans la benzine, on obtient des cristaux de benzine pure; une solution d'aldéhyde benzoïque dans l'acide acétique donne par refroidissement des cristaux d'acide acétique pur; de l'eau de mer refroidie au dessous de $-2^{\circ},3$ donne une glace contenant uniquement de l'eau etc. Ce n'est que dans des cas exceptionnels que la partie solide qui se sépare de la solution contient plusieurs corps; ces cas seront étudiés plus loin.

La température à partir de laquelle le solvant solide se sépare de la solution est inférieure à la température de congélation du solvant pur; on peut donc dire que l'addition d'un corps soluble quelconque à un liquide pur abaisse la température de congélation de ce liquide. *Blagden* ⁽¹⁾ étudia en 1788 cet abaissement du point de congélation des solutions et il montra que cet abaissement est proportionnel à la concentration de la solution; c'est ce résultat qui porte le nom de loi de Blagden.

(1) *BLAGDEN. — Philos. Trans.* 78, 1788, p. 277.

L'étude de la température de congélation des solutions a été reprise ensuite par *Rüdorff* ⁽¹⁾ et *Coppet* ⁽²⁾. Le premier montra que l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la concentration pour un grand nombre de solutions salines; la concentration était toujours exprimée en grammes de sel pour 100 d'eau. Pour certains sels, à partir d'une concentration déterminée, la loi de proportionnalité ne se vérifiait plus, ce que *Rüdorff* expliquait en admettant la formation d'hydrates dans la solution.

Coppet eut le premier l'idée de rapporter les abaissements aux concentrations moléculaires des solutions salines, et il montra que pour des sels analogues les solutions équimoléculaires ont le même abaissement. Ces auteurs n'avaient étudié que des solutions aqueuses de sels.

2. *Loi de Raoult*. — *Raoult* entrepris l'étude systématique de la température de congélation de solutions d'un grand nombre de substances inorganiques et organiques dans différents solvants : eau, benzine, nitrobenzine, bibromure d'éthylène, acide formique et acide acétique. *Raoult* montra d'abord que la loi de *Blagden* s'applique aussi bien aux solutions non aqueuses qu'aux solutions dans l'eau. « *Tout corps, solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification.* » (*Comptes Rend. Acad. d. Sciences* 1882).

« *Pour les dissolutions étendues d'un même composé organique dans un même dissolvant, les coefficients d'abaissement ont une valeur sensiblement constante et indépendante de la concentration. En d'autres termes, la loi de Blagden est applicable aux dissolutions étendues des substances organiques.* » *Raoult* appelle « coefficient d'abaissement » le rapport $\frac{\Delta}{P}$ où Δ est l'abaissement du point de congélation et P le poids de la substance (en grammes) dissoute dans 100 grammes de dissolvant.

En exprimant les concentrations en grammes-molécules *Raoult* énonce la loi qui porte son nom : « *dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires sont les mêmes pour toutes les subs-*

(1) RÜDORFF. — *Poggend. Ann.* 114, 1861; 116, 1862 et 145, 1871.

(2) COPPET. — *Ann. de chim. et de phys.* 23, 1871; 25, 1872; 26, 1872.

tances organiques, et, en général, pour toutes les substances qui n'y subissent ni condensation, ni décomposition. » (*Comptes Rendus* 1882). C'est-à-dire le produit $\frac{\Delta}{p} \cdot M$ est constant ; M étant le poids moléculaire du corps dissous.

Raoult déduisit de la constance de l'abaissement moléculaire une application pratique à la détermination du poids moléculaire d'une substance dissoute quelconque et il donna le nom de *cryoscopie* (*κρυός* glace et *σκοπεω* j'examine) à l'étude des corps dissous, fondée sur l'observation de la température de congélation de leurs solutions.

La valeur de l'abaissement moléculaire varie d'un solvant à l'autre. Raoult pensait pouvoir rattacher cette valeur au poids moléculaire du solvant, et il avait énoncé une seconde loi : le rapport de l'abaissement moléculaire au poids moléculaire du solvant est constant, et égal en moyenne à 0°,62 ; c'est-à-dire $\frac{\Delta}{p} \frac{M}{M'} = 0°,62$.

Cette dernière loi s'énonçait de la manière suivante : « Une molécule d'un corps quelconque, en se dissolvant dans 100 molécules d'un liquide quelconque, de nature différente, abaisse le point de congélation de ce liquide d'une quantité à peu près constante et voisine de 0°,62. » (*Comptes Rendus* 1882). Voici les exemples données par Raoult :

Solvants	Abaissements moléculaires	Poids moléculaires	Rapports
Acide formique	28	46	0,61
Acide acétique.	39	60	0,65
Benzine.	49	78	0,63
Nitrobenzine	70,5	123	0,60
Bibromure d'éthylène	117	188	0,62

Cette loi ne s'est pas vérifiée pour beaucoup de solvants, de sorte qu'elle n'apparaît que comme une règle applicable seulement pour une partie des solvants. La valeur de l'abaissement moléculaire pour un solvant ne se trouvait donc rattachée à aucune autre grandeur physique.

3. *Loi de Van't Hoff.* — *Van't Hoff* ⁽¹⁾ reprit en 1885 l'étude théorique de l'abaissement du point de congélation des solutions. Il montre qu'il existe une relation entre la pression osmotique et l'abaissement du point de congélation d'une solution. Nous avons établi cette relation dans le premier chapitre (§ 3, p. 15), elle a pour expression :

$$\pi = E.\rho.\frac{\Delta}{T}$$

E est l'équivalent mécanique de la chaleur, ρ la chaleur latente de solidification du solvant, Δ l'abaissement, π la pression osmotique de la solution et T la température de congélation du solvant pur.

Par conséquent si m est la concentration moléculaire de la solution on a :

$$\pi = R.T.m$$

et l'expression précédente devient :

$$R.T.m = E.\rho.\frac{\Delta}{T}$$

ou encore

$$\Delta = \frac{R}{E} \frac{T^2 m}{\rho}$$

la constante des gaz R est égale à 0,848 (v. p. 22), E est égal à 426 donc $\frac{E}{R} = 0,00198$ ou approximativement 0,002 ; donc pour une solution normale, c'est-à-dire contenant 1 mol. par litre l'abaissement Δ sera égal à

$$\Delta = 0,002 \frac{T^2}{\rho}$$

c'est l'abaissement moléculaire. Nous le désignerons par la lettre B. Cette expression représente la loi de Van't Hoff : *l'abaissement moléculaire d'un solvant quelconque est égal à 0,002 multiplié par le rapport du carré de la température absolue de congélation du solvant à la chaleur latente de fusion.*

Ainsi, par exemple, pour l'eau on a $T = 273$, $\rho = 79$, donc $B = 1^{\circ}87$; tel est l'abaissement moléculaire théorique. L'expé-

⁽¹⁾ VAN'T HOFF. *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou liquide.* Acad. de Stockholm, 14 oct. 1885.

rience donne un nombre très voisin, ainsi, par exemple, Raoult avait indiqué dans ses premières recherches $B = 1^{\circ}85$. Loomis trouve dans ses dernières mesures $1^{\circ},86$. Voici quelques exemples encore qui démontrent l'exactitude de la loi de Van't Hoff.

Solvants	Points de congélation T	Chaleur latente ρ	Abaissements moléculaires	
			calculés	observés
Eau	273	79	$1^{\circ}87$	$1^{\circ},86$
Acide acétique.	273 + 16,75	43,2	3,83	3,86
Acide formique	273 + 8,52	55,6	2,81	2,77
Benzine.	273 + 4,96	29,1	5,25	5,00
Nitrobenzine	273 + 5,28	22,3	6,86	7,07

Cette relation entre l'abaissement moléculaire et la chaleur latente de fusion peut être utilisée pour déterminer la valeur de cette dernière; on trouve dans la littérature beaucoup d'exemples où la chaleur latente de fusion a été ainsi déterminée par des mesures de cryoscopie. Voici, comme exemples, quelques chaleurs latentes déduites par *Eyckmann* (1) d'après la formule $\rho = 0,002 \frac{T^2}{B}$.

Solvants	Abaissements moléculaires B	Chaleur latente de fusion	
		calculés	observés
Benzine.	5,0	29,4	29,1
Naphtaline	7,2	35,7	35,5
Phénol	7,4	26,1	25
Nitrobenzine	7,05	21,6	22,3
p. Toluidine		38,6	39

4^e *Théorie d'Arrhenius*. — Déjà Raoult en étudiant les solutions aqueuses de sels avait vu que ces solutions présentent des abaissements moléculaires supérieurs à ceux que l'on obtient pour des

(1) EYCKMANN. — *Ueber die Bestimmung der latenten Schmelzwärme durch Gefrierpunktsniedrigung*. *Zeit. f. phys. Chem.* 3, 1889. p. 203.

corps organiques et que de plus ces abaissements varient d'un sel à l'autre. Cette anomalie présentée par les solutions salines soulevait des difficultés d'interprétation que Van't Hoff avait signalées, sans en donner une explication.

C'est Arrhenius ⁽¹⁾ qui le premier émit l'hypothèse que les électrolytes qui échappent à la loi de Raoult sont dissociés dans les solutions aqueuses et que *les ions qui apparaissent dans la dissociation électrolytique agissent sur l'abaissement du point de congélation comme des molécules*. Cette théorie d'Arrhenius le conduisit à se servir de la méthode cryoscopique pour déterminer le degré de dissociation électrolytique α d'un corps donné ; la comparaison des résultats obtenus ainsi, avec les valeurs de α déduites des mesures de conductivité électrique, donna à Arrhenius des résultats très satisfaisants. Voici quelques nombres pris dans le premier travail d'Arrhenius (1887), ces nombres représentent, d'une part, les valeurs du rapport de l'abaissement moléculaire observé à l'abaissement moléculaire théorique, qui est égal à 1,87, et, d'autre part, les valeurs de i déduites des mesures de conductivité électrique, d'après la formule $i = 1 + (n - 1)\alpha$ où n est le nombre d'ions qui apparaissent dans la dissociation d'une molécule de l'électrolyte. Les concentrations sont égales à 1 gramme par litre. (Voir le tableau de la page 179).

Pour quelques électrolytes Arrhenius avait trouvé que les deux valeurs de i diffèrent assez fortement, mais, pour la grande majorité des cas, il est certain que la concordance entre les déterminations cryoscopiques et les mesures électriques est très satisfaisante (voir d'autres exemples à la page 91).

Nous voyons donc en résumé que les deux lois fondamentales de la cryoscopie ont pour expression :

$$(1) \quad \Delta = i. B. m$$

$$(2) \quad B = 0,002 \frac{T^2}{\rho}$$

Δ est l'abaissement du point de congélation d'une solution conte-

(1) ARRHENIUS. — *Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen*. *Zeit. f. phys. Chem.* 2, 1888. p. 491-505.

— *Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe*. *Zeit. f. phys. Chem.* 1, 1887, p. 631-648.

nant m molécules grammes par litre, B est l'abaissement moléculaire du solvant, T la température absolue de fusion du solvant, ρ la chaleur latente de fusion du solvant et i un coefficient qui représente le nombre de molécules « actives » (c'est-à-dire molécules + ions dans le cas des électrolytes) qui se trouvent dans la solution.

Corps	$i = \Delta : 1,87$	$i = 1 + (n - 1) \alpha$
KCl	1,82	1,86
NaCl	1,90	1,82
NH ₄ Cl	1,88	1,84
KI	1,90	1,92
NO ₃ K	1,67	1,81
NO ₃ Na	1,82	1,82
ClO ₃ K	1,78	1,83
BaCl ₂	2,63	2,54
Ba(NO ₃) ₂	2,19	2,13
(NO ₃) ₂ Pb	2,02	2,08
HCl	1,98	1,90
NO ₃ H	1,94	1,92
ClO ₃ H	1,97	1,91
HCO ₂ H	1,04	1,03
CH ₃ CO ₂ H	1,03	1,01
NaOH	1,96	1,88
KOH	1,91	1,93
Ba(OH) ₂	2,69	2,67
Ca(OH) ₂	2,59	2,59

Ces deux lois montrent donc que la cryoscopie peut être appliquée à la détermination de trois grandeurs physiques, qui sont m , i et ρ ; elle peut donc servir : 1° à la détermination du poids moléculaire d'un corps dissous ; 2° à la mesure du degré de dissociation électrolytique d'un corps ; 3° à la détermination de la chaleur latente de fusion d'un corps chimique défini. On comprend donc que le nombre de travaux qui ont été faits sur la cryoscopie est très considérable. Nous donnerons d'abord la description des techniques employées et puis nous indiquerons les principaux résultats obtenus en cryoscopie.

60. Technique des mesures cryoscopiques. — 1. Les méthodes que l'on emploie pour déterminer l'abaissement du point de congélation d'une solution varient beaucoup suivant le pro-

blème que l'on se propose de résoudre par ces mesures. On peut d'une manière générale distinguer deux modes opératoires différents que nous désignerons par les termes de *cryoscopie ordinaire* et *cryoscopie de précision*.

Lorsque la cryoscopie est faite pour déterminer le poids moléculaire d'un corps chimiquement défini, ou pour connaître la concentration moléculaire globale d'une solution donnée, ou enfin pour déduire la chaleur latente de fusion d'un corps chimiquement défini, les abaissements que l'on a à mesurer sont considérables, ils seront de l'ordre du degré ou de plusieurs dixièmes de degrés. Dans ces cas on n'a pas besoin d'avoir une précision supérieure à un centième de degré et même, souvent, la précision de $\frac{1}{50}$ de degré suffit; on demande ici à la méthode cryoscopique d'être simple et de permettre des mesures rapides.

Lorsque, au contraire, les mesures cryoscopiques sont faites dans un but théorique, par exemple pour déterminer l'abaissement des solutions extrêmement diluées des électrolytes et comparer les valeurs obtenues aux résultats des mesures électriques, l'abaissement observé n'est que de quelques centièmes de degrés et on doit déterminer sa valeur avec une précision de $\frac{1}{1000}$ de degré et même plus; dans ces cas la rapidité des mesures importe peu, c'est la précision qui est le point essentiel et pour l'obtenir on doit suivre une technique toute spéciale, correspondant à ce que l'on appelle la *cryoscopie de précision*. Décrivons les deux techniques séparément.

2. *Cryoscopie ordinaire*. — La méthode la plus employée est celle qui a été élaborée par *Beckmann*: 20 à 30 centimètres cubes de la solution sont placés dans une éprouvette à parois minces, on plonge dans la solution le réservoir d'un thermomètre, ainsi qu'un agitateur; l'éprouvette est fermée par un bouchon qui laisse passer la tige du thermomètre et l'agitateur; cette éprouvette est placée dans une deuxième éprouvette un peu plus large, de sorte qu'entre les parois de ces deux éprouvettes il y ait un espace rempli d'air de 5 millimètres d'épaisseur environ; le tout plonge dans un mélange réfrigérant convenable, dont la température est inférieure à la température de congélation de la solution. On agite régulièrement la solution et on suit la descente de la colonne de

mercure dans la tige thermométrique ; la solution se refroidit ainsi au-dessous de son point de congélation, il se produit une surfusion ; lorsque la surfusion atteint environ un demi-degré au-dessous du point de congélation, on provoque la congélation, soit en agitant fortement avec l'agitateur, soit en projetant dans l'éprouvette une parcelle du solvant solidifié ; la congélation se produit alors et le thermomètre monte jusqu'à un certain point ; on continue à agiter régulièrement, on voit alors que le thermomètre reste absolument fixe pendant plusieurs minutes et ce point est pris pour le point de congélation de la solution.

La même opération, faite avec le solvant pur, donne la position du zéro, on obtient donc par soustraction la valeur de l'abaissement du point de congélation.

Quelques précautions doivent être prises pour que les mesures soient exactes à $\frac{1}{100}$ de degré près.

1° Le thermomètre employé est ou bien à zéro fixe, ou bien à zéro variable ; on devra chaque fois faire une mesure avec le solvant pur ; il faudra faire attention à ce que le réservoir plonge tout entier dans la solution.

2° L'agitateur du cryoscope est formé d'une tige de verre à l'extrémité de laquelle est soudé un fil de platine, recourbé en anneau et qui entoure le thermomètre. L'agitation est produite en soulevant et abaissant la tige de verre. Il faut que l'anneau de platine ne sorte pas de la solution pendant l'agitation, la hauteur de soulèvement de l'agitateur sera donc réglée par une marque quelconque ; de plus l'agitateur ne doit pas frotter contre les parois de l'éprouvette ou contre le thermomètre.

3° Le mélange réfrigérant doit avoir une température déterminée qui ne soit pas inférieure de plus de cinq degrés à la température de congélation de la solution ; si la différence est plus grande l'abaissement observé sera trop grand.

4° La surfusion ne doit pas être supérieure à un demi degré, puisque sans cela la quantité de glace qui se forme au moment de la congélation est trop grande et la solution se concentre d'une valeur assez notable, de sorte que l'abaissement mesuré sera plus fort que celui qui correspond à la solution placée dans l'éprouvette.

En tenant compte de ces précautions et en ayant soin de verser

dans l'éprouvette la solution, déjà refroidie au voisinage de son point de congélation, une mesure cryoscopique peut être faite en 15 à 30 minutes et la précision est certainement égale à $\frac{1}{100}$ de degré.

3. *Cryoscopie de précision.* — La technique que l'on doit suivre pour déterminer le point de congélation d'une solution avec une grande précision est très délicate, elle nécessite tout un ensemble de précautions et ne sert que dans des recherches d'ordre théorique.

Pour mieux comprendre les méthodes suivies, il faut d'abord rappeler la définition de la température de congélation d'une solution : on appelle température de congélation d'une solution la température pour laquelle cette solution est en équilibre avec le solvant solide, la pression étant égale à la pression atmosphérique.

D'après cette définition, pour déterminer le point de congélation d'une solution, il faut connaître la température de l'équilibre entre la solution et le solvant solide. Deux méthodes générales ont été proposées : l'une d'elles cherche à réaliser les conditions d'un équilibre parfait et on n'a plus qu'à mesurer la température avec un thermomètre suffisamment précis ; l'autre consiste à faire une mesure cryoscopique dans des conditions bien déterminées et à calculer la vraie température de congélation, celle qui correspond à l'équilibre parfait.

Lorsque l'on opère, comme dans la cryoscopie ordinaire, en produisant une surfusion de la solution et en projetant une parcelle de glace, afin de provoquer la congélation, on voit la colonne du thermomètre monter jusqu'à un certain niveau et rester fixe à ce niveau t ; cette température t correspond à un état d'équilibre, mais ce n'est pas celui qui correspond au vrai point de congélation de la solution. En effet, le thermomètre reste fixe à la température t , puisqu'il y a équilibre entre deux processus inverses : l'un est le refroidissement de la solution se produisant avec une certaine vitesse r ; cette vitesse est proportionnelle à la différence entre la température de la solution et celle du bain réfrigérant ; le deuxième processus est le réchauffement de la solution, produit par la solidification du solvant ; la vitesse s avec laquelle se produit cette solidification est proportionnelle à la différence entre la tem-

pérature t de la solution et la vraie température de congélation t_0 .
On a donc

$$s = k(t_0 - t)$$

k étant un facteur constant.

Le thermomètre restant fixe, il en résulte que les deux vitesses r et s sont égales entre elles, donc on a

$$r = k(t_0 - t)$$

d'où l'on déduit

$$t_0 = t + \frac{r}{k}$$

La vraie température de congélation de la solution (t_0) diffère de la température observée par le terme $\frac{r}{k}$; on voit donc d'abord que la température observée est toujours plus basse que la température de la congélation vraie.

Pour obtenir t_0 on devra donc ou bien rendre le terme $\frac{r}{k}$ négligeable, ou bien calculer la valeur de ce terme.

Comment rendre le terme $\frac{r}{k}$ négligeable? On peut évidemment soit diminuer r , soit augmenter k .

Diminuer r signifie diminuer la vitesse de refroidissement de la solution; dans ce but certains auteurs (*Jones* ⁽¹⁾ *Wildermann* ⁽²⁾ *Abegg* ⁽³⁾) augmentent le volume de la solution, mise dans l'éprouvette cryoscopique; ils emploient jusqu'à un litre de solution chaque fois. D'autres auteurs (*Loomis* ⁽⁴⁾ *Raoult* ⁽⁵⁾ *Ponsot* ⁽⁶⁾) emploient un bain réfrigérant à température très peu inférieure à celle de la solution. Pour obtenir une température bien connue et

(1) JONES. — *Ueber den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen. Zeit. f. phys. Chem.* 11, 1893 et 18, 1895.

(2) WILDERMANN. — *Der experimentelle Beweis der Van't Hoff'schen Konstante, etc. Zeit. f. ph. Ch.* 15, 1894.

(3) ADEGG. — *Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen. Zeit. f. ph. Ch.* 20, 1896, p. 207-233.

(4) LOOMIS. — *Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen. Wied. Ann.* 57, 1896; 60, 1897.

(5) RAOULT. — *Cryoscopie de précision, application à quelques dissolutions aqueuses. Ann. de ch. et de phys.* 1898.

(6) PONSOT. — *Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues. Ann. de ch. et de phys.* 1897.

fixe du bain réfrigérant on emploie souvent des mélanges réfrigérants cryohydratiques (c'est-à-dire avec excès du sel), tels que les suivants :

glace + alun	— 0°,47
» + sulfate de sodium	— 0, 70
» + chromate de potassium neutre , . .	— 1, 00
» + sulfate de potassium	— 1, 50
» + sulfate ferreux	— 2, 00
» + nitrate de potassium	— 3, 00

Quelques auteurs (*Loomis, Raoult*) font varier la température du bain réfrigérant à partir du moment où la congélation est produite et rapprochent ainsi graduellement cette température de celle de la solution.

Enfin *Ponsot* a pensé pouvoir supprimer les effets de rayonnement en produisant sur les parois internes de l'éprouvette une gaine de glace de quelques millimètres d'épaisseur.

Le calcul du terme de correction $\frac{r}{k}$ a été appliqué dans les expériences de *Nernst et Abegg* ⁽¹⁾; ces auteurs opèrent avec deux éprouvettes identiques, l'une d'elles contient de l'eau pure, l'autre la solution, on provoque la congélation seulement dans cette deuxième; on suit la vitesse de refroidissement dans chacune des deux éprouvettes et on calcule le terme correctif qu'il faut ajouter à t pour obtenir la vraie température de congélation t_0 .

Un point délicat dans la cryoscopie de précision est la détermination de la concentration de la solution. Lorsque la glace se forme, la solution se concentre et son titre change. Pour connaître le titre exact de la solution qui correspond au point de congélation mesuré, il faut, ou bien calculer ce titre en partant du titre primitif et en calculant le poids de glace qui s'est formé après la surfusion; ou bien, au contraire, opérer directement, comme l'ont fait *Roloff* ⁽²⁾ et *Ponsot*, retirer un certain volume de la solution au moment de la congélation et déterminer son titre.

Enfin il est nécessaire de régler d'une façon bien convenable l'agitation et de connaître les corrections du thermomètre. Certains

⁽¹⁾ NERNST et ABEGG. — *Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen. Zeit. f. phys. Ch.* 15. 1894, p. 681-693.

⁽²⁾ ROLOFF. — *Zeit. f. phys. Chem.* 18, 1895.

auteurs, *Chrustchow* ⁽¹⁾ et *Hausrath* ⁽²⁾, ont remplacé avantageusement le thermomètre à mercure par une pile thermo-électrique ; la précision est plus grande et, de plus, l'appareil peut être fermé hermétiquement.

61. Résultats obtenus. — 1. L'étude des résultats qui ont été obtenus en cryoscopie peut être faite à deux points de vue : d'une part, les résultats pratiques et, d'autre part, les résultats théoriques.

Au point de vue pratique, la méthode cryoscopique a rendu surtout de grands services pour la détermination du poids moléculaire des corps. Supposons que l'on fasse la cryoscopie d'une solution contenant dans 100 centimètres cubes P grammes d'un corps pur ; on observe un abaissement égal à Δ . Comment calculer le poids moléculaire M du corps ? Si un litre de la solution contient une gramme-molécule d'un corps quelconque, non dissocié, l'abaissement observé sera égal à l'abaissement moléculaire B ; par conséquent une solution contenant M grammes du corps dans un litre aura un abaissement égal à B ; la solution donnée contenant P grammes dans 100 centimètres cubes aura donc un abaissement égal à

$$\frac{B \cdot 10 \cdot P}{M} = \Delta$$

on en déduit pour le poids moléculaire

$$M = \frac{B \cdot 10 \cdot P}{\Delta}$$

Dans cette relation B est l'abaissement moléculaire relatif à une solution contenant une molécule du corps par litre ; donc pour l'eau $B = 1,87$, pour la benzine $B = 4,9$, etc.

Une difficulté s'est présentée, lorsque l'on a cherché à déterminer le poids moléculaire dans des solvants autres que l'eau, dont le poids spécifique est différent de l'unité. En effet, certains auteurs ont rapporté la concentration au poids de la solution, d'autres au poids du solvant, d'autres enfin (par exemple Raoult) rapportent la concentration à 100 molécules-grammes du solvant. Ces différents modes de représentations ont soulevé des discussions très nom-

⁽¹⁾ CHRUSTCHOW. — *Comptes-Rendus*, 1902.

⁽²⁾ HAUSRATH. — *Annalen der Physik*, 9, 1902.

breuses. Nous devons retenir, au point de vue pratique, que la représentation qui semble être la plus avantageuse consiste à exprimer le nombre de grammes du corps contenus dans 100 ou 1000 grammes du solvant; l'abaissement moléculaire sera dans ce cas celui qui correspondra à une solution contenant une gramme-molécule du corps dans 1000 grammes du solvant. Pour l'eau et les solutions diluées on pourra sans inconvénients rapporter la concentration aux volumes, c'est-à-dire indiquer le nombre de grammes du corps contenus dans un litre de la solution.

Un grand nombre de recherches, faites dans un intérêt purement chimiques, ont eu pour but principal d'établir les valeurs de l'abaissement moléculaire pour le plus de solvants possible : c'est ainsi que nous pouvons citer les solvants suivants qui ont été employés en cryoscopie avec des résultats satisfaisants (voir *Landolt-Börnstein, Tabellen*, 3^e éd. 1905, p. 501) :

Solvants	Températures de solidification	Abaissements moléculaires B	Auteurs
Eau	0°	1°,87	Raoult, etc.
Acide acétique	16,75	3,9	Raoult
» formique	8,52	2,8	»
Benzine	5,45	4,9	Eykman
Nitrobenzine	5,28	7,1	Raoult
Acide laurique	43,4	4,4	Eykman
» palmitique	60	4,5	»
p. Toluidine	42,1	5,3	»
Diphénylamine	50,2	8,5	»
Naphtylamine	47,1	8,4	»
Naphtaline	79,6	7,2	»
Phénol	40	7,4	»
Aniline	— 5,96	5,9	Ampola et Rimotori
Bromoforme	7,80	14,4	»
Diméthylaniline	1,96	5,8	»
p. Bromtoluol	26,88	8,2	Paterno
Veratrol	22,5	6,4	»
p. Xylol	16	4,3	»
Phosphore	44,2	38,4	Helff
Mercure	— 40	42,5	Tammann

Lorsqu'on opère avec un même corps dans plusieurs solvants différents, on trouve quelquefois que les poids moléculaires, calculés

d'après les abaissements, ne sont pas égaux entre eux; le plus souvent, dans ce cas, le poids moléculaire trouvé dans un solvant est double ou triple de celui trouvé dans un autre solvant; on en déduit que les molécules dissoutes dans le premier solvant sont doubles ou triples par rapport à celles qui se trouvent dans le deuxième solvant.

C'est ainsi, par exemple, qu'en faisant la cryoscopie du phosphore dans la benzine *Hertz* ⁽¹⁾ déduit le poids moléculaire égal à 123,8 c'est-à-dire une formule moléculaire correspondant à P_4 ; de même pour le soufre et l'iode dans la naphthaline le même auteur trouve comme poids moléculaire $256 = S_8$ et $253 = I_2$.

La cryoscopie permet donc de constater l'existence d'associations moléculaires et de polymérisations des corps dans différents solvants.

Dans certains cas on trouve des nombres qui donnent des valeurs variables des poids moléculaires; ainsi, par exemple, avec les électrolytes les poids moléculaires calculés d'après les abaissements des solutions aqueuses sont trop faibles et varient avec la dilution. Nous avons déjà vu précédemment que ces anomalies ont été expliquées pour les solutions diluées par Arrhenius, en admettant que les ions exercent les mêmes effets sur l'abaissement que les molécules.

D'après cette théorie la cryoscopie peut donc servir à la détermination du degré de dissociation électrolytique d'une solution aqueuse d'électrolyte. On trouvera beaucoup d'exemples de comparaison entre les résultats de conductivité électrique et ceux de cryoscopie dans le livre de *Drucker* ⁽²⁾ (p. 20); les écarts entre ces deux méthodes ne dépassent que rarement 2 %.

2. Nous devons dire encore quelques mots sur les solutions concentrées. Tous les auteurs qui ont fait de la cryoscopie ont remarqué que les solutions concentrées s'écartent des lois simples de la cryoscopie. On trouve, généralement, que l'abaissement est plus fort que celui qui devrait être obtenu théoriquement. Ainsi, par exemple, pour le chlorure de calcium *Jones et Getman* trouvent les valeurs,

(1) *HERTZ*. — *Ueber die Molekulargrösse von Schwefel, Phosphor und Iod in Lösungen*. *Zeit. f. ph. Chem.* 6, 1890., p. 358.

(2) *DRUCKER*. — *Die Anomalie der starken Elektrolyte*. Enke 1905.

suivantes :

CaCl ₂ solution	0,1	normale	$\Delta = 0^{\circ},50$	donc	$\frac{\Delta}{m} = 5,0$
»	1	»	6, 34		6,3
»	2	»	17, 87		8,9
»	2,9	»	37, 40		12,8
»	3,2	»	46, 50		14,3

De même pour le chlorure d'aluminium ces auteurs trouvent ⁽¹⁾

AlCl ₃ solution	0,1	normale	$\Delta = 0^{\circ},58$	donc	$\frac{\Delta}{m} = 5,8$
»	1,2	»	13, 61		11,4
»	1,6	»	23, 87		15,0
»	2,1	»	45, 00		21,2

L'explication des anomalies que présentent les solutions concentrées a été proposée par différents auteurs. Les uns (*Abegg*) proposent de remplacer la formule générale $\Delta = Bm$ par une formule ayant un deuxième terme Cm^2 , de sorte que l'on ait

$$\Delta = Bm + Cm^2$$

C étant une certaine constante.

D'autres (par exemple *Noyes*) ont cherché à étendre aux solutions concentrées la théorie de Van der Waals $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \text{constante}$. Enfin *Jones* et *Getman* admettent la formation d'hydrates dans les solutions concentrées, de sorte que la quantité d'eau se trouve ainsi fortement diminuée. Ces études des solutions concentrées ne peuvent pas être considérées comme terminées, la question est encore à l'étude.

3. Une application générale de la cryoscopie, faite surtout en biologie, sert à déterminer la pression osmotique d'une solution complexe ; on admet généralement que l'abaissement produit par un mélange est égal à la somme des abaissements partiels correspondant à chacun des corps de la solution. Cette règle n'est exacte que pour les solutions diluées dont l'abaissement est égal environ à $0^{\circ},5$. Pour des solutions plus concentrées, on observe souvent des écarts qui sont, quelquefois même, assez considérables. Presque toujours

⁽¹⁾ JONES et GETMAN. — *Ueber das Vorhandensein von Hydraten in Konzentrierten wässrigen Lösungen von Elektrolyten. Zeit. f. phys. Chem.* 49, 1904, p. 385-455.

dans ces cas l'abaissement fourni par un mélange est plus grand que la somme des abaissements partiels.

Ainsi, par exemple, d'après *Tanatar, Choina et Korizeff* (*Zeit. ph. Ch.* 15, 1894) en mettant dans de l'eau une certaine quantité de sucre et d'alcool, on observe un abaissement égal à 5°,45 tandis que le sucre seul produit un abaissement de 0°,93 et l'alcool seul 4°. On trouvera beaucoup d'exemples de cryoscopie de mélanges dans les travaux de *Abegg* ⁽¹⁾ et de *Wildermann* ⁽²⁾.

62. Cas où la partie solide qui se sépare n'est pas pure. Solutions solides. — Nous avons étudié jusqu'ici seulement les cas dans lesquels, en abaissant la température d'une solution, on obtenait le solvant solide pur; c'est le cas le plus général. Mais il arrive aussi quelquefois que la partie solide qui se sépare de la solution contient également une partie du corps dissous; ce cas présente un intérêt pour beaucoup de questions pratiques et théoriques, se rapportant surtout à la règle des phases et à l'étude des mélanges isomorphes et des alliages. Indiquons ici seulement les points essentiels, nous donnerons l'étude complète dans le chapitre sur la règle des phases.

La théorie générale de la congélation des solutions, dans lesquelles la portion solide contient une partie du corps dissous a été faite par *Van't Hoff* ⁽³⁾. D'après cette théorie le corps dissous se trouverait dans la partie solide dans un état comparable à l'état de dissolution, c'est ce que *Van't Hoff* désigne sous le nom de *solution solide*; il admet que les lois des solutions solides sont les mêmes que celles des solutions liquides, en particulier que la tension de vapeur du solvant se trouve abaissée de la même façon dans une solution solide, comme dans une solution liquide. (Voir chapitre suivant).

Si l'on désigne par *B* l'abaissement moléculaire produit par la dissolution de une gramme-molécule dans 1 000 grammes, au lieu de calculer cet abaissement moléculaire par la formule

$$B = \frac{\Delta \cdot M}{10 P}$$

⁽¹⁾ *ABEGG*. — *Zeit. f. ph. Ch.* 15, 1894, p. 209-261.

⁽²⁾ *WILDERMANN*. — *Daltons Gesetz in Lösungen*. *Zeit. ph. Ch.* 25, 1898, p. 711.

⁽³⁾ *VAN'T HOFF*. — *Feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern*. *Z. f. ph. Ch.* 5, 1890, 322.

où P est le nombre de grammes du corps dissous dans 100 grammes du solvant, on devra le calculer d'après la formule suivante :

$$B_1 = \frac{\Delta \cdot M}{10(P_1 - P_2)}$$

où P_1 est le nombre de grammes du corps contenus dans 100 grammes de la partie liquide et P_2 celui contenu dans 100 grammes de la portion solide au moment de la congélation.

Comme B_1 est positif, il en résulte que Δ aura le signe de la différence $P_1 - P_2$. Par conséquent trois cas peuvent se présenter :

1° $P_1 > P_2$ la solution est plus concentrée que la partie solide qui se sépare ; dans ce cas Δ est positif, c'est-à-dire que la température de congélation observée est inférieure à la température de congélation du solvant pur. C'est le cas le plus fréquent, par exemple thiophène + benzine, iode + benzine, pipéridine + benzine, iodoforme + bromoforme, etc.

2° $P_1 = P_2$; la concentration est la même dans les deux phases, dans ce cas $\Delta = 0$, la solution a le même point de congélation que le solvant pur, ce cas a été étudié par *Adriani* (1) pour le mélange des oximes du camphre droit et gauche.

3° $P_1 < P_2$; la partie solide est plus riche en corps dissous que la portion liquide, alors Δ est négatif, c'est-à-dire que la solution se congèle à une température *plus élevée* que la température de congélation du solvant pur ; ce cas se rencontre assez souvent, surtout pour les alliages. Citons comme exemples les solutions de plomb, cadmium, étain et or dans le mercure (*Tammann*) (2) l'antimoine dans l'étain, le β -naphтол dans la naphthaline (*v. Bijlert* (3) *Beckmann et Stock*) (4), carbazol dans le phénantrène (*Garelli*) (5) etc.

La formule précédente permet de calculer la répartition du corps dissous entre la partie solide et le liquide. En effet, on peut déduire la relation suivante :

$$B_1 = B \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = B (1 - \varepsilon)$$

(1) ADRIANI. — *Académie d'Amsterdam*, 1899.

(2) TAMMANN. — *Zeit. f. phys. Chem.* 3, 1890.

(3) V. BIJLERT. — *Zeit. f. ph. Ch.* 8, 1891.

(4) BECKMANN et STOCK. — *Zeit. f. ph. Chem.* 17, 1895.

(5) GARELLI. — *Gazz. Chim. Italiana* 1, 1893.

ε est le coefficient de partage du corps entre le solvant liquide et le solvant solide.

Par conséquent, si l'on connaît l'abaissement moléculaire normal pour un solvant donné, par exemple 4,9 pour la benzine, si en plus on détermine l'abaissement moléculaire que présente ce solvant pour la dissolution d'un corps qui apparaît dans la partie solide, par exemple pour l'iode dissous dans la benzine, on trouve 3,55 comme abaissement moléculaire, on pourra facilement calculer la valeur de ε ; elle est, en effet, égale à

$$\varepsilon = 1 - \frac{B_1}{B}$$

donc dans l'exemple de l'iode dissous dans la benzine on a

$$\varepsilon = 0,33.$$

Tel est le rapport entre les concentrations du corps dissous dans la phase solide et dans la phase liquide. Ce coefficient de partage ε peut du reste être déterminé directement par l'analyse du liquide et des cristaux. La comparaison des résultats obtenus ainsi par le calcul des données cryoscopiques et par des mesures directes est très satisfaisante. Voici quelques exemples numériques.

Thiophène dissous dans la benzine B = 4,9						
Cryoscopie				Mesures directes		
P_1	Δ	B_1	ε	P_1	P_2	ε
0,51	0,192	3,15	0,405	1,22	0,48	0,395
1,12	0,422	3,16	0,405	2,28	0,99	0,435
2,16	0,812	3,15	0,405	4,50	1,87	0,415
2,25	1,213	3,13	0,41	6,44	2,66	0,415
Moyenne : 0,405				Moyenne : 0,42		

Cette concordance entre les valeurs du coefficient de partage ε obtenues par la cryoscopie et par les mesures directes est une preuve que les lois des solutions liquides s'appliquent aux solutions solides.

On a donc le droit de calculer le poids moléculaire d'une substance qui se trouve dans une solution solide ou dans un mélange isomorphe par les mêmes procédés que ceux qui servent au calcul du poids moléculaire des corps en solution liquide.

La formule qui devra être employée pour ce calcul résulte des considérations précédentes. Elle a été établie par *Rothmund* ⁽¹⁾ et appliquée par *Reinders* ⁽²⁾ au mélange $\text{HgBr}_2 + \text{HgI}_2$ et par *Roozeboom* ⁽³⁾ à l'étude de l'état moléculaire du carbone dans la fonte. Prenons ce dernier comme exemple.

Soit t_0 la température de fusion du fer = 1600° , t_1 la température à laquelle le fer fondu contenant C_1 ‰ de carbone laisse déposer des cristaux qui contiennent C_2 ‰ de carbone; B l'abaissement moléculaire du fer = $\frac{0,002 T^2}{\rho}$, comme $\rho = 20$ calories on a $B = 327^\circ$.

Dans ce cas le poids moléculaire du corps dissous est égal à

$$M = 10. B \frac{C_1 - C_2}{t_0 - t_1}$$

telle est la formule de Rothmund.

On trouve, par exemple, que pour $C_1 = 2^{\text{sr}}85$ de carbone pour 100 grammes de fer, on a $C_2 = 1^{\text{sr}}50$ ‰ et $t_1 = 1250^\circ$. On obtient donc pour le poids moléculaire du carbone dissous dans le fer fondu

$$M = 3270. \frac{2,85 - 1,50}{1600 - 1250} = 12,62$$

donc le carbone est monoatomique dans le fer en fusion, ainsi que dans les cristaux de martensite.

On voit donc quel intérêt pratique considérable pour l'étude des alliages peut avoir l'étude des solutions solides. Nous y reviendront du reste encore avec détails dans le chapitre relatif à la règle des phases.

⁽¹⁾ ROTHMUND. — *Zeit. f. ph. Chem.* 24, 1897, p. 705.

⁽²⁾ REINDERS. — *Zeit. f. ph. Chem.* 32, 1900, p. 494.

⁽³⁾ ROOZEBOOM. — *Le fer et l'acier au point de vue de la doctrine des phases. Contribut. à l'étude des alliages.* Paris, 1901, p. 362.

CHAPITRE IX

TONOMÉTRIE ET EBULLIOSCOPIE

63. Abaissement de la tension de vapeur des solutions.
Lois de v. Babo, Wüllner, Raoult, Vant'Hoff et Arrhénius
— 1. *Loi de v. Babo.* — On sait, depuis très longtemps, que l'addition d'un sel à l'eau élève le point d'ébullition et abaisse la tension de vapeur. Des mesures quantitatives de ces variations ont été faites par Gay-Lussac, Faraday, Prinsep, Griffiths, Legrand, etc. ; mais aucune loi précise n'avait été déduite par ces auteurs. Seulement *Prinsep* indique que *le rapport de la tension de vapeur d'une solution aqueuse d'un sel à la tension de vapeur de l'eau ne varie pas avec la température.* Cette loi ne fut bien démontrée que par *v. Babo* ⁽¹⁾, elle porte le nom de ce dernier physicien.

Si nous désignons par F la tension de vapeur de l'eau et par F' celle de la solution, prise à la même température, la loi de Babo dit que le rapport $\frac{F'}{F}$ est indépendant de la température. On en déduit immédiatement que la valeur de $\frac{F - F'}{F}$, c'est-à-dire de l'abaissement relatif de tension de vapeur, ne varie pas avec la température.

Cette loi de Babo a été ensuite étudiée par plusieurs auteurs ; dans beaucoup de cas, surtout pour les sels, on a trouvé qu'elle n'est pas exacte et on a proposé différentes formules empiriques. Ainsi *Wüllner* et après lui *Pauchon* ⁽²⁾ représentent l'abaissement

⁽¹⁾ V. BABO. — *Jahrb. f. Chem.* 1, 1847 et 10, 1857.

⁽²⁾ PAUCHON. — *Comptes R. Ac. d. Sc.* 89, 1879.

relatif de la tension de vapeur par la formule

$$\frac{F - F'}{F} = a + bF$$

a et b étant deux coefficients indépendants de la température.

Raoult a repris cette étude; il étudie le premier les solutions non aqueuses, et il trouve que pour les solutions dans l'éther, la benzine, l'alcool, etc. le rapport $\frac{F - F'}{F}$ est « pratiquement » indépendant de la température; voici quelques exemples (1):

Mélange de 16^{sr},482 d'essence de térébenthine et de 100 grammes d'éther.

t	F	F'	$\frac{F - F'}{F} \times 100$
21°,8	472,3 mm.	430,7 mm.	8,8
18°,2	408,5 mm.	468,7 »	9,0
3°,6	224 »	204,7 »	8,6
1°,1	199 »	188,1 »	8,5
Mélange de 32 ^{sr} ,14 d'azotate de calcium et de 100 grammes d'alcool.			
79°,32	819,2 »	749,1 »	8,55
60°,20	305,6 »	279,5 »	8,50

L'étude théorique de cette question, fondée sur l'application de la formule de Clausius-Clapeyron, a montré ultérieurement que ce rapport $\frac{F - F'}{F}$ doit varier un peu avec la température; il est, en effet, proportionnel au rapport $\frac{d'}{d}$ de la densité de vapeur saturée (d'), à la densité théorique d , déduite de la loi d'Avogadro (v. Raoult, p. 27). Comme ce rapport $\frac{d'}{d}$ augmente un peu avec la température, il en résulte que l'abaissement relatif de la tension de vapeur d'une solution doit aussi augmenter un peu avec la température.

2. *Loi de Wüllner.* — L'étude de l'influence de la concentration d'une solution sur l'abaissement de la tension de vapeur a été faite

(1) RAOULT. — *Tonométrie*, Scientia 1900, p. 25.

d'abord par *Wüllner* ⁽¹⁾; cet auteur énonce la loi suivante : *l'abaissement de la tension de vapeur de l'eau produit par la dissolution d'un corps non volatil est proportionnel à la quantité de ce corps dissous*. Par conséquent on peut écrire $F - F' = Km$, m étant la concentration de la solution.

En réunissant la loi de Babo et celle de *Wüllner* en une formule, on obtient la relation :

$$\frac{F - F'}{F} = Km$$

la constante K étant indépendante de la température.

Cette loi de *Wüllner* a été vérifiée pour un grand nombre de corps différents. *Wüllner* et tous les auteurs jusqu'en 1885 exprimaient la concentration des solutions en grammes ; ils trouvaient ainsi pour chaque corps la proportionnalité entre l'abaissement de la tension de vapeur et la concentration, mais le coefficient de proportionnalité variait d'un corps à l'autre. Il ne semblait être relié à aucune grandeur physique. *Ostwald* ⁽²⁾ dans la première édition de sa chimie générale, en 1883, remarque que le coefficient de proportionnalité acquiert presque la même valeur pour tous les corps, lorsque l'on exprime les concentrations en molécules-grammes ; il conclut que l'abaissement « moléculaire » de la tension de vapeur est constant. Ainsi il trouve pour NaCl 27, Na_2SO_4 26, NaNO_3 25, KCl 24, KNO_3 22, etc.

Tammann ⁽³⁾ a publié ensuite les résultats d'un très grand nombre de déterminations de la tension de vapeur, faites pour des solutions aqueuses de 185 corps différents. Les mesures ont été faites à 100 degrés. L'auteur exprime les concentrations en grammes-molécules du corps dissous dans 1000 grammes d'eau ; en étudiant la variation de l'abaissement de tension de vapeur avec la concentration, *Tammann* trouve qu'il n'y a pas de proportionnalité parfaite ; on peut exprimer cette relation par la formule empirique suivante :

$$F - F' = am + bm^2$$

(1) WÜLLNER. — *Dissert.* 1856, *Poggend. Ann.* v. 103, 1858 ; v. 105, 1858 ; v. 110, 1860.

(2) OSTWALD. — *Lehrbuch d. allgemeinen Chemie.* I, p. 707.

(3) TAMMANN. — *Die Dampftensionen der Lösungen.* *Wiedem. Ann.* v. 24, 1885 ; *Mém. de l'Acad. de St-Petersbourg*, XXXV, 1887, p. 172.

le coefficient b est toujours beaucoup plus faible que a , mais il n'est pas égal à zéro, comme l'exige la loi de Wüllner. Disons tout de suite que sur les 185 corps étudiés par Tammann il n'y a que cinq non électrolytes, tous les autres 180 sont des électrolytes.

En comparant les valeurs des abaissements de tension de vapeur pour différents corps, Tammann trouve que pour des corps de formule chimique analogue les abaissements moléculaires sont presque égaux entre eux. Voici quelques exemples, pris dans le travail de Tammann; les nombres représentent en millimètres Hg les abaissements pour les solutions normales de différents corps.

I. Corps	F — F'	II. Corps	F — F'	III. — Corps	F — F'	IV. Corps	F — F'
Glycocolle	12,2	KCl . . .	24,4	Acides arsénique . .	15,0	CaCl ₂ . . .	39,3
Alanine	12,5	KCN . . .	22,8	» phosphorique . .	14,0	CaBr ₂ . . .	44,2
Leucine	10,5	NaCl . . .	25,2	» borique . . .	12,3	SrCl ₂ . . .	38,8
Asparagine	12,4	NH ₄ Cl . .	23,7	» lactique . . .	12,4	BaCl ₂ . . .	36,7
Salicine	10,8	LiCl . . .	25,5	» succinique . . .	12,4	BaBr ₂ . . .	38,8
		KNO ₃ . . .	22,8	» malique . . .	13,5	MgCl ₂ . . .	39,0
		NaNO ₃ . .	22,5	» tartrique . . .	14,3	NiCl ₂ . . .	37,0
		KCO ₂ H . .	23,6	» citrique . . .	15,0	CoCl ₂ . . .	34,8
		KCO ₂ CH ₃	24,0			Zn(NO ₃) ₂	39,0

La signification de ces groupes n'avait pas été entrevue par Tammann, elle n'est devenue claire qu'à la suite des recherches d'Arrhenius; on voit, en effet, immédiatement que le premier groupe comprend les non électrolytes, le second des électrolytes fortement dissociés, dont chaque molécule donne deux ions, le troisième des acides très faiblement dissociés, enfin le quatrième des sels qui se dissocient en trois ions.

3. *Loi de Raoult.* — L'importance générale de l'étude des tensions de vapeur des solutions a été montré par les recherches de Raoult (1). Dans sa première note (1878) il fait ressortir la

(1) RAOULT. — *Sur les tensions de vapeur et sur le point de congélation des dissolutions salines.* C. R. Ac. d. Sc. Juillet 1878.

— *Lois générales sur les tensions de vapeur des dissolvants.* C. R. Mai 1887.

— *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther.* Ann. de chim. et de phys. XV, 1888. — *Sur les tensions de vapeur des dissolutions.* Ann. de chim. et de phys. XX, 1890.

relation qui existe entre l'abaissement du point de congélation d'une solution et l'abaissement de la tension de vapeur; ces deux abaissements « correspondent à une même action chimique, qui est la séparation d'une petite quantité d'eau pure, « soit sous forme de vapeur, soit sous forme de glace, et ils semblent « dus à une même cause qui est l'affinité de la dissolution saline « pour l'eau. S'il en est ainsi, ces deux effets doivent suivre les « mêmes lois ». Raoult compare donc ces deux abaissements pour toute une série de solutions salines, et il trouve un parallélisme complet : l'abaissement relatif de la tension de vapeur est égal environ à un centième de l'abaissement du point de congélation, c'est-à-dire $\frac{F - F'}{F} = \frac{\Delta}{100}$.

Dans cette même note Raoult indique déjà que l'abaissement d'une solution contenant 1 gramme % est d'autant plus faible que le poids moléculaire du corps est plus grand.

Ce qui distingue surtout Raoult des auteurs précédents, ce qui constitue sa principale originalité dans les recherches de tonométrie, c'est qu'il a le premier étudié les abaissements des tensions de vapeur pour toute une série de solvants différents; ses expériences portent, en effet, sur l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, l'amylène, le chloroforme, le bromure d'éthyle, l'acétone, l'alcool méthylique la benzine, l'alcool, l'acide acétique et l'acide formique. En comparant ainsi les résultats obtenus pour ces différentes solutions, Raoult montre que *dans un même dissolvant l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur reste sensiblement constant, quelle que soit la nature de la substance dissoute*. On peut donc écrire $\frac{F - F'}{F} = K.m$, K étant une constante qui a la même valeur pour un solvant donné, quel que soit le corps dissout, à condition que l'on exprime la concentration m en molécules-grammes contenues dans 1 000 grammes du solvant.

Raoult établit que la valeur de K peut être encore simplifiée; si l'on représente par N le nombre de molécules-grammes du solvant contenues dans 1 000 grammes, la valeur de l'abaissement relatif de la tension de vapeur pourra s'écrire :

$$\frac{F - F'}{F} = \frac{m}{N}$$

Nous avons établi dans le premier chapitre (p. 11) cette relation, nous ne nous y arrêtons donc pas ici.

Cette loi de Raoult n'est exacte que s'il s'agit de solutions diluées : dans le cas des solutions concentrées elle fait défaut. Raoult montre que dans ces cas on doit employer une formule un peu différente qui est :

$$\frac{F - F'}{F} = \frac{\varepsilon m}{N + m}$$

ε est une constante généralement très voisine de l'unité ; la nouvelle loi peut donc s'énoncer de la manière suivante : *l'abaissement relatif de tension de vapeur d'une solution est proportionnel au rapport qui existe entre le nombre de molécules dissoutes et le nombre total des molécules du mélange.* Voici quelques exemples, donnés par Raoult, qui montrent que cette loi s'applique dans des limites de concentration très larges.

Essence de térébenthine et éther. Température 20° environ.

$\frac{m}{N + m} \times 100$	$\frac{F - F'}{F} \times 100$	Rapport des deux = ε
5,81	6,0	1,02
23,3	21,9	0,94
60,2	55,9	0,93
94,7	91,8	0,97
<i>Benzoate d'éthyle + éther. Température = 20°.</i>		
4,9	4,85	0,99
9,6	9,3	0,97
86,2	81,5	0,95

La signification de la constante ε a été établie plus tard par Raoult et Recoura (1), ils montrent que cette constante est égale au

(1) RAOULT et RECOURA. — *Sur la tension de vapeur de dissolutions faites dans l'acide acétique.* C. R. Ac. d. Sc. Février 1890.

— RAOULT. — *Les densités des vapeurs saturées, dans leurs rapports avec les lois de congélation et de vaporisation des dissolvants.* C. R. Décembre 1894 et Zeit. f. ph. Ch. 13, 1894.

rapport entre la densité de vapeur saturée du solvant et la densité théorique de cette même vapeur, telle qu'elle résulte de la loi d'Avogadro; donc $\varepsilon = \frac{d'}{d}$.

Calculons à quoi est égal l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur, dans le cas d'une solution diluée. Nous avons vu que l'on a la relation $\frac{F - F'}{F} = \frac{m}{N}$; l'abaissement moléculaire est, par définition, l'abaissement relatif de tension de vapeur produit par la dissolution d'une gramme-molécule du corps dans 1000 grammes du solvant; on a donc $m = 1$ et $N = \frac{1000}{M}$, où M est le poids moléculaire du solvant. Par conséquent l'abaissement moléculaire doit être égal à $\frac{F - F'}{F} = \frac{M}{1000}$ (voir aussi chap. 1, p. 11).

Les expériences de Raoult lui ont donné une confirmation assez bonne de cette relation, voici, en effet, les valeurs trouvées :

Solvants	Poids moléculaires M	Abaissements moléculaires K
Eau	18	0,0185
Chlorure phosphoreux	137,5	0,149
Sulfure de carbone	76	0,080
Tétrachlorure de carbone	154	0,162
Chloroforme	119,5	0,130
Amylène.	70	0,074
Benzine	78	0,083
Iodure de méthyle.	142	0,149
Bromure d'éthyle	109	0,118
Ether.	74	0,071
Acétone	58	0,059
Alcool méthylique.	32	0,033
» éthylique	46	0,047
Acide acétique.	60	0,097
» formique	46	0,071

On voit que pour tous les solvants, sauf pour les deux derniers, la relation précédente est vérifiée d'une façon satisfaisante. L'écart des deux derniers s'explique par le fait que ces deux solvants présentent des anomalies de densité de vapeur; le rapport $\frac{d'}{d}$ est, en

effet, égal à 1,66 pour l'acide acétique et à 1,34 pour l'acide formique.

Les nombres précédents permettent de calculer la tension de vapeur d'une solution donnée, lorsqu'on connaîtra la tension de vapeur du solvant pur à la même température. Exemple : quelle est la tension de vapeur d'une solution de saccharose à 10 % à la température de 100 degrés ?

Le poids moléculaire du sucre est égal à 342, donc

$$m = \frac{100}{342} = 0,29;$$

la tension de vapeur de l'eau à 100° est égale à $F = 760$ millimètres Hg, l'abaissement moléculaire de l'eau est 0,0185; donc on a

$$\frac{760 - F'}{760} = 0,0185 \times 0,29 = 0,005365,$$

d'où l'on déduit $760 - F' = 4^{\text{mm}},08$, donc $F' = 755^{\text{mm}},92$ Hg.

Inversement la mesure de l'abaissement de tension de vapeur peut servir à la détermination du poids moléculaire d'un corps dissous non volatil.

En étudiant les solutions aqueuses Raoult a remarqué que, pour un grand nombre de corps, les lois précédentes ne s'appliquent pas; d'une manière générale tous les électrolytes font exception. L'explication et l'étude complète de cette anomalie, présentée par les électrolytes, a été faite d'abord par Arrhenius.

4. *Recherches de Van't Hoff et d'Arrhenius.* — L'étude théorique des relations qui existent entre l'abaissement de la tension de vapeur des solutions et les autres propriétés de ces solutions a été faite, d'une façon très complète, par Van't Hoff. Quelques essais avaient déjà été faits avant lui. Ainsi Kirchhoff⁽¹⁾, en appliquant la formule de Clausius-Clapeyron, a établi une relation mathématique entre la chaleur de dissolution d'un corps et les tensions de vapeur de la solution et du solvant. Ensuite Guldberg⁽²⁾ montra par un raisonnement thermodynamique que l'abaissement relatif de la tension

(1) KIRCHHOFF. — *Poggend. Ann.* 104, 1856.

(2) GULDBERG. — *C. R. Ac. d. Sc.*, t. 70, 1870.

de vapeur doit être proportionnel à l'abaissement du point de congélation d'une solution. Mais c'est *Van't Hoff* (1) qui a le premier énoncé les lois générales qui relient l'abaissement de la tension de vapeur à la pression osmotique, à l'abaissement du point de congélation et à la chaleur latente de vaporisation d'une solution.

La relation entre la pression osmotique et l'abaissement de tension de vapeur d'une solution peut être établie par plusieurs procédés différents ; le plus élémentaire, donné par *Arrhenius* (2) et que nous avons indiqué dans le 1^{er} chapitre, p. 7, consiste à écrire les conditions d'équilibre entre une solution et le solvant, lorsqu'elles communiquent par une membrane hémiperméable, les surfaces libres n'étant séparées que par un espace rempli de vapeur du solvant. Nous avons vu que pour les solutions diluées ce raisonnement conduit à la relation

$$\frac{F - F'}{F} = \frac{m}{N}$$

Le deuxième mode de raisonnement consiste à faire parcourir au système un cycle réversible à température constante et à écrire que le travail extérieur est nul.

Indiquons brièvement ce raisonnement : supposons que nous ayons une solution contenant dans un litre N molécules-grammes du solvant et m mol. du corps dissous ; plaçons cette solution dans un cylindre, ayant un piston à paroi hémiperméable, et en abaissant ce piston faisons sortir par osmose de la solution une molécule-gramme du solvant ; la pression osmotique de la solution étant égale à π , en supposant le cylindre suffisamment grand pour que la variation de la concentration de la solution soit négligeable, le travail nécessaire pour cette opération est égal à $\pi \cdot u$, u étant le volume occupé par un mol. de solvant dans la solution ; il est évident que ce volume est égal à $\frac{1}{N}$ litres, donc le travail de cette partie du cycle est égal à $\frac{\pi}{N}$. Faisons maintenant évaporer cette quantité de solvant en maintenant la température constante, égale à T , la tension de vapeur saturée étant égale à F ; il faut dépenser une certaine quantité de chaleur Q . Ramenons maintenant cette vapeur

(1) VAN'T HOFF. — *Acad. de Stockholm*, 1885.

(2) ARRHENIUS. — *Zeit. f. ph. Ch.* 3, 1889.

de la pression F à la pression F' , le travail sera égal à $RT \ln \frac{F'}{F}$, ainsi que nous l'avons établi dans le premier chapitre, p. 21 ; nous supposons pour cela que la loi de Boyle-Mariotte s'applique à la vapeur du solvant et que la densité de cette vapeur correspond à sa valeur théorique, telle qu'elle résulte de la loi d'Avogadro, c'est-à-dire que la valeur de R est égale à 0,0821 (litres-atmosphères). Enfin condensons cette vapeur, mise en contact avec la solution, tout en maintenant constante la température ; la chaleur dégagée sera égale à Q . Ecrivons donc que la somme des travaux de ces quatre processus réversibles est égale à zéro, nous obtenons :

$$\frac{\pi}{N} + Q + RT \ln \frac{F'}{F} - Q = 0$$

par conséquent

$$(1) \quad RT \ln \frac{F'}{F} = \frac{\pi}{N}.$$

Il suffit de substituer la valeur de la pression osmotique π ; si le corps dissous n'est pas dissocié on a

$$\pi = RTm$$

donc la formule définitive devient

$$(2) \quad \ln \frac{F'}{F} = \frac{m}{N}.$$

Il est facile de simplifier encore cette dernière formule ; en effet, on a l'identité $\frac{F}{F'} = 1 + \frac{F - F'}{F'}$, le rapport $\frac{F - F'}{F'}$ étant petit on peut remplacer le logarithme de $\frac{F}{F'}$, c'est-à-dire de $1 + \frac{F - F'}{F'}$ par la valeur très voisine $\frac{F - F'}{F'}$. En substituant dans la formule (2) nous obtenons donc

$$\frac{F - F'}{F'} = \frac{m}{N}$$

ou encore

$$(3) \quad \frac{F - F'}{F} = \frac{m}{N + m}.$$

Telle est la formule théorique qui relie l'abaissement relatif de

la tension de vapeur à la composition de la solution; c'est, on le voit, la loi de Raoult énoncée plus haut : l'abaissement relatif de la tension de vapeur est égal au rapport entre le nombre de molécules du corps dissous et le nombre total de molécules du mélange.

Pour établir la relation (2), nous avons supposé, d'une part, que la loi de Boyle-Mariotte s'appliquait à la vapeur du solvant, et d'autre part, que le corps dissous n'était pas dissocié. Or, il arrive souvent que la tension de vapeur d'un liquide s'écarte de sa valeur théorique qui résulte de la loi d'Avogadro, dans ce cas on doit remplacer la constante R par la valeur $\frac{d}{d'}R$, d et d' étant les densités de vapeur théorique et réelle.

La formule (1) devient donc :

$$RT \ln \frac{F}{F'} = \frac{d'}{d} \cdot \frac{\pi}{N} = \varepsilon \cdot \frac{\pi}{N}$$

où ε est le rapport $\frac{d'}{d}$ (ainsi que nous l'avons indiqué plus haut).

Si le corps dissous est partiellement dissocié, nous avons vu dans les chapitres précédents que la pression osmotique de la solution est égale à

$$\pi = iRTm$$

le coefficient i étant plus grand que l'unité.

Donc la formule générale qui relie l'abaissement de la tension de vapeur à la composition de la solution devient :

$$(4) \quad \frac{F - F'}{F} = \varepsilon \cdot i \cdot \frac{m}{N + m}.$$

64. Élévation du point d'ébullition des solutions. Loi de Van't Hoff. — Nous avons supposé jusqu'ici que la température restait bien constante et que seulement la tension de vapeur changeait. Il faut maintenant examiner le cas inverse où la tension de vapeur reste fixe et c'est la température qui varie. On sait que pour tous les liquides la tension de vapeur varie avec la température; cette variation est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron :

$$(5) \quad L = \frac{T}{E}(u' - u) \cdot \frac{dF}{dT}$$

où L est la chaleur latente de vaporisation, u' le volume occupé par 1 gramme de vapeur, u le volume de 1 gramme du liquide, E l'équivalent mécanique de la chaleur, dF et dT les variations de la tension de vapeur et de la température.

La chaleur latente de vaporisation étant positive, il en résulte que la tension de vapeur augmente avec la température.

Lorsqu'on compare une solution avec le solvant pur, on peut se demander pour quelle température T' la solution aura la même tension de vapeur que celle du solvant pour T . Puisque à la même température nous avons vu que la tension de vapeur de la solution est inférieure à celle du solvant pur, il s'en suit immédiatement que T' doit être supérieur à T .

En particulier la température d'ébullition, qui correspond à une tension de vapeur égale à 760 mm. Hg, sera plus élevée pour la solution que pour le solvant pur.

C'est, en effet, un fait connu depuis très longtemps que l'addition d'un corps soluble quelconque (non volatil) dans l'eau élève le point d'ébullition.

Il y a lieu d'étudier quelles sont les lois d'élévation du point d'ébullition. Ces lois ont été formulées par Raoult, Van't Hoff, Arrhenius et vérifiées par un grand nombre d'expériences d'abord par Beckmann.

La formule précédente (5) peut être simplifiée; en effet, le volume u de 1 gramme de solvant liquide est négligeable par rapport à u' (ainsi pour l'eau u est mille fois plus petit que u'), donc on peut écrire :

$$(6) \quad dT = \frac{T \cdot u'}{E \cdot L} \cdot dF$$

les valeurs de T , u' , E et L étant constantes pour un solvant et une température données, il en résulte que l'on peut écrire

$$dT = H \cdot dF$$

H étant indépendant de la nature et de la quantité du corps dissous. Pour des solutions diluées nous pouvons donc dire que

$$T' - T = H(F - F')$$

l'élévation du point d'ébullition d'une solution est proportionnelle à l'abaissement de tension de vapeur.

Par conséquent, il en résulte immédiatement que l'élévation du point d'ébullition est proportionnelle à la concentration de la solution.

Cherchons maintenant la valeur du coefficient de proportionnalité H . Il faut dans la formule (6) substituer u' et E par leurs valeurs explicites.

Le volume u' occupé par 1 gramme de vapeur du solvant à la température de T degrés et la pression F est égal en litres à

$$u' = \frac{T}{273} \times \frac{760}{F} \times \frac{1}{1,1293} \times \frac{1}{d}$$

d est la densité de la vapeur par rapport à l'air et 1,293 le poids de 1 litre d'air à 0° et 760 millimètres.

La densité d de la vapeur est égale à $\frac{M}{28,88}$ d'après la loi d'Avogadro. (M est le poids moléculaire du solvant, 28,88 = $2 \times 14,44$, l'air est 14,44 fois plus lourd que l'hydrogène).

Donc on a en substituant :

$$u' = \frac{T}{273} \times \frac{760}{F} \times \frac{1}{1,293} \times \frac{28,88}{M} = 62,18 \times \frac{T}{F \cdot M}$$

Dans la formule (5) la pression est exprimée en kilogrammes par mètre carré, pour l'exprimer en millimètres de mercure il faut multiplier par la densité de mercure 13,596 ; enfin $E = 426$; donc en substituant toutes ces valeurs dans la formule (6) on obtient :

$$dT = \frac{62,18 \times 13,596}{426 \cdot M} \cdot \frac{T^2}{L} \cdot \frac{dF}{F} = 1,99 \cdot \frac{T^2}{L} \cdot \frac{dF}{F} \cdot \frac{1}{M}$$

ou encore

$$T' - T = 1,99 \cdot \frac{T^2}{L} \cdot \frac{F - F'}{F \cdot M}$$

Nous avons vu plus haut que l'abaissement relatif de tension de vapeur est pour les solutions diluées égal à

$$\frac{F - F'}{F} = \frac{m \cdot M}{1000}$$

donc $\frac{F - F'}{F \cdot M} = \frac{m}{1000}$, en substituant cette valeur dans la formule précédente nous obtenons la formule définitive de l'élévation du

point d'ébullition (en remplaçant 1,99 par 2);

$$(7) \quad T' - T = 0,002 \frac{T^2}{L} \cdot m$$

C'est cette formule qui porte le nom de formule ou *loi de Van't Hoff*.

Lorsque $m = 1$, c'est-à-dire si la solution contient pour 100 grammes du solvant une gramme-molécule du corps dissous l'élévation du point d'ébullition est égale à

$$T' - T = 0,002 \frac{T^2}{L}$$

c'est l'*élévation moléculaire* que nous désignerons par la lettre θ .

La loi de Van't Hoff permet de calculer la valeur de cette élévation moléculaire, lorsque l'on connaît la température d'ébullition du solvant et la chaleur latente de vaporisation. Connaissant ainsi la valeur de θ pour un solvant donné, on pourra facilement déterminer par la mesure de l'élévation du point d'ébullition le poids moléculaire d'un corps dissous. La technique a été élaborée par Beckmann.

Inversement si l'on détermine la valeur de θ pour une solution normale, on peut calculer la chaleur latente de vaporisation du solvant.

Voici quelques exemples numériques : Pour l'eau on a

$$T = 273 + 100 = 373,$$

la chaleur latente de vaporisation de l'eau est $L = 536,35$, donc, d'après la formule $\theta = 0,002 \times \frac{373^2}{536,35} = 0^{\circ},52$; la valeur de l'élévation moléculaire du point d'ébullition observée directement est égale en moyenne aussi à $0^{\circ},52$.

Le tableau suivant contient les valeurs de θ pour d'autres solvants. (Voir le tableau de la page 207).

L'accord est très bon. Ces résultats permettent donc, pour une solution quelconque, de calculer la température d'ébullition. Exemple : quelle est la température d'ébullition d'une solution contenant pour 100 grammes d'eau 12 gr. de sucre ?

Pour 1000 grammes de solvant il y a 120 grammes de sucre,

le poids moléculaire du sucre est égal à 342, donc $m = \frac{120}{342} = 0,35$. L'élévation du point d'ébullition sera donc égale à $T' - T = \theta$. $m = 0,52 \times 0,35 = 0,182$. La température d'ébullition de cette solution sera donc égale à $100^{\circ},182$, nous trouvons dans une expérience de Beckmann pour cette solution $100^{\circ},169$.

Solvants	Température d'ébullition T	Chaleur latente de vaporisation L	Élévation moléculaire θ	
			calculée	observée
Benzine	273 + 80,3	93,4	2 ^o ,64	2 ^o ,49
Alcool	273 + 78,3	214,9	1 ^o ,15	1 ^o ,15
Ether	273 + 34,9	90,11	2 ^o ,11	2 ^o ,15
Acétone	273 + 56,3	129,7	1 ^o ,67	1 ^o ,68
Acide acétique	273 + 118,1	97,0	3 ^o ,13	3 ^o ,18
Acide formique.	273 + 100,8	120,4	2 ^o ,31	2 ^o ,30

65. Technique des mesures de tension de vapeur des solutions. — 1. *Méthode manométrique.* — La méthode, employée par Wüllner, Tammann, Raoult, Beckmann, et beaucoup d'autres auteurs, consiste à introduire une certaine quantité de la solution dans un tube barométrique au dessus du mercure; on fait en même temps une expérience avec le solvant pur et on mesure au cathétomètre la différence des niveaux du mercure dans les deux tubes. Cette différence donne en mm. Hg l'abaissement de tension de vapeur de la solution. Pour que la température soit fixe, le tout est emprisonné dans une étuve à température bien déterminée et constante.

La méthode présente plusieurs difficultés : l'introduction du liquide dans le tube barométrique se fait dans les appareils de Raoult et Beckmann par la partie supérieure de ce tube, qui est ouvert en haut et peut être fermé lorsque le liquide est introduit; il est évident que l'on doit éviter toute rentrée d'air et surtout chasser les gaz dissous dans le liquide. Les mesures avec ces appareils ne comportent pas de précision supérieure à un dixième ou même un cinquième de mm. Hg. Il en résulte que, même en opérant à la température voisine du point d'ébullition, cette méthode manométrique ne peut servir que pour des solutions concen-

trées ; en effet, pour une solution aqueuse contenant 1 gramme-molécule pour 1 000 grammes l'abaissement de la tension de vapeur à 100° est égal à 13^{mm},7 Hg ; pour une solution dans l'éther de même concentration (1 mol. pour 1 000 grammes éther) à la température d'ébullition de l'éther l'abaissement sera égal à 53^{mm},2 Hg ; donc il sera difficile de faire des mesures précises pour des solutions aqueuses au dessous de la demie-normale et pour des solutions éthérées au dessous de la $\frac{1}{10}$ normale.

Cette méthode tonométrique a été rendue beaucoup plus sensible par l'emploi d'un tonomètre différentiel par *Bremer* ⁽¹⁾, *Dieterici*, ⁽²⁾

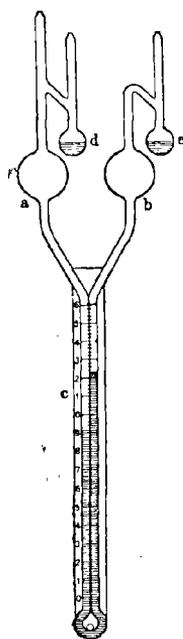


Fig. 13.

et surtout *Smits* ⁽³⁾. On met dans deux ballons *e* et *d* le solvant pur et la solution ; ces deux ballons communiquent par un tube en U rempli à la partie inférieure avec de l'huile ou de l'aniline ; on fait le vide dans tout l'appareil et on plonge le tout dans une étuve à température fixe ; il s'établit une dénivellation du liquide dans le tube en U et la différence du niveau correspond à la différence des tensions de vapeur. Le liquide étant environ quinze fois moins dense que le mercure, la précision peut être plus grande qu'avec un manomètre à mercure. *Smits* augmente encore la sensibilité de l'appareil en employant un tube en U qui porte aux deux extrémités des élargissements : la partie élargie du tube est remplie avec une solution aqueuse de silicate de potassium et la partie inférieure avec de l'aniline (voir figure avec description complète dans *Zeitsch. f. phys. Chem.* 39, 1892, p. 385). On peut percevoir avec cet appareil des différences de tension de vapeur de 0^{mm},00025 Hg.

Enfin *Smits* a refait ses déterminations de tension de vapeur en se servant du manomètre à mercure, construit par *Lord Rayleigh* ⁽⁴⁾ et employé par lui pour étudier la loi de

(1) BREMER. — *Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas*, 6, 1888,

(2) DIETERICI. — *Wiedem. Ann.* 42, 1893 ; 62, 1897 ; 67, 1899.

(3) SMITS. — *Arch. Neel.* 1, 1897 ; *Zeit. f. ph. Chem.* 39, 1902 et 51, 1905.

(4) LORD RAYLEIGH. — *Zeit. f. ph. Chem.* 37, 1901.

Boyle-Mariotte pour des gaz à très faible pression (entre 1,5 et 0^{mm},01 Hg.); ce manomètre permet de percevoir des différences de 0^{mm},00045 Hg.

2. *Méthodes des pesées.* — Cette méthode consiste à déterminer le poids de la vapeur, formée pendant un certain temps par la solution et par le solvant pur. Il est évident que la différence de ces poids correspond à la différence de tension de vapeur. La méthode a été indiquée n'abord par *Ostwald* (1) et appliquée ensuite par *Walker* (2) aux solutions aqueuses et par *Bredig et Will* (3) aux solutions alcooliques. On place en série trois tubes à boules de Liebig et un tube à ponce sulfurique; dans les deux premiers tubes on met la solution étudiée et dans le troisième l'eau pure. On fait passer un courant d'air pendant 24 heures. L'augmentation de poids du tube à acide sulfurique correspond à la tension de vapeur de l'eau, et la perte de poids des tubes contenant la solution correspond à la tension de vapeur de la solution. Cette méthode est surtout avantageuse par sa grande simplicité et, conduite avec des précautions suffisantes, elle donne des résultats satisfaisants.

66. Technique des mesures du point d'ébullition des solutions. — La technique de l'ébullioscopie a été élaborée d'une façon très complète par *Beckmann* (4). Après lui un grand nombre d'auteurs (voir la bibliographie dans le travail de *Beckmann*, *Zeit. f. ph. Ch.* 40, 1902, p. 129) ont apporté des modifications à la méthode. Au point de vue théorique, le problème est simple : il s'agit de porter à l'ébullition une solution et de déterminer avec un thermomètre sensible la température d'ébullition. Mais pratiquement on se heurte à un grand nombre de difficultés. Il faut, en effet, mesurer la température avec une grande précision, puisque même pour une solution normale dans l'eau l'élévation du point d'ébullition n'est guère que de 0°,52.

Lorsqu'on chauffe une solution quelconque, en général elle

(1) OSTWALD. — *Zeit. f. ph. Chem.* 2, 1888.

(2) WALKER. — *Zeit. f. ph. Chem.* 2, 1888.

(3) BREDIG et WILL. — *Ber. d. deut. Chem. Ges.* 22, 1889.

(4) BECKMANN. — *Zur Praxis der Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode.* *Zeit. f. ph. Chem.* 4, 1889; 6, 1890; 8, 1891; 15, 1894; 21, 1896; 40, 1902; 44, 1903; 53, 1905.

ne commence à bouillir que si la température a dépassé le point d'ébullition ; il se produit une surchauffe. Pour éviter cette surchauffe on peut employer divers procédés : *Raoult* ⁽¹⁾ met dans le liquide un fil de palladium enroulé, chargé d'hydrogène par électrolyse ; Beckmann introduit soit des petits tétraèdres en platine, soit des cristaux de grenat, soit du verre pilé, ou des perles de verres déposées en couche épaisse de deux à trois centimètres au fond de l'éprouvette. Ces procédés permettent d'avoir une ébullition régulière. Il faut que l'ébullition soit forte et continue, pour que la température de la solution reste bien fixe.

Afin d'éviter le refroidissement latéral de l'éprouvette, on l'entoure d'un manchon, dans lequel se trouve soit de la vapeur chaude, soit de l'air chaud. Pour que la concentration de la solution ne change pas pendant l'expérience, l'éprouvette est munie à la partie supérieure d'un tube latéral, refroidi par un courant d'eau dans lequel la vapeur vient se condenser et elle redescend ensuite le long des parois de l'éprouvette.

Le thermomètre employé est soit à zéro fixe, soit à zéro variable ; c'est surtout ce dernier modèle qui est employé, la colonne thermométrique porte une graduation arbitraire en centièmes de degrés.

On doit d'abord déterminer le point d'ébullition du solvant pur. On place dans l'éprouvette 20 à 30 centimètres cubes du solvant et on porte à l'ébullition. Le réservoir du thermomètre doit plonger dans la solution à une hauteur déterminée invariable ; en effet, la température d'ébullition varie avec la pression ; elle est plus élevée dans les couches profondes que dans les couches superficielles, et la différence est de 0°,02 par centimètre d'eau ; ces variations de température sont bien diminuées par l'agitation du liquide, produite par l'ébullition, mais quand même il y a là une cause d'erreur.

Après avoir déterminé ainsi le point d'ébullition du solvant, on projette dans l'éprouvette un poids déterminé du corps étudié, on porte à l'ébullition la solution et on note la température. Il faut que les deux mesures soient aussi comparables que possible. Une cause d'erreur à laquelle on doit penser est la variation de pression

⁽¹⁾ *RAOULT*. — *Journal de physique*, 1889, *Ann. de chim. et de phys.* 20, 1890,

barométrique, en effet, une variation de la pression barométrique de 3 dixièmes de millimètres produit une variation de 0°,01 dans la température d'ébullition de l'eau. Pour éviter cette cause d'erreur, Raoult employait deux éprouvettes parallèles, dont l'une contient le solvant pur et l'autre la solution étudiée.

En opérant ainsi, on peut avec l'appareil de Beckmann déterminer le point d'ébullition d'une solution à 0°,01 près; chaque opération demande 15 à 30 minutes.

Quelques auteurs ont remplacé le chauffage direct de l'éprouvette par un chauffage de la solution à la vapeur. *Gay-Lussac* et *Faraday* ont montré que si dans une solution on fait passer un courant de vapeur du solvant, la température de la solution s'élève et s'arrête au point d'ébullition de la solution. C'est sur ce principe que sont fondés différents appareils (décrits par Beckmann *Zeit. f. ph. Chem.* vol. 40, 44 et 53). Cette méthode permet d'éviter complètement la surchauffe de la solution, mais la concentration varie pendant l'expérience, de sorte que l'on doit déterminer cette concentration à la fin de chaque mesure. La durée des mesures se trouve donc ainsi sensiblement augmentée.

67. Résultats des mesures de tonométrie et d'ébullioscopie.

— Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'étude de la tension de vapeur et de la température d'ébullition conduit aux deux formules fondamentales qui sont :

$$\frac{F - F'}{F} = \varepsilon \cdot i \cdot \frac{m}{N + m} \quad \text{et} \quad T' - T = 0,002 \frac{T^2}{L} \cdot m$$

ε est le rapport $\frac{d'}{d}$ des densités de vapeur du solvant réelle et théorique, i le coefficient isotonique dans le cas des électrolytes, L la chaleur latente de vaporisation du solvant, m le nombre de grammes molécules du corps dissous dans 1000 grammes du solvant et N le nombre de grammes molécules du solvant contenus dans 1000 grammes.

Ces deux formules montrent que la tonométrie et l'ébullioscopie peuvent être employées pour la détermination de quatre grandeurs physiques qui sont : 1° le rapport $\frac{d'}{d}$, 2° la chaleur latente de vaporisation L , 3° le poids moléculaire du corps dissous, et 4° le degré de dissociation électrolytique d'un électrolyte.

1. *Détermination du rapport $\frac{d'}{d}$.* — La formule précédente donne dans le cas de corps non dissociés pour $\frac{d'}{d}$ la valeur :

$$\frac{d'}{d} = \frac{F - F'}{F} \times \frac{N + m}{m_1}$$

Raoult a calculé pour différents solvants la valeur de ce rapport et l'a comparée aux nombres obtenus directement par différents observateurs, voici quelques exemples :

Solvants	$\frac{d'}{d}$ calculé	$\frac{d'}{d}$ mesuré directement
Eau	1,02	1,03 (Fairbairn et Pérot).
Alcool méthylique	1,05	1,05 (Ramsay et Young).
Alcool éthylique	1,01	1,02 " "
Ether	1,04	1,04 " "
Benzine.	1,01	1,02 " "
Sulfure de carbone	1,05	1,01 (Battelli).
Acide acétique	1,62	1,66 (Ramsay et Young).
Acide formique	1,55	1,34 (Bineau).

On voit que pour tous les solvants, sauf l'acide formique, l'accord entre le calcul et les mesures directes est très bon.

2. *Détermination de la chaleur latente de vaporisation.* — La deuxième formule donne pour la valeur de la chaleur latente L l'expression :

$$L = 0,002 \cdot \frac{T^2}{T_1 - T} \cdot m$$

en déterminant l'élévation du point d'ébullition d'une solution donnée, dont on connaît la concentration moléculaire, il est facile de calculer la valeur de L. Voici quelques exemples de ces calculs donnés par Raoult. (Voir le tableau de la page suivante).

On voit que l'accord est parfait.

3. *Détermination du poids moléculaire.* — La détermination du poids moléculaire d'un corps dissous peut être faite, soit en partant des mesures tonométriques, soit des mesures ébulliosco-

piques. Les principaux résultats ont été obtenus par cette deuxième méthode, grâce aux perfectionnements apportés par Beckmann.

On a la relation

$$T' - T = \theta m$$

où θ est l'élevation moléculaire du point d'ébullition.

Supposons qu'une solution contienne P grammes d'un corps dissous dans 100 grammes du solvant, si le poids moléculaire du

Solvants	L calculé	L mesuré directement
Benzine	93,5 cal.	93,4 cal.
Alcool	214,6 »	214,9 »
Ether	89,9 »	90,1 »
Acétone	129,8 »	129,7 »
Eau	535,1 »	536,4 »
Acide acétique	97,4 »	97,0 »
Acide formique	121,0 »	120,4 »

corps est égal à M, on aura $m = \frac{10 \cdot P}{M}$ (m est le nombre de mol. dissous dans 1000 grammes du solvant); par conséquent on a

$$T' - T = \theta \cdot \frac{10P}{M}$$

d'où l'on déduit le poids moléculaire du corps : $M = \frac{\theta \cdot 10 \cdot P}{T' - T}$. La valeur de θ peut être calculée en partant de la chaleur latente de vaporisation, ou bien elle peut être déterminée directement avec un corps bien connu.

Souvent, au lieu d'indiquer les concentrations en poids, on donne le nombre de grammes du corps dissous dans 100 centimètres cubes du solvant, dans ce cas il faut se servir d'une valeur différente de θ que l'on peut facilement calculer, si l'on connaît la densité de la solution. Voici, d'après Beckmann, les valeurs de l'élevation moléculaire du point d'ébullition pour plusieurs solvants. (Voir le tableau de la page suivante).

Les nombres du tableau suivant permettent de déduire de

l'élevation du point d'ébullition pour une solution quelconque le poids moléculaire du corps dissous. Exemples : 1° On dissout dans 100 grammes d'éther 1^{er},68 de resorcine, l'élevation du point d'ébullition est trouvée égale à 0°,32 ; par conséquent le poids moléculaire de la resorcine est égal à $M = \frac{2,11 \times 10 \times 1,68}{0,32} = 110,7$, la formule chimique $C_6H_4(OH)_2$ donne 110.

Solvants	Température d'ébullition	Élévation moléculaire pour 1000 gr.	Élévation moléculaire pour 1000 cc.
Eau	273 + 100°	0°,52	0,54
Ether.	273 + 34,9	2,11	3,03
Chloroforme	273 + 61,2	3,66	2,60
Alcool	273 + 78,3	1,15	1,56
Benzine	273 + 80,3	2,61	3,20
Phénol	273 + 183	3,04	3,22
Aniline	273 + 184	3,22	3,60
Sulfure de carbone	273 + 46,2	2,37	»
Acétate d'éthyle	273 + 74,6	2,61	»
Acétone	273 + 56,3	1,67	»
Bromure d'éthyle	273 + 131,6	6,32	»

2° Dans 100 centimètres cubes d'aniline on dissout 2^{er},50 de diphénylamine, l'élevation est trouvée égale à 0°,53, donc

$$M = \frac{3,60 \times 10 \times 2,5}{0,53} = 169,8;$$

la formule chimique $(C_6H_5)_2NH$ donne 169.

Mentionnons, enfin, les recherches de Ramsay (1) sur le poids moléculaire des métaux dissous dans le mercure. L'auteur a déterminé l'abaissement de tension de vapeur du mercure produit par différents métaux ; la température était égale en moyenne à 260°. Voici les valeurs des poids moléculaires trouvés ainsi, comparées avec les valeurs réelles. (Voir le tableau de la page suivante).

On voit que pour le sodium, le baryum et le calcium, le poids

(1) RAMSAY. — *Die Molekulargewichte der Metalle. Zeit. f. ph. Chem.* 3, 1889. p. 359-361.

moléculaire correspond à la moitié du poids moléculaire admis, pour tous les autres métaux le poids moléculaire trouvé est voisin du poids moléculaire réel. Les trois premiers métaux se trouveraient donc dissous dans le mercure à l'état atomique.

Métaux	Poids moléculaires trouvés	Poids moléculaires réels
Lithium	7,03	7,03
Sodium	12,1	23,05
Potassium	28,6	39,15
Argent	109,2	107,93
Or	203,6	197,2
Baryum	74,6	137,4
Magnésium	20,9	24,36
Zinc	60,8	65,4
Cadmium	102,9	112,4
Gallium	68,1	70
Thallium	181,0	204,1
Étain	115,6	119,0
Plomb	196,5	206,9
Antimoine	134,6	120,2
Bismuth	209,2	208,5
Calcium	19,1	40,1

4. *Détermination de la dissociation électrolytique.* — De même que la cryoscopie, l'ébullioscopie et la tonométrie peuvent servir à déterminer le degré de dissociation électrolytique des électrolytes.

On a, en effet, d'après Arrhénius $i = 1 + (n - 1)\alpha$, n étant le nombre d'ions que donne une molécule en se dissociant et α la proportion des molécules dissociées en ions.

D'une manière générale, on peut dire que la détermination de α par la tonométrie et l'ébullioscopie n'a pas donné jusqu'ici de résultats satisfaisants. Ces méthodes ne sont vraiment précises que pour des solutions concentrées (au-dessus de $\frac{1}{2}$ normale), et nous avons vu que pour ces solutions la conductivité électrique ne donne pas de résultats suffisamment certains. De plus, les mesures d'ébullioscopie se faisant à 100 degrés, il faudrait comparer les résultats de ces mesures avec les données des conductivités électriques, faites également à cette température. Le nombre de ces mesures est

trop restreint, pour que l'on puisse faire une comparaison suffisante. Pour des températures plus basses, Dieterici et Smits ont comparé la méthode tonométrique avec la cryoscopie; ainsi Smits donne pour des valeurs de i les comparaisons suivantes entre la tonométrie et la cryoscopie :

NaCl		
Concentration	i tonométric (Smits)	i cryoscopie (Raoult)
0,05 mol. pour 1000 gr. H ₂ O.	1,96	1,91
0,1 " "	1,81	1,86
0,5 " "	1,74	1,84
1,0 " "	1,77	1,838

Rappelons que à 0° la tension de vapeur de l'eau est égale à 4^{mm},62 Hg et que une solution de 0^{mol},1 pour 1000 grammes d'eau produit un abaissement de la tension de vapeur égal à 0^{mm},0083 Hg; ceci montre que les mesures tonométriques à cette température ne peuvent pas être considérées comme très exactes.

Pour des solutions concentrées d'électrolytes, beaucoup d'auteurs ont étudié les anomalies qu'elles présentent. Il y a à ce point de vue beaucoup de variétés et les différents auteurs ont cherché à expliquer ces anomalies par la formation d'hydrates en solution. Mais ces questions ne sont pas encore élucidées complètement.

68. Tension de vapeur des mélanges de liquides volatils.

— Dans l'étude précédente, nous avons considéré seulement les cas où la vapeur qui se trouve au-dessus de la solution ne contient que le solvant seul. Il arrive très souvent que la vapeur émise par une solution contient le corps dissous à côté du solvant. On se demande, comment varie la tension de vapeur du mélange, lorsqu'on change les proportions des deux corps mélangés. L'étude complète de cette question et de la question connexe, relative à la variation du point d'ébullition d'un mélange, sera faite dans le chapitre sur la règle des phases, ici nous indiquerons seulement un cas limite, relatif aux solutions diluées.

Soient m' et N' les nombres de molécules du corps dissous et du

solvant qui se trouvent dans la vapeur. Soient F la tension de vapeur du solvant seul et F' la tension de vapeur du mélange. Nous établirons plus loin la relation suivante, absolument analogue à celle que Raoult a donnée pour les solutions de corps non volatils :

$$\frac{m}{N + m} - \frac{m'}{N' + m'} = \frac{F - F'}{F}$$

par conséquent, si le rapport $\frac{m}{N + m}$ est plus grand que $\frac{m'}{N' + m'}$, la tension de vapeur du mélange F' sera plus petite que celle du solvant seul F ; si, au contraire, le premier rapport est plus petit, on aura $F' > F$; en d'autres termes, si la vapeur est moins concentrée par rapport au corps dissous que la solution, il y aura abaissement de la tension de vapeur et par conséquent aussi élévation du point d'ébullition; si, au contraire, la concentration de la vapeur est plus grande que celle de la solution, la tension de vapeur du solvant sera augmentée par l'addition du corps volatil. Cette loi a été établie par *Konowalow* (1), nous la retrouverons dans le chapitre sur la règle des phases.

66. Tension de vapeur des solutions solides. — L'étude des propriétés des mélanges isomorphes permet de les comparer à des solutions, on les appelle aussi « solutions solides ». La détermination de l'état moléculaire des corps dans ces solutions solides n'a pas encore pu être faite d'une façon bien complète. *Speranski* (2) et *Küster* (3) ont cherché, dans ces dernières années, à déterminer la tension de vapeur des solutions solides et le premier auteur a calculé d'après ces mesures le poids moléculaire. Donnons quelques exemples :

Un mélange solide de β -naphthol et de naphthaline, obtenu en fondant ensemble ces deux corps et en les laissant solidifier, émet des vapeurs de naphthaline, la tension de vapeur du β -naphthol étant presque nulle. En se servant d'un manomètre différentiel à huile,

(1) KONOWALOW. — *Wied. Ann.* 14, 1881.

(2) SPERANSKI. — *Ueber den Dampfdruck der festen Lösungen.* *Zeit. f. ph. Chem.* 46, 1903, p. 70 et 51, 1905, p. 45.

(3) KÜSTER. — *Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen.* *Zeit. f. ph. Ch.* 51, 1905, p. 222.

Speranski détermine la tension de vapeur de la naphthaline ; il trouve à 80° la tension de vapeur de la naphthaline pure égale à 99^{mm},4 huile (ce qui correspond à 6^{mm},5 Hg) et la tension de vapeur d'un mélange contenant pour 100 molécules du mélange, 14^{mol},6 de β -naphtol est égale à 88^{mm},2 huile. De l'abaissement de tension de vapeur 99^{mm},4 — 88^{mm},2, il calcule le poids moléculaire du β -naphtol, il trouve 198, au lieu du poids réel 144. Dans une expérience analogue pour l' α -naphtol l'auteur trouve 157 au lieu de 144. Enfin, il a fait aussi beaucoup de mesures avec les dérivés halogénés de la benzine.

Il résulte donc de ces recherches que les lois des solutions liquides peuvent s'appliquer aux solutions solides, ainsi que l'avait déjà supposé Van't Hoff dans ses recherches de cryoscopie.

CHAPITRE X

DISSOLUTION, ABSORPTION ET PARTAGE

70. Définitions. Problèmes étudiés. — 1. *Définitions.* — On appelle solution un mélange parfaitement homogène, c'est-à-dire identique dans tous ses points et dans toutes les directions. Cette définition exige quelques commentaires ; on se demande, en effet, ce que signifie le mot « homogène ». Prenons un mélange liquide ; quels sont les critères qui nous permettront de dire que c'est un mélange homogène ? On considérerait jusqu'ici, en général, que si ce liquide est transparent, s'il passe tel quel à travers les filtres, s'il ne donne pas de précipité, il peut être considéré comme homogène et alors ce mélange est une solution. Mais on a montré, dans ces dernières années, qu'un grand nombre de mélanges liquides possédaient bien les propriétés précédentes et quand même ne pouvaient pas être assimilés aux solutions ; c'est le cas des solutions colloïdales. Nous verrons dans le chapitre, relatif aux colloïdes, que ces mélanges d'apparence homogène, sont en réalité des suspensions extrêmement fines de grains ou gouttelettes, ayant un diamètre de $0^{\mu},1$ à $0^{\mu},01$, ces mélanges ne sont donc pas homogènes, et on ne peut pas les considérer comme des solutions.

D'autre part, d'après la théorie de la structure moléculaire des corps, on se représente un corps quelconque comme formé de molécules et le diamètre des molécules est admis, pour des raisons que nous donnerons plus loin, comme égale à $0^{\mu},00014$ pour l'hydrogène, $0^{\mu},00017$ pour l'azote, $0^{\mu},0001$ pour la vapeur d'eau, $0^{\mu},00019$ pour le chlore, $0^{\mu},00052$ pour l'alcool, etc. ; donc la théorie de la constitution des corps admet une structure hétérogène de la matière ; quel sens peut donc avoir le terme « homogène », lorsqu'il

s'agit d'un corps quelconque ? La difficulté provient de ce fait, que les termes hétérogène et homogène sont employés dans des sens différents.

Dans les traités classiques de physique, on dit qu'un mélange est considéré comme homogène, lorsqu'en prenant en deux points quelconques deux volumes très petits la composition de ces deux portions est trouvée identique. On voit que dans cette définition la difficulté précédente subsiste, en effet, quel est le volume minimum auquel on s'arrêtera ? Est-ce 1 millimètre cube, ou 1 μ cube ou 1 $\mu\mu$ cube ? Si ce volume est supérieur à 1 μ cube, on trouvera que les solutions colloïdales doivent être considérées comme homogènes, s'il est inférieur, elles ne le seront plus. Enfin, pour un volume de 1 $\mu\mu$ cube aucun corps ne peut plus être considéré comme homogène. Cette définition n'est donc pas suffisante ; dans la pratique, pour les raisonnements et les calculs, elle est commode, mais le terme homogène contient implicitement une hypothèse de plus que l'on passe sous silence, lorsqu'on compare deux volumes élémentaires.

Si on se place au point de vue de la théorie de constitution moléculaire des corps, on dira qu'un corps est homogène, lorsque toutes les molécules se répartissent d'une façon régulière (ou homogène) sans qu'il y ait d'agglomérats ou de centres, autour desquels se trouvent groupées les molécules ; c'est la *définition moléculaire*. Ainsi, par exemple, un espace rempli de vapeur d'eau sera considéré comme un milieu homogène, au contraire, un espace contenant des gouttelettes d'eau et de la vapeur constituera un milieu ou « système » hétérogène ; de même une solution de sucre dans l'eau est un système homogène, c'est une solution vraie, et une solution colloïdale (qui contient des agglomérats de molécules) constitue un système hétérogène, ce n'est donc pas une solution vraie.

Il est facile de donner une définition, sans avoir besoin de se placer au point de vue de la théorie moléculaire ; en effet, comment concluons-nous que la répartition des molécules est régulière ? C'est, évidemment, en étudiant les propriétés du corps et parmi ces propriétés en considérant surtout les différentes conditions d'équilibre. Il est donc évident, que l'on peut se servir de ces mêmes propriétés énergétiques pour définir un système homogène. Ainsi

on dira que deux corps forment un mélange homogène, c'est-à-dire constituent une solution, lorsque pour séparer ces deux corps il faudra dépenser une certaine énergie qui est liée directement au poids moléculaire de ces deux corps ; (la formule de cette relation sera plus ou moins complexe, suivant les proportions des corps, c'est-à-dire suivant que la solution est diluée ou concentrée). C'est la *définition énergétique*.

2. *Problèmes*. — L'étude des solutions comprend l'étude des conditions de leur formation, c'est-à-dire l'étude des lois de dissolution des corps. Comme on distingue trois états des corps, on doit étudier la dissolution des gaz dans les gaz, liquides et solides, celle des liquides dans les liquides et les solides et enfin celle des solides dans les liquides et les solides. Lorsqu'on mélange les corps dans des conditions déterminées, il s'établit un certain état d'équilibre, et on doit étudier l'influence des différents facteurs (température, pression, état de surface, etc.) sur la position de cet équilibre. D'autre part, cet état d'équilibre ne se réalise pas immédiatement, après que les corps sont mis en présence, il faut un certain temps ; on aura donc à étudier la cinétique de la dissolution des corps.

71. Dissolution des gaz dans les gaz. Loi de Dalton. — Deux gaz quelconques étant mélangés forment un mélange homogène, c'est-à-dire une solution. La loi du mélange des gaz a été formulée par Dalton ⁽¹⁾ : *la pression d'un mélange de deux gaz est égale à la somme des pressions partielles de chacun des gaz occupant seul le volume tout entier*. Ainsi, lorsqu'on mélange dans un ballon, de volume V , un premier gaz, de volume v_1 et de pression p_1 , avec un autre gaz, de volume v_2 et de pression p_2 , qui se trouvent tous les deux à la même température, la pression P du mélange sera égale, d'après la loi de Dalton, à :

$$P = p_1 \frac{v_1}{V} + p_2 \frac{v_2}{V}$$

Lorsque deux gaz se mélangent, on peut obtenir un certain

⁽¹⁾ DALTON. — *Manchester philos. Soc.* V, 1802 et I, 2, 1805 ; *Gilbert's Annalen d. Physik.* XII, 1803, XV, 1805.

travail, ainsi que cela résulte des considérations sur la diffusion, que nous avons données plus haut (voir chap. VI, p. 127). Inversement, pour séparer deux gaz mélangés, il faut dépenser une certaine énergie. Il est facile de calculer la valeur de cette « énergie de mélange » de deux gaz, qui a été signalée d'abord par *Lord Rayleigh* ⁽¹⁾; il suffit d'appliquer les considérations sur le travail osmotique données à la page 21.

Pour faire passer à température constante un gaz du volume v_1 au volume V , il faut dépenser un travail

$$\mathfrak{E}_1 = p_1 v_1 \ln \frac{V}{v_1}$$

Pour le deuxième gaz, qui passe du volume v_2 au volume V , on aura :

$$\mathfrak{E}_2 = p_2 v_2 \ln \frac{V}{v_2}$$

Par conséquent la valeur de l'énergie de mélange des deux gaz sera égale à

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 = p_1 v_1 \ln \frac{V}{v_1} + p_2 v_2 \ln \frac{V}{v_2}$$

Si au début, les deux gaz se trouvaient sous la même pression p , le travail précédent sera égal à

$$\mathfrak{E} = p \left(v_1 \ln \frac{V}{v_1} + v_2 \ln \frac{V}{v_2} \right)$$

Enfin, si les volumes des deux gaz sont égaux entre eux et si, de plus, le volume total est égal à la somme de ces volumes, $v_1 = v_2$ et $V = 2 v_1$, le travail précédent sera égal à

$$\mathfrak{E} = - 2 p v_1 \ln 2$$

Par conséquent, lorsque l'on aura un mélange de deux gaz, en quantités égales, pour séparer ces deux gaz l'un de l'autre et les ramener chacun à la pression du mélange, il faut dépenser un certain travail positif égal à

$$\mathfrak{E} = p V \ln 2$$

⁽¹⁾ LORD RAYLEIGH. — *Philosoph. Mag.* 49. 1875, p. 311. Voir aussi BOLTZMANN. — *Wiener Sitzungsberichte* II, 1878.

Exemple numérique. — On mélange un litre d'oxygène à 760 millimètres Hg avec un litre de CO_2 à la même température et aussi à 760 millimètres ; on obtient deux litres du mélange. Quel est le travail nécessaire pour séparer ces deux gaz, en les ramenant de nouveau chacun au volume de 1 litre ? On a dans ce cas $p = 1$ atmosphère, $V = 2$ litres, donc le travail demandé est égal à $\mathcal{E} = 2 \cdot \ln 2$ litres-atmosphères, c'est-à-dire $2 \times 0,69 = 1,38$ litre-atmosphère ; par conséquent en kilogrammes-mètres ce travail est égal (voir p. 22) à $1,38 \times 10,333 = 14,26$ kilogrammes-mètres.

La loi de mélange des gaz n'est pas une loi exacte dans toutes les limites de pression ; lorsque la pression devient assez forte, on observe des écarts qui sont d'autant plus forts, que la pression est plus grande. Ces écarts ont été étudiés par beaucoup d'auteurs, tant au point de vue expérimental que théorique. Ainsi *Regnault* a montré que la tension de vapeur de l'eau est plus petite dans l'air que dans un espace vide. *Cailletet* ⁽¹⁾ et *Andrews* ⁽²⁾ étudièrent avec beaucoup de détails la compression des mélanges gazeux et montrèrent que les écarts entre la loi de Dalton et les expériences peuvent être souvent considérables ; ainsi, par exemple, d'après *Andrews*, les mélanges de trois volumes de CO_2 avec quatre volumes d'azote, étant comprimés, présentent les écarts suivants avec les nombres théoriques calculés par la loi de Dalton :

Pressions du mélange réelles	Pressions calculées d'après la loi de Dalton	Différences
43,30 atmosph.	44,59 atmosph.	1,29 atmosph.
60,85 »	63,75 »	2,90 »
93,33 »	100,2 »	6,9 »

Par conséquent, sous une pression élevée en mélangeant CO_2 avec l'azote, on observe une contraction.

Parmi les auteurs qui ont ensuite étudié avec soin les écarts de la loi de Dalton, nous citerons : *Galitzine* ⁽³⁾, *Duhem* ⁽⁴⁾,

⁽¹⁾ CAILLETET. — *Journal de physique*, IX, 1880.

⁽²⁾ ANDREWS. — *Philosoph. Mag.*, I, 1876 ; *Philos. Transact.* 178, 1888.

⁽³⁾ GALITZINE. — *Ueber das Dalton'sche Gesetz*. Dissert. Strassburg, 1890 et *Wied. Ann.* 1890.

⁽⁴⁾ DUHEM. — *Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air*.

Kuenen ⁽¹⁾, Van der Waals ⁽²⁾, Mathias ⁽³⁾, Caubet ⁽⁴⁾, etc. Le résultat général de ces recherches est que l'écart de la loi de Dalton suit la même marche que l'écart de la loi de Boyle-Mariotte pour un seul gaz. La différence entre la somme des deux pressions partielles, calculées d'après la loi de Dalton, et la pression observée réellement est d'abord positive ; elle s'accroît, lorsque la pression augmente, atteint un maximum, puis descend jusqu'à zéro et devient négative pour de très grandes pressions.

Van der Waals représente la loi du mélange des gaz par une formule analogue à celle qu'il a proposée pour un seul gaz. La loi de Van der Waals pour un gaz, de volume v et de pression p , a pour expression :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

a et b sont deux constantes ; a correspond à l'attraction entre les molécules du gaz et b est égal à 4 fois le volume des molécules du gaz, c'est le *covolume* ; cette formule signifie que la somme de la pression d'un gaz et de l'attraction moléculaire, multipliée par le volume intermoléculaire (volume total moins le volume des molécules) est proportionnelle à la température absolue.

Dans le cas d'un mélange de deux gaz, Van der Waals propose la formule suivante :

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = RT$$

dans cette formule P et V sont la pression et le volume du mélange, A et B sont deux constantes qui dépendent de la composition

Journ. de phys., VII, 1888. *Traité de mécanique chimique*, IV, 1899 et *Journ. of physical Chemistry*, 1901.

(1) KUENEN. — *Zeit. f. phys. Chem.*, 25, 1897.

(2) VAN DER WAALS. — *Molekulartheorie eines Stoffes der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. Zeit. f. ph. Chem.*, 5, 1890.

— *Statique des fluides. Congrès intern. de physique*, I, 1900, p. 583.

— *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, 2^e partie, mélanges binaires. Leipzig, 1900, p. 192.

(3) MATHIAS. — *Les méthodes de détermination des constantes critiques et les résultats qu'elles ont fournis. Congrès intern. de physique*, I, 1900, p. 615.

(4) CAUBET. — *Liquéfaction des mélanges gazeux. Thèse Bordeaux. Hermann* 1901. Aussi *Zeit. f. phys. Chem.* 1902.

du mélange et des constantes a_1 , b_1 , et a_2 , b_2 des deux gaz mélangés.

Les calculs numériques des expériences de Andrews et d'autres auteurs ont donné une confirmation satisfaisante entre la formule précédente et les données expérimentales. Nous aurons encore à revenir sur ce sujet, dans l'étude de la liquéfaction et de la distillation des mélanges binaires, qui sera faite dans le chapitre sur la règle des phases.

72. Dissolution des gaz dans les liquides. Loi d'Henry.

— Lorsqu'un gaz se trouve en contact avec un liquide, une certaine quantité du gaz se dissout dans le liquide. La quantité de gaz dissous dépend de la pression, de la température, de la nature du gaz et de la nature du liquide. En étudiant l'influence de la pression, Henry ⁽¹⁾ a énoncé la loi, qui porte son nom, que voici : *la quantité d'un gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression du gaz.*

Cette loi a été vérifiée, pour un grand nombre de gaz, par Bunsen ⁽²⁾. Pour représenter la solubilité d'un gaz, Bunsen a introduit la notion du coefficient d'absorption ; le *coefficient d'absorption* d'un gaz est, par définition, le rapport entre le volume du gaz dissous à la pression de 760 millimètres, ce volume étant ramené à 0° et 760 millimètres Hg, et le volume du liquide. Ainsi soit V le volume du liquide, v le volume du gaz absorbé à la pression p et la température T (température absolue), à la pression de 760 millimètres le liquide dissoudra, d'après la loi d'Henry, un volume v' égal à $v \cdot \frac{760}{p}$, ce dernier volume ramené à 0° est égal à $v' \cdot \frac{273}{T} = v \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{273}{p}$, donc le coefficient d'absorption β est égal à

$$\beta = \frac{v}{V} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{760}.$$

Dans la détermination de la solubilité d'un gaz, on doit considérer la pression p du gaz au moment où la dissolution est ter-

(1) HENRY. — *Philos. Transact.*, I, 1803 ; *Gilbert's Ann. d. Phys.* 20, 1805.

(2) BUNSEN, — *Liebig's Ann.*, 93, 1855 ; *Philos. Mag.*, 9, 1855 ; *Arch. d. sc. phys. et nat.*, 28, 1855 ; *Ann. de chim. et de phys.*, 43, 1855.

— *Gasometrische Methoden*, 2^e édit., 1877.

minée; donc on devra retrancher de la pression totale, observée dans l'appareil, la tension de vapeur du liquide. Lorsque le gaz est peu soluble, cette tension de vapeur sera égale à la tension de vapeur du liquide pur; mais pour des gaz très solubles, la solution sera assez concentrée et la tension de vapeur du liquide sera inférieure à la valeur de celle du liquide pur; on devra donc, ou bien apporter une correction, ou bien représenter autrement la solubilité du gaz. On représente dans ces cas, en général, la solubilité par le poids du gaz dissous par 100 grammes du solvant, lorsque la pression totale (gaz + vapeur) est égale à 760 millimètres. La même représentation sera employée aussi dans les cas où la loi d'Henry n'est pas applicable.

La loi d'Henry peut encore s'énoncer d'une façon un peu différente. Si, au moment de l'équilibre entre un gaz et la solution, nous désignons par m_1 le nombre de grammes-molécules du gaz contenues dans un litre de la partie gazeuse et par m_2 le nombre de grammes-molécules contenues dans un litre de la solution, la loi d'Henry dit que le rapport de m_1 à m_2 reste constant, lorsque la pression varie. En d'autres termes, le rapport des concentrations du gaz dans la partie gazeuse et dans la solution reste constant, lorsque la pression varie (voir page 16).

Voici quelques exemples numériques, pris dans les expériences de *Khanikow* et *Louguinine* (1), sur la dissolution de CO_2 dans l'eau à différentes pressions; on voit que le rapport entre la pression et le volume absorbé par un litre d'eau reste bien constant, à l'exception du premier nombre (les nombres sont cités d'après *Ostwald, Lehrbuch d. Allgemeinen Chemie, I, p. 620*).

Pressions	Volumes de CO_2 absorbés par litre	Rapports
69,8 cm. Hg.	0,944 litres	0,0135
80,9 »	1,162 »	0,0144
128,9 »	1,845 »	0,0145
200,2 »	2,908 »	0,0145
255,4 »	3,715 »	0,0146
273,8 »	4,003 »	0,0146
311,0 »	4,501 »	0,0145

(1) KHANIKOW et LOUGUININE. — *Ann. de chim. et de phys.*, 11, 1867.

Pour les gaz très solubles et pour de fortes pressions, la loi d'Henry n'est plus vérifiée, on observe des écarts quelquefois considérables, comme, par exemple, dans le cas de l'ammoniaque. L'étude théorique de ces écarts n'a pas encore été faite d'une façon satisfaisante.

La loi d'Henry n'est exacte que dans le cas où le gaz étudié se trouve sous le même état moléculaire dans la partie gazeuse et dans la solution. Si, au contraire, le gaz se dissocie dans la solution, ou agit chimiquement sur le solvant, ou enfin forme des molécules doubles, la loi d'Henry ne sera plus applicable ; dans ces cas on trouve, ainsi que nous le verrons plus loin, que c'est le rapport $\frac{m_1^a}{m_2^b}$ qui est constant, a et b étant deux nombres qui caractérisent les changements moléculaires du gaz dans ses deux états.

73. Influence de la température sur la solubilité des gaz dans les liquides. Loi de Le Chatelier et Van't Hoff. —

1. *Données expérimentales.* — La solubilité des gaz varie avec la température ; pour les solutions aqueuses, la solubilité diminue à mesure que la température s'élève ; pour d'autres liquides, au contraire, souvent la solubilité augmente avec la température. Voici d'abord quelques exemples numériques ; nous donnons les coefficients d'absorption de différents gaz dans l'eau ; pour le chlore le coefficient d'absorption est rapporté à la pression totale (chlore + vapeur d'eau, égale à 760 millimètres).

L'étude de la solubilité des gaz dans des liquides organiques a été faite avec beaucoup de soin par Just ⁽¹⁾ ; cet auteur trouve que la solubilité de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène dans 15 liquides différents augmente avec la température ; au contraire, la solubilité de CO₂ dans ces mêmes liquides diminue, lorsque la température augmente.

2. *Etude théorique. Loi du déplacement de l'équilibre de Van't Hoff et de Le Chatelier.* — L'étude théorique de l'influence de la température sur la solubilité d'un corps quelconque, et par

(¹) JUST. — *Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln. Zeit. f. ph. Chem.*, 37, 1901, p. 342.

SOLUBILITÉS DE DIFFÉRENTS GAZ DANS L'EAU

Températures	Oxygène	Hydrogène	Azote	Chlore	CO	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	Air
0°	0,049	0,021	0,023	4,61	0,035	1,71	4,69	1300	0,029
10°	0,038	0,019	0,019	3,09	0,028	1,19	3,52	910	0,023
20°	0,031	0,018	0,015	2,26	0,023	0,88	2,67	711	0,019
30°	0,026	0,017	0,013	1,77	0,020	0,66	2,33	»	0,016
40°	0,023	0,016	0,012	1,41	0,018	0,53	1,86	»	0,014
50°	0,021	0,016	0,011	1,20	0,016	0,44	»	»	0,013
60°	0,019	0,016	0,010	1,01	0,015	0,36	»	»	0,012
70°	0,018	0,016	0,010	0,85	0,014	»	»	»	0,011
80°	0,018	0,016	0,010	0,67	0,014	»	»	»	0,011
90°	0,017	0,016	0,009	0,38	0,014	»	»	»	0,011
100°	0,017	0,016	0,009	»	0,014	»	»	»	0,011
Auteurs (1) :	Winkler	Winkler	Winkler	Winkler et Roozeboom	Winkler	Bohr et Bock	Fausser et Carius	Raoult	Winkler

(1) WINKLER. — *Ber. d. deut. chem. Ges.* 24, 1891 et *Zeit. f. ph. Chem.* 9, 1892, pour O, H, N.

— *Ber. d. deut. chem. Ges.* 34, 1901 pour CO et air.

ROOZEBOM. — *Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas*, 3, 1884.

BOHR et BOCK. — *Wied. Ann.* 44, 1891.

FAUSSER, — *Mal. u. naturw. Ber. Ungarn* 6, 1888.

CARIUS. — *Lieb. Ann.* 94, 1855.

RAOULT. — *Ann. de chim. et de phys.* I, 5, 1874.

conséquent d'un gaz, se rattache directement à l'étude du déplacement d'un équilibre physique ou chimique, produit par un changement de température. La loi générale, embrassant tous les cas et comprenant non seulement l'action de la température, mais aussi des autres facteurs d'équilibre (pression, composition, tension superficielle, forces électriques, etc.), a été énoncée d'abord par Gibbs ⁽¹⁾ en 1876 ; mais elle est énoncée et démontrée d'une façon tellement abstraite que pendant longtemps elle est passée inaperçue. Voici, en effet, une partie de l'énoncé de Gibbs : « La « stabilité d'une phase par rapport à ses changements continus dépend des conditions relatives aux coefficients différentiels du « second degré et au-dessus de la densité de l'énergie regardée « comme une fonction de la densité de l'entropie et des densités « des divers constituants, qui rendraient la densité de l'énergie « minimum, si les conditions relatives aux premiers coefficients « différentiels étaient remplies. » (Trad. de Le Chatelier, p. 85).

Dans la première édition des « *Etudes de dynamique chimique* », en 1884, Van't Hoff énonça la loi suivante « *tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur* » (p. 161). Un peu après Van't Hoff ⁽²⁾ donne un énoncé complet de la loi de déplacement de l'équilibre.

A la même époque Le Chatelier ⁽³⁾ montra que la loi de Van't Hoff, citée plus haut, n'est qu'un cas particulier d'une loi générale.

⁽¹⁾ GIBBS. — *Transact. of. Connect. Acad.*, 1873, 1876 et 1878.

— *Thermodynamische Studien.*, traduct. allemande par Ostwald, Leipzig, 1892.

— *Équilibre des systèmes chimiques*, trad. française par Le Chatelier, Paris, 1899.

⁽²⁾ VAN'T HOFF. — *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou liquides dilués.* *Arch. Néerland.*, XX, 1885.

— *J. c. Académie de Stockholm*, 1885.

⁽³⁾ LE CHATELIER. — *Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques.* *C. R. Ac. d. Sc.*, 99, 1884, p. 786.

— *Sur les lois de la dissolution.* *C. R. Ac. d. Sc.* 100, 1885, p. 50.

— *Sur les lois numériques des équilibres chimiques.* *C. R. Ac. d. Sc.* 101, 1885, p. 1005.

— *Sur la loi générale de solubilité des corps normaux.* *C. R. Ac. d. Sc.*, 118, 1894, p. 638.

— *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques.* *Annales des Mines*, 1888.

rale relative aux conditions d'équilibre des systèmes physiques et chimiques, et que Le Chatelier appelle « *loi de l'opposition de la réaction à l'action* »; voici l'énoncé donné par Le Chatelier : « *Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.* » Ainsi l'élévation de la température produit la fusion et la vaporisation de de tous les corps, ces deux phénomènes étant endothermiques; elle augmente la dissolution des sels, qui en se dissolvant absorbent de la chaleur; elle diminue la solubilité des corps, dont la dissolution dégage de la chaleur, etc.

En étendant aux transformations physiques et chimiques réversibles la formule de Clausius-Clapeyron, relative aux tensions de vapeur, Le Chatelier et Van't Hoff ont relié dans une loi mathématique la variation de la solubilité d'un corps à la variation de température et à la chaleur latente de dissolution.

D'après la formule de Clausius-Clapeyron la variation de tension de vapeur d'un liquide dF est donnée par la relation :

$$(1) \quad dF = L \cdot \frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{u - u'}$$

dans cette formule L est la chaleur latente de vaporisation, u le volume de 1 gramme de vapeur et u' le volume de 1 gramme du liquide.

Dans le cas de la variation de solubilité d'un corps on peut remplacer dF par la variation de la pression osmotique de la solution $d\pi$; cette dernière sera proportionnelle à la concentration de la solution, lorsque la solubilité sera faible; on aura donc $d\pi = iRTdS$, dS étant la variation de solubilité du corps. La chaleur latente de vaporisation devra être remplacée par la chaleur de dissolution du corps σ , c'est la chaleur de la dissolution de une gramme-molécule du corps dans un grand excès d'une solution presque concentrée de ce corps. La formule devient donc

$$(2) \quad iRTdS = \sigma \frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{V - v}$$

V est le volume de la solution et v le volume occupé par la quantité dS du corps avant sa dissolution.

Telle est la formule que nous aurons à appliquer plus loin.

Dans le cas des gaz on sait que la dissolution des gaz dans l'eau dégage de la chaleur, par conséquent, d'après la loi de Van't Hoff et Le Chatelier, la solubilité d'un gaz diminue, lorsque la température augmente.

On aurait pu chercher à étudier quantitativement les variations de solubilité avec la température, mais cette recherche ne peut pas être faite d'une façon précise, puisque l'on connaît mal les chaleurs de dissolution des différents gaz dans l'eau. On peut inversement pour les gaz peu solubles calculer les valeurs de σ en se servant de la formule (2) et des tables de solubilité à différentes températures. Nous retrouverons un calcul analogue dans le cas des corps solides.

74. Solubilité des gaz dans différents liquides, simples ou complexes. — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, *Just* a étudié la solubilité des gaz dans un grand nombre de liquides différents ; les principaux résultats se trouvent reproduits dans le tableau suivant.

On voit que la solubilité est presque nulle dans la glycérine. parmi les 16 autres liquides. elle est la plus faible dans l'eau ; la différence entre la solubilité dans l'eau et celle dans les liquides qui dissolvent le mieux les gaz, tels que l'acétone, l'acétate d'éthyle et de butyle est très forte ; en effet, le rapport des solubilités dépasse quelquefois dix. Il y a un certain parallélisme entre les différents gaz, mais il y a aussi des écarts. (Voir le tableau de la page suivante).

Tous ces résultats ne sont encore rattachés à aucune autre grandeur physique des solvants ; ils restent isolés, sans que l'on puisse indiquer quelles sont les causes qui déterminent la valeur de la solubilité d'un gaz dans un liquide donné. C'est encore une question complètement obscure de la théorie des solutions.

La solubilité des gaz dans des liquides complexes a été étudiée par un grand nombre d'auteurs. Les auteurs se sont placés à deux points de vue différents : 1° étude de la solubilité dans un mélange de deux liquides, par exemple dans un mélange d'eau et d'alcool ; 2° étude de la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses de différents corps solides, électrolytes ou non électrolytes. Les résul-

tats généraux de ces recherches ne correspondent pas du tout au nombre considérable de travaux consacrés à cette question. Voici les points principaux :

1° La solubilité d'un gaz dans un mélange de deux liquides n'est, en général, pas égale à la moyenne entre les solubilités dans chacun de ces liquides. Ainsi (1) la solubilité de CO_2 , H, O et CO dans les mélanges d'eau et d'alcool passe par un minimum pour des mélanges contenant environ 30 % d'alcool. Pour certaines combinaisons de solvants (benzine + acide acétique, toluène + acide acétique, chloroforme + acide acétique, bichlorure d'éthyle + sulfure

Solvants	Solubilités à 25°			
	Hydrogène	Azote	Oxyde de carbone	Acide carbonique
Glycérine	indosable	indosable	indosable	0,030
Eau	0,020	0,016	0,024	0,83
Aniline	0,028	0,031	0,054	1,32
Alcool amylique	0,037	0,122	0,171	1,83
Nitrobenzine.	0,037	0,063	0,094	2,46
Sulfure de carbone.	0,037	0,059	0,083	0,87
Acide acétique	0,063	0,120	0,171	4,68
Benzine	0,076	0,116	0,171	2,42
Acétone	0,076	0,146	0,222	6,29
Acétate d'amyle.	0,077	0,154	0,214	4,12
Xylol	0,082	0,122	0,178	»
Acétate d'éthyle.	0,085	0,173	0,252	»
Toluène	0,087	0,123	0,181	2,30
Alcool éthylique	0,089	0,143	0,192	2,71
Alcool méthylique	0,094	0,141	0,195	3,84
Acétate isobutylique	0,098	0,173	0,236	4,69
Chloroforme.	»	0,135	0,195	3,43
Tétrachlorure de carbone.	»	»	»	2,29

de carbone) la solubilité de CO passe par un maximum, lorsqu'on fait varier la proportion des deux liquides, c'est-à-dire que la solubilité de CO est plus forte dans le mélange que dans chacun

(1) O. MÜLLER. — *Wiedem. Ann.*, 37, 1889, p. 24.

O. LUBARSCH. — *Wied. Ann.*, 37, 1889, p. 524.

des solvants séparément (1). Exemple :

Solubilité de CO dans benzine pure.	0,174
» CO » acide acétique pure.	0,172
» CO » 32 ^{cc} ,5 benzine + 67 ^{cc} ,5 acide acétique	0,199

Il n'existe pas de rapport direct entre la courbe de tension de vapeur d'un mélange binaire et la courbe de solubilité d'un gaz dans ce mélange.

Il y a une relation directe entre la courbe de tension superficielle d'un mélange et la courbe de solubilité de CO dans ce mélange : la solubilité atteint un maximum pour la proportion des deux liquides qui possède la tension superficielle minimum (expériences de *Skirrow*). Ce résultat, étant rapproché de la théorie de la tension superficielle, est important, puisqu'il indique une voie par laquelle on pourra étudier d'une façon plus profonde le mécanisme de la dissolution des gaz dans les liquides. Il doit être également rapproché du fait, que nous décrirons plus loin, relatif à l'influence de la grosseur des grains d'un corps solide sur sa solubilité dans l'eau.

2° L'étude de la solubilité des gaz dans les solutions de non-électrolytes et d'électrolytes a été entreprise d'abord par des physiologistes, dans le but de discuter la solubilité de l'acide carbonique dans les liquides de l'organisme, et de déterminer ainsi l'état dans lequel se trouve CO₂ dans le sang. Ces recherches ont été faites surtout par *Setchenow* (2). La question de l'abaissement de la solubilité des gaz, produit par l'addition des sels, des acides et des bases, a été ensuite étudiée par un grand nombre de physico-chimistes. Citons ici seulement le travail récent de *Geffcken* (3) qui donne une bibliographie de la question.

Le résultat général est le suivant : la solubilité d'un gaz quelconque dans l'eau est diminuée, lorsqu'on ajoute à l'eau un corps solide quelconque. Cet abaissement de solubilité croît avec la concentra-

(1) SKIRROW. — *Ueber die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen. Zeit. f. ph. Chem.*, 41, 1902, p. 139.

(2) SETCHENOW. — *Mém. de l'Acad. de St-Petersbourg*, 22, 1875 ; 26, 1879 ; 34, 1886. *Plüger's Arch. J. Physiol.*, 8, 1873. *Zeit. f. ph. Chem.*, 4, 1889, p. 117 ; *Ann. de chim. et de phys.*, 25, 1892, p. 226, travail d'ensemble.

(3) GEFFCKEN. — *Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsbeeinflussung. Zeit. f. ph. Chem.*, 49, 1904, p. 257.

tion de la solution. La loi de la variation de solubilité avec la concentration de la solution est, d'après *Setchenow*, une loi logarithmique qui a pour formule :

$$\log \frac{\beta_0}{\beta} = K \cdot c.$$

dans laquelle β est la solubilité dans la solution de concentration c β_0 est la solubilité dans l'eau et K une constante qui varie avec la nature du gaz et avec celle du corps dissous.

Jahn (1) a proposé une formule différente, ayant pour expression :

$$\beta_0 - \beta = K\sqrt[3]{c^2}$$

Cette dernière formule semble s'appliquer dans une région de concentration plus grande que la formule de *Setchenow*.

En comparant les abaissements produits par différents corps, on ne trouve pas de loi générale. Pour les sels, l'abaissement est une propriété additive, c'est-à-dire que l'on peut assigner à chaque métal et radical acide un certain coefficient, et l'abaissement de solubilité produit par le sel sera environ égal à la somme de ces deux coefficients. Les différents gaz ne se comportent pas de la même façon, il y a des différences qui ne sont encore rattachées à aucune autre propriété.

Geffcken a donné un aperçu des propriétés physiques des solutions, auxquelles on doit comparer l'abaissement de solubilité des gaz; ces propriétés sont toutes relatives à la tension superficielle et aux attractions entre les molécules de la solution; il y a, en effet, un certain parallélisme entre la variation de la tension superficielle, la contraction de l'eau produite par la dissolution d'un corps, la variation de compressibilité de la solution, la variation de la température de densité maximum de la solution et la valeur de l'abaissement de solubilité d'un gaz. Ces recherches importantes devront être poursuivies, puisqu'elles jetteront un jour nouveau sur la question du processus de dissolution en général.

75. Solution des liquides dans les liquides. — 1. *Loi de Konowalow.* — Lorsqu'on mélange deux liquides partiellement

(2) JAHN. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 18, 1895, p. 8.

miscibles, si la proportion du mélange dépasse certaines limites, on voit que le mélange, laissé au repos, se partage en deux couches liquides ; ainsi, en mélangeant de l'éther avec de l'eau, on voit apparaître deux couches liquides : la portion supérieure est riche en éther et pauvre en eau et la partie inférieure est riche en eau et pauvre en éther ; par exemple à 20° la couche supérieure contient pour 100 grammes 98^{gr},78 d'éther et 1^{gr},22 d'eau, et la couche inférieure contient 6^{gr},48 d'éther et 93^{gr},52 d'eau.

Lorsqu'en mélangeant deux liquides A et B on obtient deux couches liquides, la proportion de B contenue dans la couche riche en A indique la solubilité du liquide B dans le liquide A, et la proportion de A contenue dans la couche riche en B correspond à la solubilité de A dans B. Si à une température constante on change les proportions des deux liquides mélangés, on obtiendra deux couches liquides, dont la composition restera absolument fixe ; ce n'est que le volume de ces deux couches qui variera.

Les deux couches liquides étant en équilibre l'une avec l'autre, lorsqu'elles sont en contact immédiat, il en résulte que, si l'on sépare ces deux couches dans deux vases différents et qu'on place ces deux vases ouverts sous une même cloche, l'équilibre subsistera, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de modification de composition par distillation de vapeur d'un vase à l'autre. Ceci revient à dire que la tension de vapeur et la composition de la vapeur émise par chacune des deux portions est la même. C'est la *loi de Konowalow* ⁽¹⁾ ; ainsi, à 20°, la vapeur émise par une solution contenant 98^{gr},78 d'éther + 1^{gr},22 d'eau est identique à la vapeur émise par une solution contenant 6^{gr},48 d'éther et 93^{gr},52 d'eau, et la tension de vapeur du mélange est la même pour ces deux solutions. Les expériences nombreuses, faites par Konowalow et beaucoup d'autres auteurs, ont confirmé ce résultat théorique. Il résulte des faits précédents que, si l'on mesure des tensions de vapeur d'une série de mélanges, contenant les deux liquides A et B en proportions variables, dans la région d'apparition de deux couches liquides la tension de vapeur sera indépendante de la proportion des deux liquides A et B.

(1) KONOWALOW. — *Wied. Ann.* 14, 1881, p. 219.

— *Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinung der Opalescenz.*
Drude's Ann. d. Ph. 10, 1904, p. 360.

Voici, comme exemple, les courbes de tension de vapeur d'une série de mélanges d'eau et d'alcool isobutylique à différentes températures. On voit que la partie moyenne de ces courbes est horizontale, c'est cette région qui correspond au partage du mélange en deux couches liquides.

2. *Influence de la température. Point critique.* — Lorsqu'on change la température du mélange de deux liquides partiellement miscibles, la composition des deux couches liquides varie. Dans la grande majorité des cas, en élevant la température, les compositions des deux couches se rapprochent entre elles ; si on élève de plus en plus la température, on voit qu'à un certain moment le liquide devient homogène, il n'y a plus de séparation du mélange donné en deux couches.

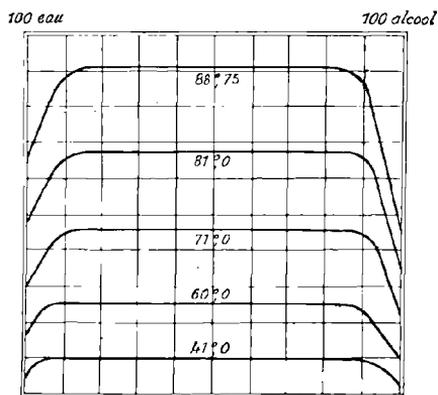


Fig. 14.

Courbes des tensions de vapeur des mélanges d'eau et d'alcool isobutylique.

Voici, par exemple, les températures pour lesquelles les mélanges suivants d'aniline + eau deviennent homogènes ; nous donnons la proportion d'aniline contenue dans 100 grammes du mélange (expériences d'*Alexejeff* ⁽¹⁾) :

Proportions d'aniline										
3,1	3,6	5,3	14	21	37	74	94	94,6	95	95,4 p. 100 gr.
Températures de mélange										
16,	55,	77,	142,	156,	164,	157,	68,	39,	25,	8°.

⁽¹⁾ ALEXEJEFF. — *Wiedem. Ann.*, 28, 1886, p. 305.

Représentons ces résultats graphiquement en portant en abscisses les températures de mélange et en ordonnées les proportions correspondantes d'aniline. Nous obtenons ainsi une courbe ABC qui partage la surface totale en deux régions : celle qui est à l'intérieur de cette courbe et celle qui se trouve à l'extérieur. Tous les mélanges d'aniline et eau, dont la composition à la température considérée sera représentée par un point qui se trouve à l'intérieur de la courbe ABC, se partageront à cette température en deux couches ; au contraire, tous les mélanges, dont les « points représentatifs » tomberont en dehors de cette courbe, seront des mélanges homogènes.

On voit immédiatement qu'au dessus d'une certaine température limite, égale dans ce cas à 165° , le mélange sera toujours homogène, c'est-à-dire que au-dessus de cette température les deux liquides sont miscibles en toute proportion. Cette température porte le nom

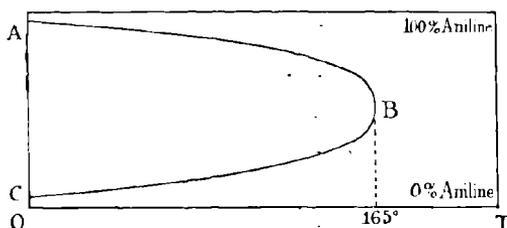


Fig. 15
Courbe des mélanges d'eau et d'aniline.

de *température critique*. La proportion des liquides qui correspond à la séparation en deux couches à la température critique, c'est-à-dire la proportion représentée par le point B, s'appelle *proportion critique* ; dans le cas présent cette proportion est de 37 grammes d'aniline pour 100 grammes du mélange.

Nous donnons dans le tableau suivant les températures critiques et les proportions critiques pour un certain nombre de mélanges binaires. Parmi les différents corps on verra que quelques uns sont des corps solides à la température ordinaire ; ces corps étant mélangés avec l'eau donnent lieu à l'apparition de deux couches liquides. Par exemple, si à la température de 20° on mélange de l'acide phénique avec de l'eau, on obtient deux couches liquides qui contiennent les quantités suivantes d'acide phénique et d'eau.

Couche supérieure. . . .	$8^{\text{r}},40$	d'acide phénique et	$91^{\text{r}},60$	d'eau
Couche inférieure	$72^{\text{r}},24$	»	$27^{\text{r}},96$	»

On obtient la forme de courbe précédente dans la grande majorité des cas. La température critique est alors une limite supérieure, au-dessus de laquelle les deux liquides donnent toujours un mélange homogène. Mais il existe aussi quelques cas où la température critique est une limite inférieure ; c'est-à-dire que les deux

Corps mélangés	Proportions critiques 1 ^{er} corps pour 100 gr. du mélange	Températures critiques	Auteurs
	0/0		
Acétylacétone + eau	56,80	87 ^o ,7	Rothmund (1)
Aniline + eau	48,6	167	Alexejeff (2)
Ac. benzoïque + eau	35,2	115,5	id.
Succinonitrile + eau	51,0	55,4	Schreinemakers (3)
Ac. isobutyrique + eau	36,3	24,3	Rothmund
Butylalcool sec. + eau	35,8	107	Alexejeff
Alcool isobutylique + eau	35,0	131,5	id.
Furfurol + eau	52,1	122,8	Rothmund
Méthylethylcétone + eau	45,0	150	id.
Ac. m-nitrobenzoïque + eau	35,6	107	Alexejeff
Phénol + eau	35,9	68,8	Rothmund
Propionitrile + eau	48,8	113,5	id.
Ac. salicilique + eau	31	90,5	Alexejeff
Hexane + alc. méthylique	69,6	42,8	Rothmund
Sulfure de carbone + alc. méthylique.	80,5	40,5	id.
Resorcine + benzène	41,9	108,9	id.
Aniline + soufre	37	139,5	Alexejeff
Benzène + soufre	35	162,8	id.
Chlorobenzène + soufre	44	117	id.
Essence de moutarde + soufre	40	125,7	id.
Toluène + soufre	34	179,5	id.

(1) ROTHMUND — *Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der Kritische Lösungspunkt. Zeit. f. ph. Chem.* 26, 1898, p. 433.

(2) ALEXEJEFF. — *Wied. Ann. d. Phys.* 28, 1886, p. 305.

(3) SCHREINEMAKERS. — *Zeit. f. phys. Chem.* 23, 1897, p. 417.

liquides sont miscibles en toute proportion à une température basse, mais lorsque l'on élève la température, le mélange se sépare en deux couches. Ainsi, par exemple, un mélange de triéthylamine et d'eau, contenant dans 100 grammes 25^{gr},8 de triéthyla-

mine, est homogène au-dessous de $18^{\circ},72$, à cette température le mélange devient opalescent et un peu au-dessus il se sépare en deux couches liquides. Lorsqu'on le chauffe, les deux couches ne se mélangent plus, même jusqu'à la température de 180° . Guthrie ⁽¹⁾ a le premier indiqué un exemple de ce genre, c'est le mélange de diéthylamine et d'eau, pour lequel la température critique est environ égale à 120° , au-dessus de cette température on observe une séparation en deux couches. Rothmund a ensuite donné les deux exemples suivants : triéthylamine + eau et β -collidine + eau, ce dernier mélange présente une température critique égale à 6° , elle correspond à un mélange de 21 grammes collidine + 79 grammes eau.

Enfin Hudson ⁽²⁾ a montré que le mélange de nicotine + eau présente deux températures critiques, l'une inférieure, l'autre supérieure. Au-dessous de 60° la nicotine et l'eau sont miscibles en toute proportion ; entre 60° et 210° le mélange se décompose en deux couches ; au-dessus de 210° de nouveau la nicotine et l'eau sont miscibles en toute proportion. Lorsqu'on fait un mélange déterminé de nicotine et d'eau, on peut, en élevant progressivement la température, obtenir d'abord la température d'apparition de deux couches liquides, et puis, en chauffant davantage, déterminer la température de disparition des deux couches. Voici quelques nombres :

Teneur en nicotine	Température de séparation en deux couches	Température de mélange homogène
6,8 %	94°	95°
7,8 »	89	155
14,8 »	65	200
32,2 »	61	210
49,0 »	64	205
66,8 »	72	190
80,2 »	87	170
82,2 »	129	130

Si on représente ces résultats graphiquement, on obtient une

⁽¹⁾ GUTHRIE. — *Philosoph. Mag.*, 18, 1884, p. 500.

⁽²⁾ HUDSON. — *Die gegenseitige Löslichkeit von Nicotin und Wasser. Zeit. f. ph. Ch.* 47, 1904, p. 113.

courbe fermée; tout mélange dont le point représentatif tombe à l'intérieur de cette courbe donne lieu à deux couches liquides.

Nous avons dit plus haut que la température au-dessus ou au-dessous de laquelle les deux liquides sont miscibles en toute proportion est désignée par le nom de température critique. On se demande, si la signification du mot « critique » est dans ce cas la

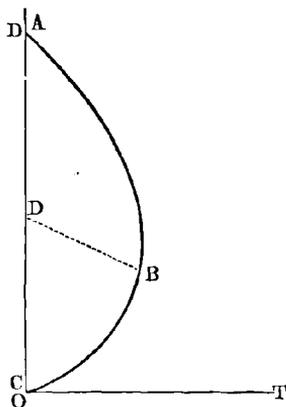


Fig. 16.

Courbe des densités du liquide (AB) et de la vapeur (CB). B est le point critique, DB le diamètre rectiligne.

même que dans le cas d'un liquide qui, étant chauffé en tube scellé, forme au-dessus d'une certaine température critique un mélange homogène avec la vapeur, la partie liquide passant ainsi à l'état de vapeur. On sait que, pour un liquide pur chauffé en tube scellé, la densité du liquide et celle de la vapeur se rapprochent de plus en plus à mesure que l'on se rapproche du point critique. Si l'on trace deux courbes, en portant en abscisses les températures et en ordonnées les densités du liquide et de la vapeur, on obtient deux branches de courbe AB et CB qui se raccordent exactement au point critique B. De plus, si pour chaque température on construit

le point correspondant à la moyenne entre la densité du liquide et celle de la vapeur, on voit que tous ces points, obtenus pour des températures différentes, sont situés sur une ligne presque rectiligne DB. C'est la loi du diamètre rectiligne de Cailletet et Mathias ⁽¹⁾.

Dans le cas de deux liquides partiellement miscibles la tangente verticale à la courbe, qui délimite la région de deux couches de la région des mélanges homogènes, c'est-à-dire la tangente au point B de la figure 15, correspond à une température qui peut être assimilée à la température critique d'un liquide pur. En effet, un mélange de composition correspondant au point B (composition critique) se séparera à une température immédiatement inférieure à la température critique en deux couches liquides de composition

⁽¹⁾ CAILLETET et MATHIAS. — *Journal de Phys.*, 5, 1886 et 6, 1887.
MATHIAS. — *Annales de la Faculté des Sc. de Toulouse*, 6, 1892.

très voisines ; à mesure que l'on se rapprochera de la température critique, la composition de ces deux couches deviendra de plus en plus voisine ; c'est là un caractère propre à l'état critique.

Rothmund a cherché si la loi du diamètre rectiligne s'applique aux mélanges liquides, et il trouva que presque dans tous les cas elle se vérifie très bien.

Plusieurs auteurs, en particulier *Natanson* ⁽¹⁾, *van der Waals* et *Rothmund*, ont étudié si la loi des états correspondants, si importante pour les corps purs, est applicable dans le cas des mélanges de deux liquides. Les résultats ont été seulement approchés. Nous reviendrons encore sur cette question importante dans le chapitre sur la règle des phases.

3. *Influence de la pression.* — L'influence de la pression sur la température critique d'un mélange de deux liquides partiellement miscibles a été étudiée par *van der Lee* ⁽²⁾ ; pour le mélange d'acide phénique et d'eau, cet auteur trouve que l'élévation de la pression de 100 à 200 atmosphères produit une légère élévation de la température critique. Ce résultat est conforme à la théorie de *van der Waals*, relative aux mélanges binaires.

76. Solution des solides dans les liquides. — 1. *Solubilité des solides dans les liquides. Relations stœchiométriques.* — Peu de questions de chimie physique ont été étudiées avec autant de soin que la solubilité des solides dans différents liquides. On a pu énoncer des lois générales pour l'influence de la température et de la pression sur la solubilité, mais nous ne connaissons pas encore les lois qui déterminent la valeur de la solubilité d'un corps. Beaucoup d'essais ont été tentés par différents auteurs pour établir la relation entre la solubilité d'un corps et les différentes grandeurs physiques, telles que la température de fusion, la chaleur latente de fusion, la chaleur de dissolution, la contraction de la solution, etc., etc., mais aucun n'a conduit à des résultats généraux.

Les seules règles qui semblent s'appliquer dans un grand nombre

⁽¹⁾ NATANSON. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 9, 1892, p. 26.

⁽²⁾ VAN DER LEE. — *Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt.* *Zeit. f. ph. Chem.*, 33, 1900, p. 622.

de cas ont été données par *Carnelley* et *Thomson* ⁽¹⁾, ces règles se rapportent aux composés organiques ; les voici : 1° Pour un groupe de composés organiques isomères les solubilités se rangent dans le même ordre que les températures de fusion, les corps les plus fusibles étant les plus solubles ; 2° pour un groupe de composés isomères, l'ordre de solubilité est le même dans les différents solvants ; 3° le rapport de la solubilité de deux isomères est indépendant de la nature du solvant. Ces règles présentent beaucoup d'exceptions, de sorte qu'elles ne sont que très approchées.

Si, au lieu de comparer les solubilités de deux corps à la même température, on compare les températures pour lesquelles les deux corps possèdent la même solubilité, on peut établir une relation qui semble être assez générale. Cette relation a été établie par analogie avec la loi de *van der Waals*, relative aux tensions de vapeur de deux liquides : le rapport des températures absolues, pour lesquelles deux liquides ont la même tension de vapeur, est égal au rapport des températures critiques de ces deux liquides. *Roozeboom* ⁽²⁾, par un raisonnement thermodynamique simple, arrive à la conclusion que *pour les solutions de deux corps dans un solvant le rapport entre les températures de même solubilité est égal au rapport des températures de fusion de ces deux corps*. Cette loi de *Roozeboom* n'a pas encore été vérifiée par des données expérimentales en nombre suffisant.

2. *Variation de la solubilité avec la température.* — Nous avons montré dans l'étude de la solubilité des gaz comment la variation de solubilité d'un corps se rattache, en vertu de la loi de *Van't Hoff* et *Le Chatelier*, à la variation de la température et à la chaleur de dissolution du corps. Cette loi a la formule suivante :

$$d\pi = \sigma \frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{V - v}$$

$d\pi$ étant la variation de la pression osmotique de la solution saturée, produite par le changement de température égal à dT , σ est la chaleur de dissolution de 1 molécule-gramme du corps dans un

(1) CARNELLEY et THOMSON. — *Journ. of the chem. Soc.*, 53, 1888, p. 782.

(2) ROOZEBOOM. — *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*, II, 1904, p. 325.

grand excès de la solution presque saturée du même corps, $V - v$ la variation de volume de 1 mol. du corps, lorsqu'il passe de l'état solide à l'état dissous, V est le volume moléculaire, c'est-à-dire le volume de la solution saturée qui contient 1 mol. du corps.

Cette formule peut facilement être modifiée, si l'on tient compte de la valeur de la pression osmotique en fonction de la concentration; la solubilité du corps à la température T étant représentée par S en mol. par litre, la pression osmotique de cette solution est égale à $\pi = iRTS$, i étant un facteur différent de l'unité dans le cas des corps dissociés (c'est le coefficient isotonique, voir page 148). Par conséquent la variation de pression osmotique sera égale à

$$d\pi = iRTdS$$

D'autre part, pour des corps qui ne sont pas très solubles le volume du corps solide v sera très petit par rapport au volume V , donc on pourra remplacer $V - v$ par V ; V étant le volume moléculaire, c'est-à-dire le volume qui contient dissous 1 molécule-gramme du corps, on pourra remplacer V par $\frac{1}{S}$. La formule précédente devient donc en substituant $d\pi$ et V la suivante

$$iRTdS = \sigma \cdot \frac{dT}{T} \cdot S$$

ou encore

$$iR \cdot \frac{dS}{S} = \sigma \cdot \frac{dT}{T^2}$$

et en intégrant on obtient la formule définitive :

$$(3) \quad \ln S = - \frac{\sigma}{iRT} + \text{constante}$$

Par conséquent, si la chaleur de dissolution σ ne varie pas avec la température et avec la concentration, la formule précédente permet de déterminer la solubilité d'un corps à une constante près, c'est-à-dire qu'une seule mesure suffit pour pouvoir calculer ensuite la solubilité pour toute température que l'on veut. Mais presque toujours la valeur de σ varie avec la température et avec la concentration de la solution, la formule précédente n'est donc applicable que pour des variations faibles de température.

Ainsi, soient S_1 et S_2 les solubilités d'un corps pour deux tem-

pératures T_1 et T_2 entre lesquelles σ ne varie pas ; on a alors d'après la formule (3) la relation suivante :

$$(4) \quad \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{\sigma}{iR} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Dans cette formule, lorsque σ est exprimé en petites calories, on devra poser $R = 1,99$ ou approximativement $R = 2$, ainsi que nous l'avons vu dans le premier chapitre, p. 23. Enfin, le coefficient i sera calculé soit en partant des données cryoscopiques, soit par la conductivité électrique.

Cette formule peut servir à calculer soit la chaleur de dissolution σ , lorsqu'on connaît les solubilités pour deux températures voisines, soit, au contraire, la variation de solubilité, lorsqu'on connaît la chaleur de dissolution et la solubilité pour une seule température.

La concordance entre les calculs et les données expérimentales est très bonne, ainsi que l'a montré *Van't Hoff* dans son travail classique (*Arch. Néerland.* 20, 1886). Voici quelques exemples numériques pris dans ce travail. Nous donnons dans ce tableau les solubilités S_1 et S_2 , correspondant aux températures T_1 et T_2 et les valeurs de la chaleur de dissolution σ , calculées par la formule (4) ; la dernière colonne contient les valeurs de σ déterminées directement avec le calorimètre.

On voit que l'accord entre les chaleurs de dissolution calculées d'après la formule (4) et les chaleurs de dissolution mesurées directement au calorimètre est absolument remarquable.

La chaleur de dissolution σ se rapportant à une gramme-molécule du corps, on pourrait facilement, en mesurant la solubilité d'un corps non électrolyte pour trois températures différentes T_1 , T_2 et T_3 , calculer le poids moléculaire et la chaleur de dissolution de ce corps ; en effet, si l'on représente par σ' la chaleur de dissolution de 1 gramme du corps, on aura $\sigma = M\sigma'$, M étant le poids moléculaire du corps, donc la formule (4) deviendrait dans ce cas la suivante :

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{M \cdot \sigma'}{iR} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

la valeur de i étant égal à l'unité, le calcul devient très facile. On a, en effet, deux équations, relatives à $\ln \frac{S_1}{S_2}$ et à $\ln \frac{S_1}{S_3}$, et deux in-

Corps dissous	T ₁	T ₂	S ₁	S ₂	i cryoscopie	σ calculé	σ mesuré directement
Acide oxalique . . .	273 + 0°	273 + 10°	5,2	8,0	1,25	8,2 cal.	8,5 cal.
Oxalate de potassium . . .	» 0	» 10	2,2	3,1	1,84	9,8	9,6
Acide succinique . . .	» 0	» 8,5	2,88	4,22	1	6,9	6,7
» salicilique . . .	» 12,5	» 81	0,16	2,44	0,93	8,4	8,5
» benzoïque . . .	» 4,5	» 75	0,182	2,193	0,93	6,3	6,5
Bichromate de potassium . . .	» 0	» 10	4,6	7,4	2,36	17,3	17
Alcool amylique . . .	» 0	» 18	4,23	2,99	0,93	-3,1	-2,8
Acide phénique . . .	» 1	» 45	7,12	10,2	0,84	1,2	2,1
Baryte . . .	» 0	» 10	1,5	2,22	2,69	16,3	15,2
Chaux . . .	» 15,6	» 54,4	0,13	0,103	2,59	-2,8	-2,8
Nitrate de baryum . . .	» 0	» 10	5,2	7,0	2,19	8,8	9,4
Alan . . .	» 0	» 9,38	3,0	4,05	4,45	21,9	20,2
Mannite . . .	» 17,5	» 23	15,8	18,5	0,97	4,8	4,6
Bichlorure de mercure . . .	» 10	» 50	6,57	11,84	1,11	3,6	3,0
Chlorate de potassium . . .	» 0	» 15,4	3,3	6,03	1,78	11,0	10,0
Acide borique . . .	» 0	» 12	1,95	2,92	1,11	5,8	5,6
Borax . . .	» 0	» 10	2,83	4,65	3,37	27,4	25,8

connues M et σ' ; ayant calculé ces valeurs, on obtiendra la chaleur de dissolution moléculaire σ par la relation $\sigma = M\sigma'$: on pourra donc ainsi déduire de la solubilité d'un corps le poids moléculaire M et la chaleur de dissolution σ .

La variation de solubilité d'un corps dépend directement de la chaleur de dissolution de ce corps ; lorsque cette chaleur de dissolution est positive, c'est-à-dire, lorsque en se dissolvant le corps *absorbe* de la chaleur (le liquide se refroidit), la solubilité *augmentera* avec la température, c'est le cas général ; au contraire, si le corps en se dissolvant *dégage* de la chaleur (le liquide s'échauffe), la solubilité *diminuera*, lorsque la température augmentera, c'est, par exemple, le cas de l'alcool amylique, de la chaux, de la nicotine, de l'éther, du brome, du sulfure de carbone, etc., dissous dans l'eau. Si, enfin, la chaleur de dissolution est nulle, la solubilité sera indépendante de la température, c'est presque le cas du chlorure de sodium.

Lorsqu'on trace la courbe qui représente la marche de la solubilité avec la température, en portant en abscisses les températures et en ordonnées les solubilités, on obtient, en général, une courbe *continue* ; cette courbe est ascendante ou descendante, suivant que la chaleur de dissolution est positive ou négative ; elle présentera des changements de directions continus plus ou moins forts, suivant que la chaleur de dissolution variera plus ou moins avec la température. Enfin, si pour une température déterminée la chaleur de dissolution change brusquement, la courbe de solubilité présentera à cet endroit un point anguleux, indiquant un changement brusque de la solubilité.

Ce cas de changements brusques est fréquent et il est important à connaître, puisque c'est une des méthodes qui permettent de déceler des changements moléculaires du corps solide étudié.

Donnons d'abord un exemple. La courbe de solubilité du sulfate de sodium ordinaire, à $10\text{H}_2\text{O}$, présente un point de discontinuité à $32^{\circ},6$. De 0° à $32^{\circ},6$ la solubilité augmente suivant la courbe CA, et à partir de cette température la solubilité diminue suivant la courbe AB. L'analyse du sel solide, qui est en contact avec la solution saturée, montre qu'au-dessous de $32^{\circ},6$ on a le sulfate hydraté à $10\text{H}_2\text{O}$ et au-dessus le sulfate anhydre, il y a donc eu transformation moléculaire du sel solide. Cette transformation moléculaire

est accompagnée d'une certaine absorption de chaleur, il en résulte donc que la chaleur de dissolution de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ doit être différente de celle de SO_4Na_2 . Les expériences confirment complètement ces prévisions.

Il résulte de ce fait que si la courbe de dissolution d'un corps présente un point singulier, il se produit à cette température un changement moléculaire du corps solide étudié. Cette méthode a donc trouvé un très grand nombre d'applications dans l'étude de la formation des hydrates, des transformations allotropiques, de la formation des sels complexes, etc. Nous aurons à revenir sur ce sujet avec détails dans le chapitre sur la règle des phases.

3. *Variation de la solubilité avec la pression.* — L'influence de la pression sur la solubilité d'un corps peut être déduite théoriquement, en appliquant les mêmes principes de thermodynamique

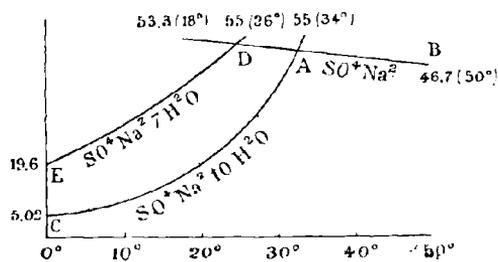


Fig. 17.

Courbes de solubilité du sulfate de sodium à 10 H_2O , à 7 H_2O et anhydre.

et en suivant la même marche que dans l'étude de l'influence de la température. La loi générale de *Le Chatelier* et *Van't Hoff* montre immédiatement que, si la solution saturée d'un corps possède un *volume plus grand* que la somme des volumes du solvant et du corps solide, en élevant la pression, la solubilité sera *diminuée*; au contraire, l'élevation de la pression *augmentera* la solubilité d'un corps qui produit une *contraction* de la solution. Ce résultat avait été établi théoriquement par *J. Thomson* ⁽¹⁾ et vérifié ensuite par plusieurs auteurs (*Sorby* ⁽²⁾, *Brauns* ⁽³⁾, *von*

⁽¹⁾ J. THOMSON. — *Proc. of the Royal Soc.*, 11, 1862, p. 473.

⁽²⁾ SORBY. — *Proc. of the Royal Soc.*, 12, 1863, p. 539.

⁽³⁾ VON STACKELBERG. — *Zeit. f. phys. Chem.*, 20, 1896, p. 348.

Stackelberg (1), etc.); on trouve que les solubilités de NaCl, K_2SO_4 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, alun, augmentent, lorsqu'on élève la pression, au contraire la solubilité du NH_4Cl diminue, et ces variations sont en rapport direct avec les variations de volume.

La relation mathématique entre la solubilité et la pression a été donnée d'une façon complète par *Brauns* et *van Laar* (2). La formule de Brauns établit une relation entre la variation de solubilité avec la pression et celle avec la température; elle a pour expression mathématique

$$(5) \quad \frac{dS}{dP} = - \frac{dS}{dT} \cdot \frac{TdV}{\sigma}$$

la formule de van Laar est plus simple, son expression est la suivante :

$$(6) \quad \frac{dS}{dP} = - \frac{S \cdot dV}{RT}$$

dans cette formule dP est la variation de pression, dV est la variation du volume, T la température absolue et S la solubilité du corps. Les meilleures vérifications expérimentales de cette formule ont été faites par *Stackelberg* qui faisait comprimer la solution avec le corps solide dans une pompe Cailletet. Ces expériences sont très difficiles à cause des difficultés d'agitation, de dosage et de détermination exacte du volume de la solution (3).

4. *Influence de la tension superficielle et de la grosseur des grains sur la solubilité d'un corps.* — La solubilité d'un corps solide dans un liquide correspond à un état d'équilibre entre la solution et le corps à l'état solide; cet équilibre dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels nous avons d'abord la température et la pression; mais il y a aussi d'autres facteurs qui peuvent changer la position de cet équilibre, ce sont les forces capillaires et les forces électriques qui existent au contact entre la solution et le solide. L'in-

(1) BRAUNS. — *Wiedem. Ann.*, 30, 1887 et *Zeit. f. ph. Chem.*, 1, 1887, p. 239.

(2) VAN LAAR. — *Zeit. ph. Chem.*, 15, 1894 et 18, 1895. Voir surtout son livre *Lehrbuch der mathematischen Chemie*, Leipzig, 1901.

(3) Voir pour plus de détails le livre de ROOZEBOOM. — *Die heterogenen Gleichgewichte.*, II, 1904, p. 394 à 411.

fluence des forces électriques sera étudiée dans le treizième chapitre, relatif aux forces électromotrices. Nous étudierons ici seulement l'influence des forces capillaires.

En étudiant la tension de vapeur des liquides *W. Thomson* ⁽¹⁾ (*Lord Kelvin*) a montré, par un raisonnement très simple, que la tension de vapeur dépend de la tension superficielle du liquide. La vapeur émise par un liquide à ménisque concave a une tension inférieure à celle du même liquide à surface plane, et la tension de vapeur au-dessus d'un ménisque convexe est supérieure à la valeur normale. La différence qui correspond à la tension superficielle est d'autant plus forte, que le rayon de courbure du ménisque est plus petit. Il en résulte directement que les petites gouttelettes d'un liquide émettent une vapeur à tension supérieure, que les gouttelettes plus grosses. Donc, si l'on a dans un même espace clos des gouttelettes de dimensions différentes, les petites s'évaporeront, et la vapeur ainsi produite se condensera sur les grosses gouttelettes. Dans un milieu de ce genre la surface totale de séparation entre la vapeur et l'ensemble des gouttelettes diminuera de plus en plus, et la position d'équilibre définitive, idéale pour ainsi dire, correspond à la surface minimum, c'est-à-dire au cas où toutes les gouttelettes se réuniront ainsi par distillation en une seule goutte, ayant une surface minimum.

Gibbs a fait une étude complète du problème; il a indiqué quelles étaient les conditions générales d'équilibre entre plusieurs corps, dans le cas où les forces capillaires influent sur cet équilibre ⁽²⁾.

Le problème de l'influence des forces capillaires sur la solubilité a été ensuite envisagé par des minéralogistes, qui se demandaient pourquoi pendant la cristallisation d'un liquide sursaturé, certaines faces du cristal croissent plus vite que d'autres, de quels facteurs dépend la grosseur et la forme des cristaux formés, etc.

La solution théorique du problème a été donnée par *P. Curie* ⁽³⁾,

⁽¹⁾ W. THOMSON. — *Proc. of the Royal Soc. Edinb.*, 1870.

— Voir aussi HELMHOLTZ. — *Vorlesungen über Theorie der Wärme.*, Leipzig, 1903, p. 333-337.

⁽²⁾ Voir un résumé très clair des idées de GIBBS dans OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, II, 2, 1902, p. 141-147.

⁽³⁾ P. CURIE. — *Bulletin de la soc. de minéral.*, 8, 1885, p. 145.

en 1885. Curie suppose d'abord que la tension superficielle varie suivant la face d'un cristal; rappelons que la tension superficielle correspond à l'énergie nécessaire pour faire augmenter la surface d'un centimètre carré (v. chap. suivant). Soient donc γ_1 , γ_2 , γ_3 , les tensions superficielles de trois faces d'un cristal S_1 , S_2 et S_3 ; lorsque ce cristal se formera dans une solution sursaturée, la forme d'équilibre du cristal correspondra au cas où la somme $S_1\gamma_1 + S_2\gamma_2 + S_3\gamma_3$ sera minimum. Considérons un cas particulier; soit un prisme quadratique de hauteur y et de base x ; la surface des quatre faces latérales est égale à $4xy$, celle des deux bases est $2x^2$; si γ_1 et γ_2 sont les tensions superficielles des faces latérales et des bases, la forme d'équilibre du cristal dans la solution saturée correspondra au minimum de l'expression

$$4xy\gamma_1 + 2x^2\gamma_2$$

Cette expression sera minimum lorsque l'on aura $\frac{x}{y} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$. Telle est la théorie de Curie. Cette théorie permet d'expliquer pourquoi un cristal, étant lésé par une cassure quelconque, se reforme dans la solution saturée et reprend sa forme première (1). Mais la théorie précédente suppose que l'on connaît la tension superficielle d'une face du cristal au contact avec la solution saturée; cette constante capillaire n'étant pas connue, la théorie de Curie ne peut pas être vérifiée expérimentalement.

Ostwald (2) est le premier qui ait entrepris l'étude expérimentale de l'influence des forces capillaires sur la solubilité. Si on assimile la solubilité d'un corps avec la tension de vapeur, il résulte du raisonnement de W. Thomson que la solubilité d'une poudre sera d'autant plus forte, que les grains seront plus petits. Lorsqu'on mettra dans une solution saturée une poudre, formée de grains de dimensions différentes, les plus petits se dissoudront et les gros augmenteront de volume. Il y aura des phénomènes de dissolution

(1) Voir pour les détails et la bibliographie de la croissance des cristaux et de l'influence de différents facteurs sur la forme et la grosseur des cristaux, les livres suivants :

O. LEHMANN. — *Molekularphysik*, 2 vol., Leipzig, 1888.

DOELTER. — *Physikalisch-chemische Mineralogie*, Leipzig, 1905, p. 185-199.

(2) OSTWALD. — *Ueber die vermeintliche Isomerie d. roten u. gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. Zeit. f. ph. Ch.* 34, 1900, p. 495.

et de cristallisation qui se produiront simultanément en différents points du liquide.

Les expériences d'Ostwald ont porté sur l'oxyde jaune de mercure et l'oxyde rouge; ces deux formes diffèrent entre elles seulement par la grosseur des grains, l'oxyde jaune étant formé de grains plus fins que l'oxyde rouge. Ses expériences montrent que la solubilité de l'oxyde jaune est plus forte que celle du rouge et, si on laisse reposer la solution suffisamment longtemps en contact avec l'oxyde jaune, ce dernier prend une teinte orangée, ce qui prouve la formation de grains plus gros.

Ces expériences ont été reprises ensuite par Hulett ⁽¹⁾, Schick ⁽²⁾ et Sauer ⁽³⁾, elles ont été étendues à un grand nombre de corps différents : gypse, sulfate de baryum, calomel, iodate de calcium, chlorure de plomb, etc. Les expériences ont été faites quantitativement et les poudres avaient été étudiées au microscope (Hulett). Le résultat général est que, si dans une solution saturée d'un corps, par exemple de sulfate de baryum ou de gypse, on met une poudre très fine de ce corps, contenant un grand nombre de grains de moins de 1μ de diamètre, la concentration de la solution augmente; puis, après un certain temps, cette concentration diminue et reprend sa valeur primitive. L'examen microscopique montre à ce moment que tous les petits grains ont disparu et qu'il ne reste plus de grains ayant moins de 2μ de diamètre.

Les variations de solubilité sont d'autant plus sensibles que les corps sont moins solubles, ainsi, par exemple, pour le gypse on observe une augmentation de solubilité de 20 %, pour le sulfate de baryum elle atteint 80 %, etc. Du reste, on ne peut pas donner de nombres fixes. L'étude théorique, permettant de relier la variation de solubilité à la tension superficielle, a été faite d'abord par Ostwald, puis appliquée par Hulett et reprise par Kaufler ⁽⁴⁾ qui a publié un travail très clair sur cette question.

⁽¹⁾ HULETT. — *Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit*. *Zeit. f. ph. Ch.*, 37, 3901, p. 385 et 47, 1904 p. 357.

— *Journ. of. Americ. Chem. Soc.*, 27, 1905, p. 46.

⁽²⁾ SCHICK. — *Die Löslichkeit des roten. u. gelben Quecksilberoxyds*. *Zeit. f. ph. Ch.*, 42, 1902, p. 155.

⁽³⁾ SAUER. — *Bezugselektroden*. *Zeit. f. ph. Chem.*, 47, 1904, p. 146.

⁽⁴⁾ KAUFLEER. — *Ueber die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte*. *Zeit. f. ph. Ch.*, 43, 1903, p. 686.

Supposons qu'un corps solide dont le volume moléculaire es égal à φ soit réparti en grains sphériques de rayon r_1 et soit s_1 la concentration de la solution saturée en équilibre avec cette grosseur de grains ; si pour r_2 la solubilité est égale à s_2 , on peut établir par un raisonnement très simple la relation suivante :

$$(7) \quad 3 \varphi \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = RT \ln \frac{s_2}{s_1}$$

dans cette formule γ est la tension superficielle du solide, R la constante des gaz, T la température absolue. Si l'on a mesuré r_1 et r_2 , s_1 et s_2 , on pourra facilement calculer la valeur de γ . Voici un exemple numérique :

Pour le gypse, le volume moléculaire, c'est-à-dire le rapport du poids moléculaire à la densité, est égal à 74,1 centimètres cubes ; dans une expérience, Hulett trouve pour $r_1 = 0,3 \mu$, $s_1 = 0,0182$ molécule-gramme par litre ; pour $r_2 = 2 \mu$, $s_2 = 0,0153$ mol. ; $T = 273 + 25$ et R est pour des mesures en kilogrammes-mètres égal à 0,848, donc pour des mesures en ergs on a

$$R = 8,32 \times 10^7.$$

En substituant ces valeurs numériques dans la formule (7) on trouve $\gamma = 136$ ergs, tel est le travail nécessaire pour augmenter en contact avec la solution saturée la surface du gypse d'un centimètre carré.

C'est là le seul procédé expérimental que nous connaissons, pour mesurer la tension superficielle d'un solide dans une solution.

77. Solubilité des mélanges. Abaissement et augmentation de la solubilité d'un corps par l'addition d'autres corps. —

1. — La solubilité des mélanges est une question très importante, au point de vue pratique ; les minéralogistes, les géologues, les chimistes ont à chaque instant besoin de savoir comment se dissoudra un mélange de deux ou plusieurs sels, ou comment se produira la cristallisation, lorsqu'on évaporera une solution contenant plusieurs corps. L'importance de cette question a conduit un grand nombre d'auteurs à l'étudier, en se plaçant à des points de vue très différents. Au point de vue chimique, nous citerons surtout les re-

cherches très soigneuses de *Rüdorff*⁽¹⁾, *Engel*⁽²⁾ et *Etard*⁽³⁾; au point de vue plus spécialement théorique et minéralogique, les études de *Dieulafait*⁽⁴⁾, *Roozeboom*⁽⁵⁾, *Bodländer*⁽⁶⁾, *Fock*⁽⁷⁾, et surtout de *Van't Hoff*⁽⁸⁾ et de ses élèves. L'ensemble de ces recherches montre que la question de solubilité d'un mélange de deux corps est extrêmement complexe; le nombre de cas différents qui peuvent se présenter est énorme et il faut établir une classification dans cet ensemble. Trois groupes de faits peuvent être distingués :

a) Les deux corps ne forment pas de combinaison chimique nouvelle, ils se comportent, au point de vue chimique, comme indépendants l'un de l'autre. Dans ces cas, en général, la solubilité de chacun de ces corps sera diminuée par l'addition de l'autre. Lorsque les deux corps A et B sont en grande quantité par rapport au solvant, la solution sera saturée pour A et B, et la concentration de la solution ne changera pas, si l'on ajoute une nouvelle quantité du corps A ou de B. Ainsi, par exemple, si on met dans de l'eau un grand excès de chlorure de sodium et de mannite, la concentration de la solution en NaCl et en mannite sera bien déterminée, en ajoutant l'un ou l'autre de ces composants, on ne change rien à la solution.

b) Les deux corps peuvent former en se combinant un nouveau corps, ou bien ils peuvent donner lieu avec le solvant à une réaction chimique. C'est le cas général de la formation des sels doubles; on l'observe, par exemple, quand on fait évaporer de l'eau de mer, laquelle contient des chlorures et sulfates de Na, K et Mg, la formation de beaucoup de sels doubles, tels que la carnallite $KClMgCl_2 \cdot 6 H_2O$, la kaisite $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3 H_2O$, la schönite

(1) RÜDORFF. — *Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen* Poggend. Ann. d. Phys., 148, 1873, p. 456 et 555.

— *Sitzungsber d. Akad. v. Berlin*, XX, 1885.

(2) ENGEL. — *Ann. de chim. et de phys.* 2, 1888 et 17, 1889.

(3) ETARD. — *Ann. de chim. et de phys.* 2, 1884, p. 503.

(4) DIEULAFAIT. — *C. R. Ac. des Sc.* 1880.

(5) ROOZEBOOM. — *Löslichkeit von Mischkristallen, specieil zweier isomorpher Körper. Zeit. f. ph. Ch.* 8, 1891, p. 504 et 531; aussi 10, 1892, p. 145; 12, 1893, p. 359.

(6) BODLÄNDER. — *Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser. Zeit. f. ph. Ch.*, 7, 1891, p. 358; *Neue Jahrb. f. Mineralog.*, 1899.

(7) FOCK. — *Löslichkeit von Mischkristallen. Zeit. f. ph. Ch.* 12, 1893, p. 657 et *Zeit. f. Kristallographie*, 28, 1897, p. 337.

(8) VAN'T HOFF. — *Ozeanische Salzablagerungen*; un vol. Braunschweig, 1905 et *Akad. de Berlin*, 1897 à 1905.

$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, la vanthoffite $Na_6Mg(SO_4)_4$, etc. Dans ce cas, la solubilité du mélange devient plus complexe ; suivant les proportions des deux corps mélangés A et B, la solution saturée sera en équilibre soit avec A et le corps AB, soit avec B et AB, soit enfin avec les trois corps. On voit que des cas très différents pourront se présenter, et la solubilité variera d'une façon différente dans chaque cas spécial. Mais tant que la solution sera en contact avec deux corps solides (A et AB ou AB et A, ou A et B), la composition de la solution restera absolument fixe ; elle ne dépendra pas de la proportion des deux corps qui se trouvent en équilibre avec la solution.

Exemple : solubilité des sulfates de potassium et de magnésium. L'étude de la solubilité des deux sels isolés montre que 1 000 molécules d'eau dissolvent à 25° 12 molécules de K_2SO_4 et 58 molécules de $MgSO_4$. Lorsqu'on a mélangé ces deux sulfates, il se forme un sel double appelé schoenite, de formule $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Si le sulfate de potassium est en grand excès par rapport à $MgSO_4$, la solution saturée sera en contact avec deux sels solides, qui sont K_2SO_4 et la schoenite, dans ce cas, la solution se compose de 1 000 molécules d'eau, 16 molécules de K_2SO_4 et 22 molécules de $MgSO_4$. Cette composition restera fixe, lorsque l'on ajoutera, petit à petit, du sulfate de Mg ; mais, à un certain moment, la concentration changera brusquement, la solution sera en contact avec un mélange de schoenite et $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, à partir de ce moment, on peut ajouter de plus en plus de $MgSO_4$ sans changer la concentration de la solution ; elle se compose alors de 1 000 molécules d'eau, 14 molécules K_2SO_4 et 38 molécules $MgSO_4$.

c) Les deux corps forment des *mélanges isomorphes*. L'étude des mélanges isomorphes est très importante et elle sera faite dans le chapitre sur la règle des phases. Rappelons ici la définition générale : *deux corps sont considérés comme isomorphes, lorsque les propriétés physiques de leurs cristaux mixtes varient d'une façon continue avec la proportion des deux corps, c'est la définition de Retgers.*

En étudiant la solubilité d'un mélange de deux sels, on a rencontré des cas nombreux, dans lesquels la composition de la solution saturée variait d'une façon continue avec la proportion des deux corps mélangés. Par exemple, prenons une solution saturée de

ce qui signifie que ces corps forment des mélanges isomorphes seulement dans certaines limites de proportion, au-delà desquelles ils se comportent comme des corps des deux premiers groupes. Exemples : NH_4Br et KBr , ce mélange est isomorphe, lorsque la teneur en KBr est supérieure à 60 % du mélange des deux sels ; au dessous de cette teneur en KBr la concentration de saturation reste fixe.

Nous n'insisterons pas ici sur la discussion de ces résultats, elle trouvera mieux sa place à côté de la discussion de la vaporisation d'un mélange de deux liquides, et de la fusion d'un mélange de deux solides. Disons seulement que tout se passe comme si les deux corps solides étaient dissous l'un dans l'autre ; cette solution solide peut se faire ou bien en toute proportion, ou bien seulement jusqu'à une certaine limite, elle est dans ce cas partielle, comme pour les liquides partiellement miscibles. On devra donc distinguer différents « degrés » d'isomorphisme de deux corps.

2. — Dans le cas où une solution est saturée par un seul corps et où l'on cherche l'influence exercée par de faibles quantités d'un autre corps, on doit distinguer l'étude des non électrolytes de celle des électrolytes. Pour les premiers, aucune règle générale n'a été trouvée jusqu'ici. Pour les électrolytes, au contraire, *Nernst* a donné la méthode générale, permettant de calculer quantitativement l'abaissement ou l'élévation de solubilité d'un électrolyte produit par l'addition d'un autre électrolyte. Nous avons fait l'étude détaillée de cette question dans le chapitre III page 71, nous renvoyons donc à cet endroit (1).

78. Phénomènes de sursaturation. — 1. *Sursaturation d'un gaz par une vapeur. Retard de condensation.* — On sait depuis longtemps que la quantité de vapeur d'eau qui peut être contenue

(1) Les principaux travaux récents faits sur l'abaissement de solubilité d'un électrolyte produit par l'addition d'un deuxième électrolyte sont les suivants :

HOFFMANN et LANGBECK. — *Studien über Löslichkeitsbeeinflussung. Zeit. f. ph. Ch.*, 51, 1905, p. 385.

GEFFCKEN. — *Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsbeeinflussung. Zeit. f. ph. Ch.* 49, 1904, p. 257.

EULER. — *Ueber Löslichkeiterniedrigung. Zeit. f. ph. Ch.*, 49, 1904, p. 303.

ROTHMUND et WILSMORE. — *Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung. Zeit. f. ph. Ch.*, 40, 1902, p. 610.

dans un gaz, à une température donnée, peut être supérieure à la quantité qui correspond à l'état de saturation de la vapeur, on dit alors que le gaz est sursaturé de vapeur. Cette sursaturation n'est pas durable, en effet, au bout d'un certain temps, la vapeur d'eau se condense sur les parois du vase, et la tension devient égale à la tension de saturation. L'étude du degré de sursaturation qui peut être atteint et des conditions de condensation de la vapeur d'eau a été faite, dans ces dernières années, avec beaucoup de soin par *Wilson*⁽¹⁾; il s'est servi de ces résultats pour mesurer le degré d'ionisation des gaz.

Lorsque dans un vase, rempli d'un gaz et de vapeur d'eau saturée, on produit une détente brusque, le gaz se refroidit, la vapeur se trouve donc brusquement portée à un état de sursaturation; mais il se forme immédiatement après un brouillard très fin qui tombe au fond du vase. Si l'on recommence l'expérience, en faisant dans le même vase une deuxième détente, on voit se former un brouillard à gouttelettes plus grosses et moins nombreuses; enfin, après plusieurs détentes successives, on voit que le brouillard ne se forme plus aussi facilement. On montre par des expériences de filtration du gaz que les premières détentes avaient amené une formation de gouttelettes d'eau autour des poussières qui se trouvaient dans le gaz; le brouillard en tombant entraîne ces poussières, de sorte que, après plusieurs détentes, le gaz se trouve purgé de poussières. C'est à partir de ce moment que les expériences quantitatives peuvent être faites.

On trouve que, si la détente est inférieure à 1,25, c'est-à-dire si le rapport du volume final au volume initial du gaz est inférieur à 1,25, aucun brouillard ne se produit; l'air reste sursaturé de vapeur d'eau et la sursaturation limite est égale à 4,2, la tension de vapeur est 4,2 fois plus forte que la tension de vapeur saturée à la même température. Pour une détente de 1,25, on voit apparaître un brouillard très fin composé d'un petit nombre de gouttelettes. Si la détente augmente jusqu'à 1,38, ce qui correspond à une sursaturation de 7,9, l'intensité du brouillard qui se forme ne change pas. Puis, à partir de 1,38, brusquement apparaît un brouillard épais

(1) *WILSON*. — *Philos. Transact.*, 189, 1897, p. 265.

J. J. THOMSON. — *Conduction of electricity through gases*. Cambridge, 1903, p. 136.

formé d'un grand nombre de grosses gouttelettes, il se forme une vraie pluie qui tombe très vite.

L'explication de la production de cet état de sursaturation se déduit du raisonnement de *Lord Kelvin*, relatif à la tension de vapeur des gouttelettes. Ainsi que nous l'avons vu précédemment (p. 249) la tension de vapeur Φ d'une gouttelette est supérieure à celle du liquide en surface plane, F. La différence de ces deux tensions de vapeur est égale à :

$$(8) \quad \Phi - F = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{d}{D - d}$$

γ est la tension superficielle du liquide, r le rayon de la gouttelette, d la densité de la vapeur et D celle du liquide.

Lorsque au sein d'une vapeur une gouttelette apparaît, la tension de la vapeur doit être égale à la valeur de Φ (tension de vapeur de la gouttelette) et non à F ; comme au début d'une condensation les gouttelettes seront très petites, il en résulte que la vapeur pourra posséder une tension supérieure à F sans se condenser. Si des poussières se trouvent dans le gaz, elles augmenteront la surface des gouttelettes qui se déposeront autour des poussières comme centres, et la sursaturation sera bien plus faible. Ce raisonnement s'applique évidemment à tous les états de sursaturation.

2. *Sursaturation des gaz dans les liquides.* — Lorsqu'on chauffe un liquide pur, on peut amener sa température bien au-dessus du point d'ébullition, sans que l'ébullition se produise. Ainsi des gouttelettes d'eau suspendues dans de l'huile peuvent être chauffées jusqu'à la température de 175°, sans que l'ébullition se produise, la tension de vapeur à cette température est pourtant égale à 8 à 9 atmosphères (1). Cette surchauffe d'un liquide n'est possible qu'en l'absence de bulles de gaz.

Un phénomène tout à fait analogue se produit, lorsque le liquide contient à l'état dissous un gaz ; l'expérience montre qu'on peut chauffer progressivement cette solution, sans que le gaz dissous s'échappe de la solution. Si dans cette solution sursaturée en gaz on plonge un objet quelconque, on voit immédiatement se dégager

(1) Voir les expériences de DEFOUR. — *Annales de chim. et de phys.*, 68, 1863, p. 370.

des bulles de gaz au contact de cet objet ; les expériences classiques de Gernez ⁽¹⁾ ont établi que ce dégagement se produit grâce aux bulles d'air adhérentes aux parois de l'objet plongé.

En effet, le même objet, préalablement mouillé, débarrassé ainsi de l'air adhérent, ne produit plus la séparation du gaz dans la solution sursaturée. Gernez a établi également que, si la solution est sursaturée avec un gaz quelconque, pour provoquer le dégagement de ce gaz, il suffit d'introduire une bulle de gaz, la nature de ce dernier importe peu.

On peut obtenir une solution de gaz sursaturée, en faisant apparaître ce gaz au sein d'une solution par une réaction chimique lente ; la condition de formation de ces solutions est d'une part l'absence de bulles de gaz dans le liquide, surtout au contact des parois, et d'autre part, la lenteur de la réaction. L'explication de ces phénomènes de sursaturation des gaz est la même que dans le cas de la sursaturation des vapeurs ; elle résulte de l'influence de la tension superficielle. Une bulle de gaz se trouvant dans un liquide, ce dernier dissoudra ce gaz en quantité plus grande, que si le gaz est en contact avec le liquide par une surface plane. Inversement, la tension partielle du gaz dans le liquide nécessaire pour former une bulle de ce gaz devra être d'autant plus forte, que la bulle formée sera plus petite. Donc, si le liquide ne contient pas de bulles de gaz déjà formées, les premières bulles qui se formeront seront extrêmement petites et la sursaturation pourra être forte.

3. *Sursaturation des solides dans les liquides.* — Les phénomènes de sursaturation ont été surtout étudiés pour les solides. Le nombre d'expériences publiées est très considérable, et la question a évolué d'une façon continue. Au début, on considérait la sursaturation comme une curiosité, comme un phénomène exceptionnel, ne pouvant être obtenu que pour certains corps seulement, mais, depuis les recherches classiques de Gernez, ⁽²⁾ Violette ⁽³⁾ et de Lecoq de Boisbaudran ⁽⁴⁾, on considère que c'est une propriété générale, apparte-

(1) GERNEZ. — *Ann. scient. de l'École Normale supér.*, 4, 1875, p. 311-362.

(2) GERNEZ. — *Ann. de l'École Norm. sup.* 3, 1866. *Académie des Sciences.* 1875, etc.

(3) VIOLETTE. — *Ann. de l'École Norm. sup.*, 3, 1866.

(4) LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *Ann. de chim. et de phys.*, 18, 1869, p. 246. *C. R. Ac. d. Sc.* 80, 1875.

nant à tous les corps. Tout sel (et tout corps solide en général) peut être dissous dans un liquide en quantité supérieure à la limite donnée par la solubilité. Le degré de sursaturation, qui peut être atteint, dépend de la nature du sel et des précautions prises pour préparer et conserver la solution. On peut quelquefois dissoudre ainsi jusqu'à quatre fois plus de sel que ne l'indique la solubilité, par exemple pour le nitrate de potassium.

Une solution, étant sursaturée, cristallise plus ou moins facilement. Les recherches ont porté sur l'étude des conditions qui produisent la cristallisation. Voici les principaux résultats : si le degré de sursaturation d'une solution est inférieur à une certaine limite, la cristallisation ne se produit jamais spontanément ; une telle solution peut subsister des mois et des années, sans donner lieu à des cristaux (¹).

Pour provoquer la cristallisation dans une solution sursaturée, il faut apporter des germes cristallins déterminés. Le corps qui cristallise correspond aux germes ainsi apportés. Ainsi, prenons une solution de sulfate de sodium, sel à 10 molécules d'eau, sursaturons cette solution. Si nous jetons un cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, on aura une cristallisation du sel hydraté à dix molécules d'eau ; si l'on jette un cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on aura une cristallisation du sel à sept molécules d'eau (à condition que le degré de sursaturation soit suffisant, puisque ce dernier hydrate est plus soluble que le premier. (Voir *fig. 17*, p. 247).

Cette expérience de Löwel (²) montre, d'une façon très nette, que l'état moléculaire du sel dans la solution est le même qu'il s'agisse du sel à 10 molécules ou de celui à 7 molécules d'eau.

Lecoq de Boisbaudran a précisé les conditions de cristallisation d'une solution sursaturée. Il montre que la cristallisation d'une solution d'un sel peut être provoquée par un cristal quelconque isomorphe de ce sel. Si le sel dissous présente un polymorphisme, on obtiendra de la solution sursaturée l'une ou l'autre des formes polymorphes du corps, suivant que l'on mettra un cristal isomorphe avec telle ou telle autre forme cristalline. L'exemple classique est

(¹) Voir pour l'étude des durées de subsistance des solutions sursaturées le travail intéressant de JAFFÉ : *Studien an übersättigten Lösungen. Zeit. f. ph. Ch.*, 43, 1903, p. 564. Aussi DE COPPET. *Ann. de chim. et de phys*, 6, 1875.

(²) LÖWEL. — *Ann. de chim. et de phys*, 29, 1850, p. 62.

celui des sulfates de cuivre, cobalt, nickel, fer, zinc et magnésium. Si on prépare une solution sursaturée de sulfate de fer, en dissolvant les cristaux de SO_4Fe qui sont monocliniques et contiennent 7 molécules d'eau, en projetant un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui est triclinique, on obtient des cristaux de sulfate de fer à 5 molécules d'eau également tricliniques ; un cristal de sulfate de zinc rhomboédrique à $7\text{H}_2\text{O}$ provoque une cristallisation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rhomboédrique ; le $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ monoclinique provoque la formation de cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ monocliniques ; etc. Ces expériences ont été répétées et étendues à d'autres sels par *J. M. Thomson* (1).

Les recherches des auteurs précédents ont établi qu'un germe cristallin peut provoquer la cristallisation dans une solution sursaturée, ces germes peuvent être très petits, puisqu'ils sont souvent apportés avec les poussières de l'air. Il était important de connaître s'il n'existe pas une limite inférieure de grandeur des germes, nécessaires pour provoquer la cristallisation. Des expériences très élégantes ont été faites par *Ostwald* (2) qui est arrivé à donner la limite inférieure de grandeur des germes. On fait un mélange intime d'une quantité donnée du sel avec un corps indifférent et, par dilutions successives, on arrive à une teneur de plus en plus faible du sel. La pâte ainsi formée étant solidifiée, on la pulvérise très finement et on se sert de cette poudre pour ensemercer les solutions sursaturées. *Ostwald* trouve ainsi, que les germes cristallins qui peuvent provoquer une cristallisation doivent avoir un poids environ de 10^{-10} grammes, c'est-à-dire de un dix-millionième de milligramme, ce qui correspond à un cube ayant environ 3μ de côté. Des germes plus petits ne provoquent pas de cristallisation des liquides sursaturés.

La théorie générale de ces phénomènes est la même que dans le cas du gaz, elle résulte du reste directement des expériences sur l'influence de la grosseur des grains sur la solubilité d'un corps.

En résumé on voit que la solubilité d'un corps dans un liquide ne représente de limite fixe que si la solution est en équilibre avec

(1) *J. M. THOMSON*. — *Zeit. f. Krystallogr.*, 6, 1881, p. 94

(2) *OSTWALD*. — *Bildung und Umwandlung fester Körper*. *Zeit. f. ph. Ch.*, 22, 1897, p. 289.

— *Lehrbuch d. allgem. Chem.*, II, 2, p. 754. Voir également le travail de *JAFFÉ*. — *Loc. cit.*

de corps solide ; en l'absence du corps solide la solubilité peut être dépassée de beaucoup.

79. Solution d'un corps dans deux solvants non miscibles.

Coefficient de partage. — Nous avons montré dans le premier chapitre (§ 4, p. 15) que si un corps est ajouté à un mélange de deux liquides non miscibles, il se partage entre ces deux solvants ; lorsqu'on fait varier la quantité du corps ajouté, le rapport des concentrations reste constant. Cette loi a été établie par *Berthelot* et *Jungfleisch* ⁽¹⁾.

En étudiant le partage de différents corps entre des solvants non miscibles, on a trouvé que beaucoup de corps n'obéissent pas à la loi de constance du coefficient de partage. C'est surtout *Nernst* ⁽²⁾ qui a développé la théorie générale du partage d'un corps entre deux solvants. Il montra que la loi précédente s'applique seulement, si le corps possède le même état moléculaire dans les deux solvants et, de plus, si ce corps ne donne lieu à aucune réaction dans les solvants. Au contraire, si l'état moléculaire est différent, ou bien s'il se produit une dissociation ou une réaction chimique, la loi de partage doit être modifiée.

Supposons d'abord qu'il s'agisse d'un électrolyte qui se partage entre l'eau et un liquide non ionisant, par exemple l'éther ; si m_1 est la concentration en molécules-grammes de cet électrolyte dans l'eau, α le degré de dissociation électrolytique et m_2 la concentration dans l'éther, l'équilibre au moment du partage aura lieu entre les molécules du corps non dissociées dans l'eau et les mêmes molécules dans l'éther. Le nombre de ces molécules non dissociées dans l'eau étant égal à $m_1 (1 - \alpha)$, le vrai coefficient de partage, relatif aux molécules, sera égal au rapport

$$\varepsilon = \frac{m_1 (1 - \alpha)}{m_2}$$

c'est donc ce rapport qui devra rester constant, lorsque l'on changera la quantité de l'électrolyte et non pas le rapport $\frac{m_1}{m_2}$. Les expériences confirment complètement ces prévisions théoriques.

(1) BERTHELOT et JUNGFLISCH. — *Ann. de chim. et de phys.* 26, 1872.

(2) NERNST. — *Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Zeit. f. ph. Chem.* 8, 1891, p. 110.

Supposons maintenant qu'un corps A se partage entre deux solvants, tels que l'eau et la benzine, dans lesquels il possède des états moléculaires différents. Si par exemple dans la benzine il a des molécules doubles de celles qu'il a dans l'eau, le rapport des concentrations ne sera pas constant, mais le rapport entre la concentration du corps dans l'eau et la racine carrée de la concentration dans la benzine sera une constante. Si c_1 et c_2 sont les concentrations du corps en grammes dans l'eau et la benzine, le coefficient de partage constant sera :

$$s = \frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$$

Voici trois exemples numériques : le premier est relatif au partage de l'acide acétique entre l'eau et la benzine (expériences de *Nernst*).

Concentration dans l'eau c_1	Concentration dans la benzine c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,245	0,043	5,7	1,40
0,314	0,071	4,4	1,39
0,375	0,094	4,0	1,49
0,500	0,149	3,4	1,67

La cryoscopie de l'acide acétique dans la benzine montre qu'il s'y trouve dissous à l'état de molécules doubles.

Le deuxième exemple est relatif au partage du β -naphthol entre l'eau et la naphthaline, il ne s'agit plus ici de deux liquides non

Concentration dans la naphthaline c_1	Concentration dans l'eau c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\sqrt{c_1}}{c_2}$
0,112	0,0255	4,39	13,1
0,227	0,0449	5,05	10,6
0,344	0,0582	5,9	10,1
0,463	0,068	6,8	10,0
0,585	0,0758	7,72	10,1
0,708	0,078	9,08	10,8

miscibles, mais d'un liquide et d'un solide ; le β -naphтол donne lieu dans la naphталine à une solution solide (mélange isomorphe) (voir p. 217) à laquelle s'appliquent les considérations précédentes ; (expériences de Küster ⁽¹⁾, (voir le tableau de la page 263) ; par conséquent le β -naphтол a dans la naphталine un poids moléculaire double de celui qu'il a dans l'eau.

Enfin le troisième exemple est relatif à un gaz, l'hydrogène, qui se répartit entre le palladium solide et l'espace extérieur, (expériences de Hoitsema ⁽²⁾).

Pression extérieure de l'hydrogène p	Volume occupé par 2 milligrammes de H dans le palladium $\frac{1}{c}$	Rapport des concentrations	
		$\frac{p}{c}$	$\frac{\sqrt{p}}{c}$
26,2 mm.	3,084 cc.	80,8	15,8
82,8 »	1,827 »	151,3	16,6
165,4 »	1,299 »	214,8	16,6
393,7 »	0,771 »	303,5	15,3

Les nombres de la première colonne sont proportionnels à la concentration de l'hydrogène à l'extérieur ; on voit que le rapport des concentrations augmente, tandis que le rapport de la racine carrée de la pression extérieure à la concentration de l'hydrogène dans le palladium reste constant ; donc l'hydrogène possède au dehors des molécules doubles de celles qu'il possède dans le palladium, ce qui revient à dire que l'hydrogène dissous dans le palladium se trouve à l'état atomique.

Le cas le plus compliqué dans le partage d'un corps entre deux solvants est celui où le corps donne lieu à des réactions chimiques dans l'un ou l'autre des deux solvants. Nous aurons à examiner ce cas dans le chapitre sur les équilibres chimiques, nous renvoyons donc à ce chapitre.

On voit donc, en somme, que la loi de partage permet de se rendre compte des transformations moléculaires, subies par le corps dans

⁽¹⁾ KÜSTER. — *Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen. Zeit. f. ph. Ch.*, 17, 1895, p. 357.

⁽²⁾ HOITSEMA. — *Palladium und Wasserstoff. Zeit. f. ph. Chem.*, 17, 1895, p. 1.

l'un ou l'autre des deux solvants. Cette méthode a été employée un très grand nombre de fois par différents auteurs, elle est très simple, rapide et rend de grands services en chimie.

Mentionnons enfin l'influence de la température. Les recherches de *Hantzsch et Vagt* ⁽¹⁾ montrent que pour certains corps le coefficient de partage est indépendant de la température, pour d'autres, au contraire, il varie d'une façon continue, sans que l'on puisse indiquer les raisons de ces variations ⁽²⁾.

2. *Détermination du poids moléculaire par la solubilité.* — Nous devons examiner maintenant le cas où le corps ajouté aux deux solvants n'est soluble que seulement dans l'un de ces deux solvants. Dans ce cas, ce corps se dissoudra dans ce solvant, mais en même temps l'équilibre entre les deux solvants, sera modifié. Ainsi, soit un mélange d'eau et d'éther; ajoutons un peu de toluène, qui n'est soluble que dans l'éther, on verra que la couche aqueuse abandonnera une certaine partie de l'éther, la solubilité de l'éther dans l'eau sera donc diminuée. Un raisonnement très simple, que nous avons donné précédemment (voir page 18), montre qu'il existe un rapport direct entre l'abaissement de solubilité de l'éther dans l'eau et la concentration de la couche d'éther en toluène. Cette relation est identique à celle des tensions de vapeurs, ainsi que l'a montré *Nernst*. On a donc pour des solutions diluées une formule identique à celle de Raoult pour les tensions de vapeur; cette formule est la suivante

$$\frac{S - S'}{S'} = \frac{m}{N} \quad \text{ou bien} \quad \frac{S - S'}{S} = \frac{m}{m + N}$$

S est la solubilité de l'éther dans l'eau avant l'addition, S' la solubilité de l'éther dans l'eau après l'addition de toluène, m le nombre de molécules-grammes de toluène dissous dans N molécules-grammes d'éther.

On voit donc par cette formule que, comme pour les tensions de vapeur, la variation de solubilité peut servir à déterminer le poids

(1) HANTZSCH et VAGT. — *Ueber den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen. Zeit. f. ph. Chem.*, 38, 1901, p. 705.

(2) Pour l'étude de la loi de partage des corps dans le cas de solutions concentrées voir le travail de SCHÜKAREW. — *Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen. Zeit. f. ph. Chem.*, 38, 1901, p. 543.

moléculaire soit du corps ajouté (toluène), soit du solvant, dont la solubilité est modifiée (dans ce cas éther).

Les expériences ont été faites par *Küster* et surtout par *Tolloczko* (1); dans un ballon, de 100 centimètres cubes environ, muni d'un col gradué de 15 centimètres de longueur et de 7^{mm},5 de diamètre, bouché à l'émeri, on verse de l'eau et puis de l'éther, de façon que la couche d'éther occupe seulement une partie du col; on note la division qui correspond au ménisque de séparation entre l'eau et l'éther. Puis on ajoute un poids déterminé du corps étudié, on agite et on laisse reposer. Le ménisque de séparation s'abaisse d'un certain nombre de divisions, ce qui indique qu'une partie de l'éther a été abandonnée par l'eau. Ce nombre de divisions représente donc la variation de solubilité $S - S'$. La solubilité S est représentée par la hauteur primitive de la colonne d'éther. Un calcul très simple permet d'en déduire le poids moléculaire du corps, lorsque l'on connaît la proportion des corps mélangés. Cette méthode est, on le voit, très simple, une mesure de poids moléculaire demande très peu de temps et la précision atteinte est égale à celle que donne la cryoscopie. Il est seulement important d'opérer à une température bien fixe. Ainsi, par exemple, pour le toluène, l'auteur trouve, dans deux expériences, comme poids moléculaires 87 et 93 au lieu du poids moléculaire théorique 92.

3. — On voit donc, en somme, que l'étude de la solubilité des corps dans les liquides a permis d'établir les lois générales des équilibres physiques et chimiques. Ces lois, établies d'une façon théorique, ont été pleinement vérifiées par les expériences, elles s'appuient, d'une part, sur les principes de thermodynamique (lois de *Le Chatelier* et *Van't Hoff*), et, d'autre part, sur l'assimilation du processus de dissolution d'un corps dans un liquide aux phénomènes de vaporisation; cette assimilation a été particulièrement féconde dans les recherches de *Nernst* sur les coefficients de partage. Nous verrons plus loin que la même assimilation a permis également à *Nernst* d'établir une théorie générale des piles.

Il aurait fallu étudier maintenant la partie cinétique de la disso-

(1) *TOLLOCZKO*. — Ueber Löslichkeiterniedrigung. *Zeit. f. ph. Ch.* 20, 1896, p. 389.

lution, c'est-à-dire indiquer de quels facteurs dépend la vitesse de dissolution d'un corps et quelles sont les lois de cette vitesse de dissolution. Les lois de la vitesse de ce processus physique étant les mêmes que celles des vitesses de réactions chimiques qui ont lieu dans des milieux hétérogènes, nous remettrons l'étude de la vitesse de dissolution au chapitre sur la vitesse de ces réactions hétérogènes.

CHAPITRE XI

TENSION SUPERFICIELLE ET VISCOSITÉ DES SOLUTIONS

80. Définition de la tension superficielle. — La surface libre d'un liquide diffère au point de vue d'un certain nombre de propriétés physiques des couches profondes du même liquide ; si l'on soustrait une goutte d'un liquide à l'action de la pesanteur, en la plongeant dans un autre liquide de même densité, on voit cette goutte prendre la forme sphérique ; pour faire changer la surface de cette goutte, pour l'applatir par exemple, il faut dépenser un certain travail, dont la grandeur dépendra, d'une part, du degré d'augmentation de la surface et, d'autre part, d'une certaine constante caractéristique ; la valeur de cette constante dépendra uniquement de la nature du liquide dont est composée la goutte et de celle du liquide dans lequel elle est suspendue.

Tout se passe comme si la surface d'un liquide se trouvait tendue avec une certaine force tangentielle, qui tendrait à diminuer constamment la grandeur de la surface libre de ce liquide. Par conséquent, si nous considérons sur cette surface un élément ayant un centimètre de longueur, il se trouve tendu dans le sens perpendiculaire par une certaine force γ que l'on appelle la *tension superficielle*. Ainsi, par exemple, un centimètre de la surface libre de l'eau, à la température ordinaire, est soumis à l'action d'une force égale à 74 milligrammes, ce qui est équivalent à $74 \times 0,981 = 72,5$ dynes. On dit donc que la tension superficielle de l'eau est égale à 72,5 (dynes par centimètre).

L'introduction de la notion de cette tension superficielle permet d'expliquer simplement les principaux phénomènes de capillarité

des liquides. L'étude de ces phénomènes est importante à deux points de vue : d'une part, au point de vue théorique, cette étude nous fait pénétrer dans un domaine très difficile et obscur, celui des actions mutuelles entre les molécules d'un liquide, et on sait, que c'est précisément par l'analyse de ces actions, que l'on a pu établir des relations très étroites entre l'état liquide et l'état gazeux d'un corps. La formule caractéristique de *Van der Waals*, la loi des états correspondants et plusieurs autres lois générales ont été déduites, en partant de l'étude de la capillarité. D'autre part, cette étude présente un intérêt pratique, les forces capillaires jouant un rôle très grand dans le domaine de la biologie; il suffit de mentionner ici le problème si important des colloïdes et des émulsions fines, dont la stabilité et les réactions se ramènent, en grande partie, à des actions capillaires.

81. Méthodes de détermination de la tension superficielle.

— Les méthodes expérimentales qui ont été surtout employées sont les suivantes : Détermination de la hauteur d'ascension d'un liquide dans un tube capillaire ou entre deux lames verticales à faces parallèles; détermination du poids d'une goutte qui tombe d'un tube de section connue; détermination de la hauteur d'une goutte qui repose sur une surface plane, non mouillée par le liquide; détermination de la hauteur d'une bulle d'air emprisonnée entre la surface du liquide et une lame de verre horizontale; détermination de l'angle de contact, formé par la surface d'un liquide et la paroi solide qui plonge; détermination de la pression à l'intérieur d'une bulle formée par une membrane très mince du liquide, etc. De toutes ces méthodes, celle qui est la plus pratique et la plus simple, c'est la méthode d'ascension dans un tube capillaire. Pour des mesures comparatives, ne donnant pas la valeur absolue de la tension superficielle, la méthode des gouttes peut être employée avec profit. Nous décrirons ici seulement la première de ces méthodes.

Un tube capillaire de rayon r plonge verticalement dans un liquide, qui mouille les parois de ce tube. Il se produit une ascension du liquide à une certaine hauteur h . Cette ascension du liquide est produite par l'action de la tension superficielle qui agit verticalement sur le liquide, et la longueur, sur laquelle s'exerce

cette action, est égale à la longueur de la circonférence interne du tube capillaire, elle est donc égale à $2\pi r$. Si pour un centimètre cette force est égale à γ , pour une longueur $2\pi r$ elle sera égale à $2\pi r\gamma$. Cette force est capable de soulever une colonne du liquide de hauteur h , le volume de cette colonne de liquide est égal à $\pi r^2 h$ et le poids à $\pi r^2 h d$, d étant la densité du liquide. On obtient donc l'égalité suivante

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h d$$

donc on a pour la tension superficielle exprimée en grammes par centimètre

$$\gamma = \frac{rhd}{2}$$

et si l'on veut exprimer γ en dynes, on doit multiplier l'expression précédente par 981. Donnons un exemple numérique : *Ramsay* et *Shields* trouvent pour l'acide formique qu'à 16°,8 le liquide monte dans un tube de 0^{cm},0142 de rayon à la hauteur de 4^{cm},44; la densité de ce liquide est égale à 1,207. On en déduit pour la tension superficielle γ en dynes

$$\gamma = \frac{1}{2} \times 981 \times 0,0142 \times 1,207 \times 4,44 = 37,47 \text{ dynes par centimètre.}$$

La formule précédente montre que la tension superficielle est proportionnelle à la hauteur d'ascension du liquide et au rayon du tube. Par conséquent, si l'on opère toujours avec le même tube, le produit de la hauteur d'ascension par la densité donnera une valeur relative de la tension superficielle. Cette méthode des tubes capillaires est simple, à condition que l'on apporte un soin suffisant aux mesures : 1° la température doit être bien fixe; 2° le tube parfaitement propre, toute trace d'impureté pouvant modifier la hauteur d'une façon très sensible; 3° les parois du tube doivent être mouillées par le liquide. Dans ces conditions, en opérant avec le même tube, on peut obtenir pour un liquide déterminé une concordance des mesures à 0^{cm},01 près pour des tubes assez fins, dans lesquels l'ascension totale atteint plusieurs centimètres.

82. Résultats des mesures des tensions superficielles. —

1. *Liquides purs. Relations stoechiométriques.* — La tension superficielle varie beaucoup d'un liquide à l'autre, mais on n'a pas

pu établir jusqu'ici de relation générale entre la constitution moléculaire et la valeur de la tension moléculaire. Voici quelques valeurs numériques de la tension superficielle en dynes par centimètre.

Liquides	Température	Tension superficielle
Eau	20°	72,53 dynes. cm.
Acétone	16 ,8	23,35 »
Alcool	20	22,0 »
Benzine	22 ,5	29,38 »
Aniline	17 ,5	44,1 »
Ether.	20	16,5 »
Chloroforme	20	26,7 »
Glycérine	18	65,2 »
Huile d'olive	20	35,4 »
Sulfure de carbone	19 ,4	33,6 »
Toluène	17 ,5	28,5 »
Mercure	20	490

De tous les liquides à la température ordinaire, c'est l'eau (après le mercure) qui possède la plus forte tension superficielle. Les relations entre la tension superficielle et la constitution chimique avaient été cherchées par plusieurs auteurs. *Mendelejew* ⁽¹⁾, *Wilhelmy* ⁽²⁾, *Schiff* ⁽³⁾, *Quincke* ⁽⁴⁾ etc., ont proposé des règles empiriques qui relient entre elles les tensions superficielles des séries homologues. Ces auteurs emploient tantôt la valeur même de γ , tantôt le produit γM (*Mendelejew*), tantôt le rapport $\frac{\gamma}{M}$ (*Schiff*) de la tension superficielle au poids moléculaire. La règle qui semble avoir le plus de succès est celle de Schiff. Ce dernier auteur compare les tensions superficielles des différents liquides à leur température d'ébullition, dans ces conditions les liquides sont, évidemment, mieux comparables entre eux que si on les prenait tous à la même température.

Il trouve alors que le rapport $\frac{\gamma}{M}$ dépend du nombre d'atomes qui

(1) MENDELEJEV. — *C. R. Acad. d. Sc.*, 50 et 51, 1860.

(2) WILHELMY. — *Poggend. Ann.*, 121, 1864.

(3) SCHIFF. — *Liebig's Ann.*, 223, 1884.

(4) QUINCKE. — *Poggend. Ann.*, 135, 1868; 138, 1869; 160, 1867.

composent la molécule et de la nature de ces atomes ; un atome d'O équivaut, au point de vue de l'effet sur $\frac{\gamma}{M}$ à 3 atomes de H ; 1 C équivaut à 2 H, 1 Cl correspond à 7 H, 1 Br correspond à 13 H, 1 I correspond à 19 H, 1 N correspond à 2 H et pour les cyanures à 3 H, etc. Ce sont des règles purement empiriques.

2. *Tension superficielle des solutions. Influence de la concentration.* — La tension superficielle des solutions aqueuses de sels est, en général, supérieure à celle de l'eau. Elle dépend de la nature du sel et de la concentration. *Valson* a montré que l'on peut attribuer à chaque métal et à chaque radical acide des coefficients ou « modules », tels que la tension superficielle de la solution d'un sel résulte de la somme de ces deux modules. *Quincke* montre ensuite que la tension superficielle varie d'une façon linéaire avec la concentration de la solution.

Quelques corps additionnés à l'eau diminuent considérablement la tension superficielle, tels sont, par exemple, la saponine et l'oléate de sodium ; ces deux corps sont intéressants, puisque ces solutions peuvent former des bulles très stables.

La tension superficielle des mélanges de liquides est généralement intermédiaire aux tensions superficielles des deux liquides purs. La variation de cette tension superficielle a été étudiée d'abord par *Duclaux* (1).

En mesurant la tension superficielle des mélanges binaires d'eau, des alcools méthylique, éthylique, isopropylique, isobutylique, amylique et caprylique, et des acides gras, *Duclaux* a établi la loi de l'influence de la concentration sur la tension superficielle ; cette loi a pour expression

$$\gamma = K e^x - 1$$

x est la concentration du liquide dans l'eau, γ la tension superficielle de la solution et K une constante.

Duclaux montre que le rapport des concentrations des solutions qui possèdent la même tension superficielle est constant. Ainsi, par exemple, pour les acides formique et acétique ce rapport est

(1) *DUCLAUX*. — *Ann. de chim. et de phys.*, 8, 1878, p. 76.

égal à 3 sur 1, donc une solution d'acide formique à 30 % a la même tension superficielle qu'une solution à 10 % d'acide acétique. Voici quelques valeurs de Duclaux.

Liquides comparés au point de vue de leur action sur la tension superficielle de l'eau	Rapports de concentrations équivalentes
Alcool méthylique : alcool amylique	33
» éthylique : » »	17
» propylique : » »	9,1
» butylique : » »	2,8
» caprylique : » »	0,06
Acide formique : acide acétique	3
» butylique : » »	0,1

La connaissance de ces valeurs peut être utile pour l'interprétation de certains phénomènes capillaires, tels que la stabilité et la formation des émulsions, etc. (1).

3. *Tension superficielle à la surface de deux liquides non miscibles.* — Nous avons considéré jusqu'ici la tension superficielle à la surface libre d'un liquide, c'est-à-dire à la surface qui est en contact soit avec l'air, soit avec la vapeur. Lorsque deux liquides non miscibles sont mélangés, ils se séparent, et pour la surface de séparation on doit considérer également une certaine tension superficielle. L'étude de cette tension superficielle au contact de deux liquides est importante, surtout pour la compréhension des propriétés des émulsions.

Un fait important, qui a été indiqué par *Quincke*, est relatif à la non additivité des tensions superficielles. Ainsi supposons que nous ayons deux liquides A et B, non miscibles entre eux. Si les tensions superficielles de ces deux liquides par rapport à l'air sont égales à γ_a et γ_b , la tension superficielle au contact des deux liquides γ_{ab} n'est pas égale à la différence $\gamma_a - \gamma_b$; on pourra donc

(1) On trouvera un grand nombre de mesures de tension superficielle des solutions et des mélanges binaires et ternaires dans les travaux de *Whitmore*, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten*, *Zeit. f. ph. Ch.*, 39, 1901, p. 129 et *Drucker*. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 52, 1905, p. 641.

écrire, en général, que l'un des liquides, que nous désignons par A, a par rapport à l'air une tension superficielle supérieure à la somme de la tension superficielle du deuxième liquide par rapport à l'air et de la tension superficielle au contact des deux liquides. On aura donc d'une manière générale :

$$\gamma_a > \gamma_b + \gamma_{ab}.$$

Donnons des exemples numériques; les nombres sont proportionnels aux valeurs absolues de γ , ce sont les mesures de *Quincke*.

Liquide A	Liquide B	γ_a	γ_b	γ_{ab}	$\gamma_a + \gamma_{ab}$
Mercure.	Eau	55,03	8,25	42,58	50,83
	Alcool	55,03	2,60	40,71	43,31
	Chloroforme	55,03	3,12	40,71	43,83
	Acide chlorhydrique	55,03	7,15	38,41	45,56
	Sulfure de carbone	55,03	3,27	37,07	41,24
	Huile d'olive	55,03	3,76	34,19	37,95
	Huile minérale.	55,03	3,23	28,94	32,17
	Essence de térébenthine.	55,03	3,03	25,54	28,57
Eau	CS ₂	8,25	3,27	4,96	7,53
	Huile minérale	8,25	3,23	3,83	7,06
	Chloroforme	8,25	3,12	3,01	6,13
	Huile d'olive	8,25	3,76	2,09	5,85
Huile d'olive	Essence de térébenthine	8,25	3,03	1,18	4,21
	Alcool	3,76	2,60	0,23	2,83

On voit que les nombres de la dernière colonne sont tous inférieurs aux nombres de la première.

Il résulte de ce fait que si l'on verse sur la surface libre du liquide A une goutte du liquide B, ce liquide se répandra sur toute la surface de A et la couvrira complètement, à condition que la quantité de B soit suffisante. En effet, supposons qu'une goutte de B soit placée sur la surface de A, le bord de cette goutte, qui est commun aux liquides A et B, sera tendu vers l'extérieur par une force égale à la tension superficielle du liquide A, γ_a ; vers l'intérieur de cette goutte ce bord sera soumis à l'action de deux forces, l'une γ_b qui est la tension superficielle de la surface libre de B, l'autre γ_{ab} qui est la tension superficielle au contact des deux liquides, donc le

bord de la goutte sera soumis vers l'extérieur à une force γ_a , vers l'intérieur par une force $\gamma_b + \gamma_{ab}$; comme γ_a est plus grand que la somme précédente, il en résulte que la goutte s'étalera de plus en plus.

On déduit du raisonnement précédent que cet étalement se produira d'autant plus fortement que la différence entre γ_a et $\gamma_b + \gamma_{ab}$ sera plus grande. Par exemple, l'huile d'olive s'étalera plus facilement sur le mercure que ne le fera le chloroforme, puisque pour l'huile d'olive on a $\gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}) = 55,03 - 37,95 = 17,08$ et pour le chloroforme on $\gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}) = 55,03 - 43,83 = 11,2$.

Des considérations absolument analogues peuvent être faites dans le cas de trois liquides non miscibles; en général on aura l'inégalité suivante

$$\gamma_{ac} > \gamma_{ab} + \gamma_{bc}$$

Donc, si l'on prend deux liquides A et C, en ajoutant un troisième liquide B de densité peu différente des deux premiers, ce liquide formera une membrane très fine entre les deux liquides A et C. Si les deux liquides A et C sont agités de façon que C se trouve réparti dans A sous forme de gouttelettes fines, ces gouttelettes ne tarderont pas à se réunir entre elles et l'émulsion ne subsistera pas; mais en additionnant un troisième liquide B, obéissant à la propriété exprimée par l'inégalité précédente, ce liquide formera une membrane très fine autour de chaque globule de C et l'émulsion sera rendue stable.

Par exemple prenons de l'huile et de l'eau, la tension superficielle entre ces deux liquides est assez considérable (2,09); aussi, après avoir agité, les gouttelettes d'huile formées se réuniront-elles rapidement et ramèneront la surface de séparation à sa valeur minimum. Le savon possède vis-à-vis de l'eau une tension superficielle très faible, de même vis-à-vis de l'huile il a aussi une tension superficielle faible, donc, si nous ajoutons à l'huile une faible quantité de savon et que nous agitions de nouveau avec l'eau, nous obtiendrons une émulsion formée de gouttelettes d'huile entourées de membranes de savon, et cette émulsion sera stable, la tension superficielle de ces gouttelettes revêtues étant très faible.

Nous aurons à revenir avec détails sur cette question et nous donnerons le calcul de l'énergie nécessaire pour maintenir une

émulsion donnée sous forme de gouttelettes ; nous verrons que cette énergie est proportionnelle à la tension superficielle et à la surface des gouttelettes ; nous renvoyons donc pour ces détails au chapitre sur les colloïdes.

83. Influence de la température sur la tension superficielle. Tension superficielle moléculaire. Détermination du poids moléculaire des liquides purs. — Pour tous les liquides la tension superficielle diminue avec la température. Si l'on emprisonne une certaine quantité d'un liquide dans un tube scellé et que l'on élève de plus en plus la température de ce tube, on voit que, à une température déterminée, le ménisque devient peu net, un léger trouble apparaît à sa place et puis toute séparation entre la vapeur et le liquide disparaît, tout le contenu du tube devient homogène. Cette « *température critique* », pour laquelle la densité de la vapeur devient égale à celle du liquide, est une température remarquable pour le liquide ; elle peut être considérée comme un point de départ, comme une sorte de zéro, de sorte que l'on peut étudier comment varient les différentes propriétés du liquide à des températures comptées au dessous de cette température critique.

Lorsque l'on voudra comparer différents liquides entre eux, au lieu de les considérer à la même température, il sera avantageux de les prendre à des températures également éloignées des températures critiques de ces deux liquides, on dit, d'après *Van der Waals*, que ces deux températures sont des *températures correspondantes* et les deux liquides se trouvent à des *états correspondants*. Ainsi, par exemple, les températures critiques absolues de l'éther et de l'alcool sont égales à 467 et 516° (comptées à partir du zéro absolu — 273°) ; on dira que ces deux liquides se trouvent à des états correspondants aux températures $\frac{2}{3}$ des précédentes, c'est-à-dire à

$$\frac{2}{3} \times 467 = 311 = 273 + 38 \quad \text{et} \quad \frac{2}{3} \times 516 = 344 = 273 + 71.$$

On voit que ces deux températures sont voisines du point d'ébullition de l'éther et de l'alcool.

La tension superficielle d'un liquide est égale à zéro à la température critique, donc, pour étudier la variation de la tension superficielle avec la température, on devra prendre la température cri-

tique comme point de départ. L'étude de la tension superficielle elle-même n'a pas donné de résultats généraux, mais plusieurs auteurs, surtout *Eötvös* (1), ont été conduits, pour des raisons théoriques, à considérer une grandeur un peu différente, désignée par Ostwald sous le nom de *tension superficielle moléculaire*.

Soit v le volume occupé par une gramme-molécule d'un liquide pur, la surface de ce volume supposé sphérique sera proportionnelle à $v^{\frac{2}{3}}$, désignons cette surface moléculaire par la lettre Σ , le produit de cette surface par la tension superficielle, c'est-à-dire $\gamma\Sigma = \gamma v^{\frac{2}{3}}$, est appelé tension superficielle moléculaire.

Lorsque la température d'un liquide varie, la tension superficielle varie, la densité également, le volume moléculaire et la surface moléculaire varient donc aussi; *Eötvös* a établi, par un raisonnement théorique, sur lequel nous ne nous arrêtons pas ici, que le produit $\gamma\Sigma$, c'est-à-dire la tension superficielle moléculaire varie proportionnellement à la température. Donc la courbe obtenue, en portant en ordonnées les valeurs de $\gamma\Sigma$ et en abscisses les températures, est une ligne droite; cette ligne droite coupe l'axe des températures au point τ qui correspond à la température critique du liquide, en effet, pour cette température γ est nulle.

Ramsay et Shields (2) rapprochent cette loi d'*Eötvös*, de la loi de Boyle Mariotte. Pour un gaz on a la loi bien connue qui relie la pression au volume moléculaire

$$pv = RT$$

pour les liquides on aura une loi analogue qui relie la tension superficielle à la surface moléculaire et qui a pour expression

$$\gamma\Sigma = K\tau$$

τ étant la température du liquide comptée en partant de la température critique comme origine. De même que R est une constante qui a la même valeur pour tous les gaz normaux, la valeur de K devra être la même pour tous les liquides normaux.

L'analyse de cette loi $\gamma\Sigma = K\tau$ n'est pas simple, elle repose sur toute une série d'hypothèses qui sont à la base de la théorie ciné-

(1) *Eötvös*. — *Wiedem. Ann.*, 27, 1886, p. 452.

(2) *Ramsay et Shields*. — *Ueber die Molekulargewichte der Flüssigkeiten*, *Zeit. f. ph. Chem.*, 12, 1893, p. 439.

tique des gaz et des liquides. L'énoncé de ces hypothèses sera donné dans la deuxième partie de ce cours. Indiquons ici seulement la partie expérimentale de ces recherches (1).

Ces études présentent un grand intérêt, en effet, si la constante K est la même pour tous les liquides normaux, il en résulte que, par la mesure de la variation de tension superficielle avec la température, on pourra déterminer le poids moléculaire d'un liquide pur. Or c'est là un point capital, en effet, les méthodes d'osmose, cryoscopie, tonométrie et solubilité donnent seulement le poids moléculaire des corps dissous, elles n'indiquent rien relativement au poids moléculaire des liquides purs. Nous ne savons pas, par exemple, si l'eau liquide est composée de molécules H_2O , ou bien si l'on ne doit pas considérer ces molécules comme associées deux à deux ou trois à trois, c'est-à-dire que la formule de l'eau liquide soit H_4O_2 ou H_6O_3 . Il n'existe que très peu de méthodes qui permettent d'étudier cette question importante, et parmi ces méthodes celle de la tension superficielle est une des meilleures.

Ramsay et Shields déterminent la tension superficielle par la hauteur d'ascension du liquide dans un tube capillaire. Cette mesure est faite à deux températures différentes, on détermine aux mêmes températures les densités du liquide et on calcule la tension superficielle moléculaire. En divisant la variation de cette tension superficielle moléculaire par la différence des températures, on obtient la valeur de la constante K . Donnons un exemple numérique :

Liquide étudié CS_2 . — Le rayon du tube capillaire est égal à $0^{cm},0129$. On fait la mesure à $19^{\circ}4$ et à $46^{\circ}1$, on trouve

à $19^{\circ},4$ la hauteur d'ascension $h_1 = 4^{cm},20$, la densité de CS_2 $d_1 = 1,264$
à $46^{\circ},1$ » » » $h_2 = 3^{cm},80$, » » $d_2 = 1,223$.

Par la formule que nous avons donnée plus haut (page 270)

$$\gamma = \frac{1}{2} \times 981 rhd$$

(1) La loi $\gamma\Sigma = K\tau$ n'est exacte que jusqu'à une température un peu inférieure à la température critique; on doit donc la remplacer par une autre expression contenant un facteur de correction Z , on a $\gamma\Sigma = K(\tau - Z)$, Z est égal à 5 pour tous les liquides.

on calcule la tension superficielle en dynes par centimètre :

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \times 981 \times 0,0129 \times 4,20 \times 1,264 = 33,58 \text{ dynes}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} \times 981 \times 0,0129 \times 3,80 \times 1,223 = 29,41 \text{ dynes.}$$

Le poids moléculaire du sulfure de carbone est égal à 76, donc le volume de 76 grammes de CS_2 sera égal à $19^\circ,4$ à $\frac{76}{1,264}$ et à $46^\circ,1$ à $\frac{76}{1,223}$ c. c. ; la surface moléculaire sera égale à la puissance $\frac{2}{3}$ des volumes précédents (à une constante près qui est toujours la même). On aura donc pour la tension superficielle moléculaire les valeurs suivantes :

$$\Gamma_1 = \gamma_1 v_1^{\frac{2}{3}} = 33,58 \times \left(\frac{76}{1,264} \right)^{\frac{2}{3}} = 515,4 \text{ ergs}$$

$$\Gamma_2 = \gamma_2 v_2^{\frac{2}{3}} = 29,41 \times \left(\frac{76}{1,223} \right)^{\frac{2}{3}} = 461,4 \text{ ergs.}$$

(c'est la valeur de « l'énergie de surface » du liquide).

La valeur de la constante K sera égale à $\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{T_2 - T_1}$, donc, dans le cas présent, on a

$$K = \frac{515,4 - 461,4}{46,1 - 19,4} = 2,022.$$

En étudiant un grand nombre de liquides différents *Ramsay, Shields et Aston* (1) trouvent que dans la majorité des cas la valeur de K est voisine de 2,1 ; voici quelques exemples de valeurs de K.

sulfure de carbone	2,022	} piperidine	2,063							
peroxyde d'azote	2,110		} acétate de méthyle	2,109						
chlorure de phosphore	2,097			} oxygène liquide (2)	1,917					
chlorure de soufre	2,063				} oxyde de carbone liquide.	1,996				
tetrachlorure de carbone.	2,103					} azote liquide	2,002			
chloral	2,098						} argon liquide	2,020		
aniline	2,053							} éther (3).	2,30	
pyridine.	2,226								} benzine	2,33

(1) RAMSAY et ASTON. — *Die molekulare Oberflächenenergie der Ester. Zeit. f. ph. Ch.*, 15, 1894, p. 98.

RAMSAY. — *Die Komplexität und Dissociation von Flüssigkeitsmolekeln. Zeit. f. ph. Ch.*, 15, 1894, p. 106 et *Proc. Royal Soc.*, 1894.

(2) BALY et DONNAN. — *Journ. of. the Chem. Soc.* 81, 1902.

(3) PEKAR. — *Ueber die molekulare Oberflächenenergie der Lösungen. Zeit. f. ph. Ch.*, 39, 1902, p. 433.

Cette constance de K n'est pas absolue. Il existe beaucoup de liquides pour lesquels la valeur de K est inférieure ou supérieure à 2,1. Par exemple, on trouve les valeurs suivantes :

alcool méthylique . . .	0,969	} eau	0,89	
alcool éthylique . . .	1,172		stéarate d'amyle. . . .	3,33
acide formique. . . .	0,992		butyrate d'amyle . . .	2,45
acide acétique	0,953		butyryl-malate d'éthyle .	3,05

Ces écarts ont été étudiés par Ramsay et ses élèves et puis par Guye⁽¹⁾ et ses élèves. Deux explications se présentent naturellement ; 1° on admet que la théorie est exacte, et alors tout écart est interprété comme une anomalie de la composition moléculaire des liquides, on dit alors que pour K plus petit que 2,1 il y a *association des molécules* dans le liquide et on calcule le degré d'association ; si K est supérieur à 2,1, on dit qu'il y a *dissociation* des molécules et on calcule la proportion dissociée. 2° La deuxième manière de procéder consiste à admettre que la théorie même n'est pas exacte, que certaines hypothèses de cette théorie doivent être modifiées, par exemple il n'y a pas de raison d'admettre la *sphéricité des molécules*, et on peut alors introduire une nouvelle hypothèse, ce qui revient à introduire dans la formule mathématique une nouvelle constante. On choisira évidemment l'une ou l'autre de ces deux explications, suivant qu'elles correspondront mieux à d'autres propriétés des liquides. La question ne peut pas encore être considérée comme tranchée d'une façon définitive. Il semble pourtant que, tout au moins pour les liquides de constitution chimique simple, les données fournies par la mesure de tension superficielle et interprétées comme des associations ou dissociations moléculaires sont en accord avec les mesures d'indice de réfraction et avec plusieurs autres propriétés, sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

84. Formation des lames minces. Grandeurs moléculaires.

— L'étude de l'épaisseur des lames minces présente un intérêt

(1) DUTOIT et FRIDERICH. — *Arch. d. Sc. phys. et nat. de Genève*, 9, 1900.

GUYE et BAUD. — *Ibid.*, 11, 1901. GUYE et PERROT. — *Arch. d. Sc. ph. et nat.*, 11, 1901.

M^{lle} HONFRAY et GUYE. — *Tension superficielle et complexité moléculaire de corps actifs homologues. Journ. de ch. phys.*, 1, 1904, p. 505.

BOLLE et GUYE. — *Journ. d. chim. phys.*, 3, 1905, p. 38.

théorique pour la connaissance de la grandeur des molécules. Si l'on forme une bulle de savon on voit, par les couleurs irisées variables, que l'épaisseur de la paroi varie; cette épaisseur pourra ainsi diminuer jusqu'à une certaine limite, qui correspond à deux fois le rayon de la sphère d'action des molécules. Au-dessous de cette épaisseur la lame ne pourra plus être en équilibre, elle se rompra.

Plateau ⁽¹⁾ a étudié avec beaucoup de soin les conditions de formation des lames minces. L'épaisseur limite qu'il avait mesurée était égale à $118 \mu\mu$ ($1 \mu\mu =$ un millionième de millimètre) donc la sphère d'action a , d'après Plateau, un rayon égal à $59 \mu\mu$. La pression à l'intérieur d'une bulle de savon ayant r pour rayon est égale à $P = \frac{4\gamma}{r}$.

Depuis, l'étude a été reprise par un grand nombre d'auteurs. Lord Rayleigh ⁽²⁾ mettait sur l'eau des quantités de plus en plus faibles d'huile d'olive et puis projetait de petits morceaux de camphre. Sur l'eau le camphre présente des mouvements très rapides dûs à la tension superficielle très grande de l'eau; si l'on répand de l'huile sur l'eau, ces mouvements cessent, on peut donc se servir de camphre comme réactifs pour reconnaître, si la tension superficielle de l'eau est modifiée par l'huile. Un calcul simple permet de déterminer ainsi l'épaisseur minimum de la couche d'huile qui diminue la tension superficielle de l'eau. Lord Rayleigh trouve que cette limite d'épaisseur correspond à $2 \mu\mu$.

Davaux ⁽³⁾ a repris ces mesures et trouve comme limite inférieure de l'épaisseur d'un liquide ou d'un solide qui se répand sur la surface de l'eau des valeurs variant de $0,4$ à $3 \mu\mu$; ce sont, on le voit, des valeurs de l'ordre de grandeur du diamètre des molécules (v. p. 219); le diamètre d'une molécule d'hydrogène est admis comme égal à $0,22, 1/4$.

Pour les lames minces liquides, entourées des deux côtés par la vapeur ou l'air, l'épaisseur peut diminuer au dessous de la valeur indiquée par Plateau; en étudiant la variation de cette

⁽¹⁾ PLATEAU. — *Statique des liquides*, 2 vol.

⁽²⁾ LORD RAYLEIGH. — *Proc. Royal Soc.*, 47, 1890; *Investigations in Capillarity*, *Philos. Mag.* 48, 1899, p. 321.

⁽³⁾ DAVAUX. — *Sur l'épaisseur critique des solides et des liquides réduits en lames très minces*. *Journ. de phys.*, 3, 1904, p. 450.

épaisseur, on voit qu'elle se produit d'abord d'une façon régulière, puis brusquement apparaît sur la lame mince une tache noire, et l'épaisseur qui correspond à cet endroit est de beaucoup inférieure à l'épaisseur des parties environnantes de la lame. Elle est, en effet, égale environ à $12 \mu\mu$ ⁽¹⁾, tandis que l'épaisseur des parties avoisinantes de la lame est égale à $50 \mu\mu$ et plus. Il se produit donc un saut brusque dans l'épaisseur d'une lame mince ; la tension superficielle de la lame passe donc par un maximum qui correspond à l'épaisseur de la tache noire ; cette position du maximum représente donc en quelque sorte une position d'équilibre de la lame liquide. Nous verrons que ce résultat peut servir pour l'étude des émulsions très fines où également on pourra considérer une certaine grandeur limite comme la position d'un équilibre relatif, ce qui permet d'expliquer la grosseur des granules dans les solutions colloïdales et la grosseur des gouttelettes (des « gros » ions de Langevin) qui existent toujours dans l'air.

Mentionnons, enfin, que l'étude théorique de la production de la tache noire et de la variation brusque de l'épaisseur des lames a été faite d'une façon complète par Gibbs et dernièrement par Bakker ⁽²⁾.

85. Mesure de la viscosité des solutions. — 1. *Définition.* — Lorsqu'un corps se déplace dans un liquide ou lorsque ce liquide lui-même est mis en mouvement, les vitesses du mouvement dépendent, en dehors des forces extérieures, de certaines forces internes qui s'opposent au mouvement ; ces forces produisent une résistance plus ou moins forte, dont la grandeur dépend de la nature du liquide. Cette force de résistance interne ou de frottement interne du liquide représente une constante bien caractéristique pour ce liquide. Plus cette force sera grande, plus on dira que la viscosité du liquide est grande.

⁽¹⁾ ED. JOHANNOTT. — *Thickness of the black spot in liquid films.* *Philos. Mag.* 47, 1899, p. 501.

REINOLD et RÜCKER. — *Philosoph. Transact.*, 1893, p. 512.

DRUDE. — *Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molekularkräfte.* *Wied. Ann.*, 43, 1891, p. 158.

⁽²⁾ BAKKER. — *L'épaisseur de la couche capillaire.* *Journ. de phys.*, 3, 1904, p. 927 et 4, 1905 p. 96.

— *Dicke und Spannung der Kapillarschicht.* *Zeit. f. ph. Ch.*, 51, 1905, p. 344. Ce dernier travail contient beaucoup de calculs numériques.

Ce frottement interne mesure donc la facilité avec laquelle des déplacements peuvent se produire à l'intérieur du liquide ; la connaissance de cette force présente donc un intérêt dans l'étude des solutions. Considérons dans le liquide deux couches planes, parallèles, très voisines l'une de l'autre, la distance entre ces couches étant égale à z et la surface de chacune égale à ω ; si l'une de ces couches se déplace parallèlement avec une vitesse constante de v centimètres par seconde, la deuxième couche sera entraînée dans le même sens avec une force φ , qui est proportionnelle à la surface et à la vitesse, et inversement proportionnelle à la distance des deux couches. Cette force sera donc proportionnelle à l'expression $\frac{\omega \cdot v}{z}$; le coefficient de proportionnalité dépend de la nature du liquide et c'est ce coefficient qui est appelé *coefficient de frottement interne* ; on le désigne par la lettre η . On a donc pour l'expression de la force précédente

$$\varphi = \eta \cdot \frac{\omega \cdot v}{z}$$

donc

$$\eta = \frac{z \cdot \varphi}{\omega \cdot v}$$

On peut dire que η représente la force d'entraînement exercée par une couche de 1 centimètre carré de surface, se déplaçant avec la vitesse de 1 centimètre par seconde, sur une couche parallèle immobile et située à 1 centimètre de distance ; η sera donc représenté en grammes ou dynes par centimètre et seconde. Par exemple à 20° pour l'eau le frottement interne, ou le coefficient de viscosité, est égal à 0,010 grammes par centimètre seconde, pour l'alcool il est égal à 0,012, pour l'éther à 0,002, le mercure à 0,016, la glycérine à 7,77 etc. ; de même pour les gaz, on trouve pour l'air $\eta = 0,00017$, l'hydrogène 0,00009, l'oxygène 0,00021, la vapeur d'eau 0,00010 etc.

Ce sont, on le voit, des mesures en valeur absolue. Dans la pratique on peut se contenter le plus souvent de mesures relatives, rapportées à l'eau comme unité, on obtient alors le coefficient de viscosité relatif.

2. *Méthodes de mesure.* — Les méthodes employées pour détec-

minier la valeur du coefficient de viscosité sont très nombreuses. On peut les diviser en deux groupes. Dans les unes on étudie le déplacement d'un corps solide à l'intérieur d'un liquide; par exemple, on mesure les oscillations d'un pendule formé par un disque de forme simple et on calcule la résistance opposée par le liquide. Dans les autres on fait écouler le liquide par un tube capillaire et on mesure la durée d'écoulement sous une pression constante (1). Nous décrirons seulement cette deuxième méthode qui est d'un emploi bien plus simple.

En étudiant les lois de l'écoulement des liquides dans les tubes étroits, Navier (2) et ensuite Poiseuille (3) ont établi la loi mathématique qui relie le volume U du liquide qui passe pendant une seconde sous la pression P au rayon r et à longueur l du tube. Cette relation est la suivante

$$U = \frac{\pi Pr^4}{8\eta l}$$

donc la constante de viscosité du liquide est égale à

$$\eta = \frac{\pi Pr^4}{8U}$$

dans cette formule π est le rapport de la circonférence au diamètre (= 3,1416).

Si l'on connaît le diamètre du tube et sa longueur, on peut facilement calculer la valeur du coefficient de viscosité en valeur absolue, c'est-à-dire en grammes (ou dynes) par centimètre-seconde.

En pratique on se contente de la viscosité relative, rapportée à celle de l'eau, prise à la même température; dans ce cas, il suffit de prendre le rapport des durées d'écoulement d'un même volume de la solution et de l'eau.

L'appareil, employé couramment, est représenté sur la figure suivante; le tube recourbé *acdbef* présente deux renflements *K* et *e* et une portion capillaire *db*. Le volume compris entre les deux traits *c* et *d* est égal environ à 1 centimètre cube; on met dans le tube 3 à 5 centimètres cubes du liquide, on adapte à l'extrémité *a*

(1) Voir pour la description de ces méthodes le livre de GOURÉ DE VILLEMONTÉE. — *Résistance électrique et fluidité*. Paris, Gauthier-Villars, collection Léauté.

(2) NAVIER. — *Mémoires de l'Acad. d. Sciences*, 6, 1823.

(3) POISEUILLE. — *Comptes R. Ac. d. Sc.*, 15, 1842.

un tube de caoutchouc et en aspirant on amène le niveau du liquide au dessus du trait *c*; le niveau inférieur du liquide se trouve à la partie inférieure du renflement *e*. On laisse écouler le liquide et on marque avec un chronomètre, donnant le cinquième de seconde, la durée de l'écoulement depuis le niveau *c* jusqu'au trait *d*. L'opération faite à la même température avec l'eau donne le terme de comparaison. Cette méthode est très rapide et donne facilement une précision de 1 %. Dans le cas où le liquide a une densité différente de celle de l'eau, on doit apporter une correction, puisque la pression sous laquelle se produit l'écoulement dépend de la densité du liquide; le terme de correction est égal au rapport de la densité du liquide à celle de l'eau, prise à la température de l'expérience; on aura donc pour la valeur de la viscosité relative l'expression $\frac{d}{D} \frac{\delta}{\delta'}$: *d* et *D* étant les densités de l'eau et du liquide δ' et δ les durées d'écoulement.

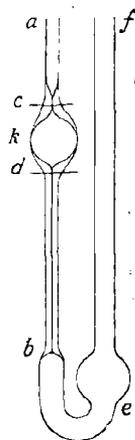


Fig. 18.
Viscosimètre
d'Ostwald.

3. *Résultats.* — Les résultats des mesures de viscosité des liquides n'ont pas conduit à la découverte des lois générales. On trouve dans la littérature une masse énorme de mesures faites soit sur des liquides purs, soit sur des solutions, sans qu'on en ait tiré de relations avec d'autres propriétés physiques.

La viscosité diminue avec la température, mais la relation n'est pas linéaire. La viscosité d'un mélange de deux liquides varie suivant les proportions du mélange; dans quelques cas elle passe par un minimum qui est inférieur à la viscosité de chacune des composantes, dans d'autres cas on observe un maximum de viscosité, enfin souvent la courbe de viscosité des mélanges des deux liquides relie directement les viscosités de chacun des liquides ⁽¹⁾.

L'étude de la viscosité des solutions d'électrolytes et de non-électrolytes a montré que pour la majorité des solutions la viscosité est plus grande que celle de l'eau; mais il existe aussi des sels qui di-

⁽¹⁾ DUNSTAN. — *Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.* Zeit. f. ph. Chem., 49, 1904, p. 590 et 51, 1905, p. 732.

minuent la viscosité de l'eau. La viscosité varie avec la concentration d'une solution. Arrhenius (1) a établi pour les solutions diluées une loi exponentielle qui relie la viscosité à la concentration de la solution :

$$\eta_x = A^x$$

η_x est la viscosité relative de la solution de concentration x et A une certaine constante dont la valeur dépend de la nature du corps dissous (2).

Rudorf (3) a repris ces expériences pour un très grand nombre de solutions aqueuses d'électrolytes et de non-électrolytes, il trouve que la formule d'Arrhenius ne s'applique pas toujours et qu'on doit la remplacer par une formule empirique

$$\eta_x = 1 + Ax + Bx^2$$

A et B étant deux constantes positives ou négatives, dont les valeurs dépendent de la nature du corps dissous.

Ce sont, on le voit, des résultats purement empiriques. La mesure de la viscosité des solutions est utile au point de vue pratique ; en effet, elle donne une constante physique caractéristique qui est facile à déterminer avec une grande précision. Nous verrons, dans le chapitre des applications (chap. xv), les services que peut rendre cette méthode, surtout pour l'étude de certains liquides complexes.

86. Frottement moléculaire. Considérations théoriques. —

Au point de vue théorique, la question de la viscosité des liquides est encore très peu avancée, elle est importante, puisque toute étude théorique sur les déplacements moléculaires à l'intérieur d'un liquide, c'est-à-dire l'exposition de la théorie cinétique des liquides, ne peut pas être abordée sans l'introduction du coefficient de viscosité ; les lois du mouvement des molécules et de leur action réciproque sont extrêmement complexes et, dans beaucoup de

(1) ARRHENIUS. — *Zeit. f. ph. Chem.*, I, 1887, p. 285.

(2) Voir les mémoires de REYHER. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 2, 1888, p. 744 ; et WAGNER. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 5, 1893, p. 31.

(3) RUDORF. — *Zur Kenntniss der Leitfähigkeiten und inneren Reibungen von Lösungen*, *Zeit. f. ph. Chem.* 43, 1903, p. 257.

cas, elles ne sont même pas encore résolues, au point de vue mathématique.

Pour la discussion de ces problèmes généraux de déplacements moléculaires à l'intérieur des liquides, il faut surtout considérer le frottement interne que l'on pourrait appeler moléculaire, c'est-à-dire la résistance opposée par le milieu au mouvement des molécules; les valeurs relatives de ce « frottement moléculaire » sont données par les mesures de vitesse de diffusion et de transport électrique des ions. Nous avons montré, en effet, que l'on peut déduire de ces mesures les valeurs des forces nécessaires pour déplacer dans une solution les molécules d'une gramme-molécule du corps dissous avec une vitesse de 1 centimètre par seconde. Cette force, qui peut servir de mesure du frottement moléculaire, est de l'ordre de grandeur de 10^9 kilogrammes, c'est-à-dire de un million de tonnes. Voici, en effet, quelques valeurs numériques de cette force (voir le calcul page 156).

pour l'urée	2,5 × 10 ⁹ kilog.
» la mannite	5,5 × 10 ⁹ »
» le sucre	6,7 × 10 ⁹ »
» l'acide acétique	2,7 × 10 ⁹ »
» les ions H ₊	0,3 × 10 ⁹ »
» » Na ₊	2,2 × 10 ⁹ »
» » OH ₋	0,5 × 10 ⁹ »
» » Cl ₋	1,5 × 10 ⁹ »

Cette force énorme doit être appliquée à l'ensemble des molécules du corps dissous qui sont contenues dans une gramme-molécule de ce corps. Il est important de comparer la valeur de cette force au coefficient de viscosité du solvant.

Demandons nous, quelle devra être la force pour une seule molécule nécessaire pour la transporter dans le liquide, avec une vitesse de 1 centimètre par seconde. D'après la théorie moléculaire, le diamètre des molécules est de l'ordre de grandeur de 10^{-8} centimètres; en effet, il est égal aux valeurs suivantes :

Diamètres d'une molécule :

acétone	7,1 10 ⁻⁸ centimètres
éther	7,6 »
alcool	5,2 »
chloroforme	8,0 »
oxyde de carbone	1,9 »
hydrogène	1,4 »

Le nombre de molécules d'hydrogène contenues dans un centimètre cube à 0° et 760 millimètres est égal à 7×10^{19} , donc une gramme-molécule d'hydrogène contient 22 400 fois plus, c'est-à-dire 15×10^{23} molécules. La force, qui doit être appliquée à ce nombre de molécules, étant de l'ordre de 10^9 kilogrammes, pour une molécule il faudra une force de l'ordre de 10^{-15} kilogrammes, c'est-à-dire 10^{-9} milligrammes. Cette force est dans un rapport énorme avec le poids de la molécule, ce rapport est, en effet, de l'ordre de 10^{10} .

Ce qui nous intéresse surtout, c'est de savoir quelle sera la force par centimètre carré de surface moléculaire. La surface d'une molécule est de l'ordre de grandeur de 10^{-15} centimètres carrés; la surface totale des molécules contenues dans un mol. du corps est donc de l'ordre de 10^9 ou 10^{10} centimètres carrés; c'est-à-dire environ d'un kilomètre carré; la force, qui doit agir sur cette surface pour la déplacer avec la vitesse de 1 centimètre par seconde, étant de l'ordre de 10^9 kilogrammes, il en résulte que par centimètre carré, il faut une force égale environ à 100 ou 1 000 grammes. C'est cette force très considérable qui doit être appliquée aux molécules, pour produire les déplacements moléculaires à l'intérieur d'un liquide. On voit immédiatement qu'elle est beaucoup plus considérable que la force de résistance opposée par le liquide au mouvement d'un corps solide de grandes dimensions; cette dernière force est donnée par le coefficient de viscosité du liquide.

Le calcul précédent est très instructif, et nous aurons plusieurs fois occasion de revenir sur ses résultats; ainsi, lorsqu'il s'agira de calculer la force nécessaire pour amener en contact des granules de colloïdes ou les gouttelettes d'une émulsion, suspendues dans un liquide, lorsqu'il s'agira de discuter la vitesse de certaines réactions physiques et chimiques, se produisant dans les liquides, surtout des réactions hétérogènes, telles que la vitesse de formation des précipités, la vitesse de dissolution des corps, la vitesse de propagation d'une cristallisation dans un liquide surfondu ou sursaturé, on devra toujours revenir à ce calcul; ce n'est pas la viscosité du liquide, telle qu'elle est mesurée par les méthodes d'écoulement, qui sera importante, ce sera la valeur du frottement moléculaire que l'on devra considérer.

CHAPITRE XII

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS

87. Réfraction de la lumière. — 1. *Méthode de mesure.* — Le nombre de méthodes employées pour déterminer l'indice de réfraction des liquides est très considérable, on les trouvera décrites dans les traités de physique. Pour les solutions une des méthodes les plus pratiques est celle de *Pulfrich*, dans laquelle on détermine l'angle limite, correspondant à la réflexion totale lors

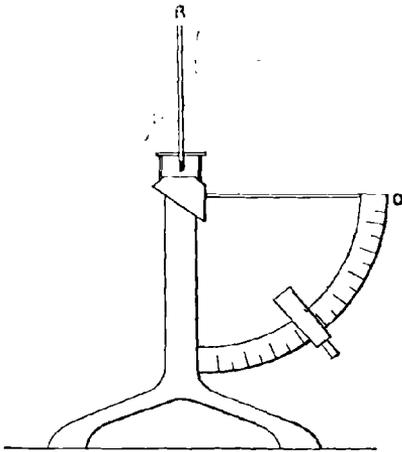


Fig. 19.

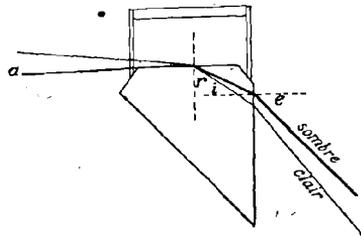


Fig. 20.

du passage d'un rayon lumineux d'un liquide dans le verre. Voici schématiquement le principe de la méthode. Un prisme en verre très réfringent, ayant une face horizontale et une autre verticale, (voir *fig. 19* et *20*) est surmonté d'une petite cuve cylindrique, dans laquelle on verse le liquide à étudier. Des rayons monochro-

matiques tombent sur la face de la cuve ; ils pénètrent dans le liquide, rencontrent la face horizontale du prisme sous un certain angle, passent en se réfractant dans le prisme et sortent de ce dernier suivant une certaine direction. Les derniers rayons, qui peuvent ainsi sortir du prisme, sont ceux qui sont rasants, c'est-à-dire qui ont une direction horizontale a , parallèle à la face supérieure

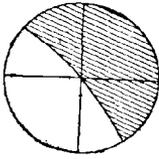


Fig. 21.

du prisme. Il en résulte que, à la sortie du prisme, dans la partie droite de la figure, la région inférieure sera claire et la région supérieure sombre : la limite entre ces deux régions correspondra à la sortie du rayon horizontal a . Avec une lunette mobile sur un cadran vertical, on peut chercher la limite de séparation des deux régions ; on place la lunette de façon à voir la ligne de séparation passer par le centre (voir *fig. 21*). Il suffit alors de lire la graduation et on obtient ainsi l'angle e que fait le dernier rayon sorti du prisme avec la face verticale. Si l'on connaît l'indice de réfraction du verre dont est composé le prisme, on peut facilement calculer la valeur de l'indice de réfraction du liquide étudié. Soient n et N les indices du liquide et du verre rapportés tous les deux à l'air. On aura, d'après la figure 20 pour le passage du rayon a du liquide dans le prisme $\sin r = \frac{n}{N}$. Pour la sortie du rayon du prisme dans l'air $\frac{\sin e}{\sin i} = N$. D'autre part, le prisme étant rectangulaire on a

$$\sin r = \cos i.$$

Par conséquent, on a

$$n = N. \sin r = N. \cos i = N\sqrt{1 - \sin^2 i}$$

Or, $\sin i = \frac{\sin e}{N}$, donc $\sin^2 i = \frac{\sin^2 e}{N^2}$ et en remplaçant dans l'expression précédente, on trouve pour n l'expression définitive

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$$

En général on détermine les constantes de l'appareil, en employant un liquide connu, par exemple de l'eau. Il est très important de bien noter la température, puisque l'indice de réfraction varie avec la température.

Avec cet appareil on peut très rapidement déterminer l'indice de réfraction d'un liquide avec la précision de quatre décimales. Des appareils plus perfectionnés de *Ferry* et de *Abbe* donnent aussi la cinquième décimale.

2. *Résultats. Influence de la densité, de la température et de l'état physique.* — L'indice de réfractons d'un corps augmente avec sa densité. Beaucoup d'auteurs ont cherché des relations empiriques et théoriques entre la densité et l'indice de réfraction. Trois relations principales ont été proposées :

(1) $\frac{n - 1}{d} = r_1$ relation de *Gladston et Dale*

(2) $\frac{n^2 - 1}{d} = r_2$ relation de *Newton et Laplace*

(3) $\frac{n^3 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r_3$ relation de *L. Lorenz et H.-A. Lorentz.*

Les valeurs de r_1 , r_2 ou r_3 sont considérées comme constantes pour un corps donné, c'est-à-dire qu'elles restent constantes, lorsque la température et l'état physique du corps change. L'étude de ces différentes *constantes de réfraction* a été faite par un grand nombre d'auteurs. On trouve que la formule (1) donne une valeur constante, indépendante de la température, tant que l'état physique du corps ne change pas. Ainsi, par exemple, on trouve comme valeurs de $r_1 = \frac{n - 1}{d}$

pour l'eau à 1°	0,3227
» » 48°	0,3227
» la vapeur d'eau à 100°.	0,3102

et de même pour les autres corps. Cette formule empirique ne permet donc de représenter la variation de l'indice de réfraction que tant que l'état physique du corps reste le même. La formule (2) avait été établie théoriquement par *Newton et Laplace*, mais elle ne donne pas de résultats satisfaisants.

La formule (3) est plus intéressante que les deux autres. Elle avait été établie théoriquement à la même époque (1880) par deux

physiciens *Lorenz* ⁽¹⁾ (de Kopenhagen), et *H.-A. Lorentz* ⁽²⁾ (de Leiden). Le premier suppose que les corps sont formés de molécules sphériques séparées par l'éther, et il admet que la vitesse de la lumière, dans cet espace intermoléculaire, est égale à la vitesse de lumière dans le vide. Il calcule le changement de vitesse de la lumière, lors du passage d'un rayon lumineux de l'air dans un milieu de densité d . Il arrive ainsi à établir que l'expression $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ doit rester constante, quelle que soit la température ou l'état physique du corps; voici quelques exemples numériques donnés par *L. Lorenz* :

Corps	Valeurs de $r_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$		
	à 10°	à 20°	vapeur à 100°
Ether	0,3026	0,3029	0,3068
Alcool	0,2804	0,2807	0,2825
Eau	0,2062	0,2061	0,2068
Chloroforme	0,1790	0,1791	0,1796
Sulfure de carbone	0,2805	0,2809	0,2898
Acétate d'éthyle	0,2547	0,2549	0,2683

On voit que les nombres des trois colonnes sont égaux entre eux à la troisième décimale près.

H.-A. Lorentz part d'une hypothèse analogue sur la constitution moléculaire des corps, mais il introduit dans ses considérations la théorie électromagnétique de la lumière de Maxwell. D'après cette théorie le pouvoir inducteur spécifique ou la constante diélectrique d'un corps est égal au carré de l'indice de réfraction de ce corps, qui correspond à une longueur d'onde très grande. On a donc $D = n^2$, D étant la constante diélectrique.

(1) *L. LORENTZ*. — *Ueber die Refraktionsconstante*. *Wiedem. Ann.*, 11, 1880, p. 70-103.

(2) *H. A. LORENTZ*. — *Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte*. *Wiedem. Ann.* 9, 1880, p. 641-665.

Voir également le volume *Ions, Electrons, Corpuscules*, publié par la Société de Physique, Gautier-Villars, 1905, t. I, p. 430.

D'autre part, la loi de *Clausius-Mosotti* relie la constante diélectrique au volume occupé par les molécules d'un corps. Nous avons vu (p. 224) que, dans la formule de Van der Waals $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$, la constante b représente un multiple du volume occupé par les molécules du corps; b est égal à quatre fois le volume des molécules, ainsi que nous le montrerons dans le chapitre relatif à la théorie cinétique des gaz; donc le volume des molécules est égal à $\frac{b}{4}$. La loi de Clausius-Mosotti a l'expression suivante :

$$D = \frac{1 + 2 \cdot \frac{b}{4}}{1 - \frac{b}{4}}$$

on en déduit donc pour le volume des molécules d'un corps l'expression

$$\frac{b}{4} = \frac{D - 1}{D + 2}$$

comme le rapport du volume des molécules à la densité du corps est une constante, il en résulte que l'expression précédente, divisée par la densité d , sera constante; donc en remplaçant D par n^2 , on obtient la relation définitive

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r_3$$

Cette expression permet donc de calculer l'indice de réfraction d'un corps à l'état gazeux, lorsqu'on aura mesuré l'indice de réfraction à l'état liquide ou solide. II.-A. Lorentz montre dans son premier travail que l'accord entre ce calcul et les mesures directes est très bon.

Dans le cas d'une solution contenant plusieurs corps, il y a additivité, c'est-à-dire que la somme des valeurs de r_3 relatives à chaque corps est une constante. Ainsi soient m_1 et m_2 les nombres de grammes-molécules de deux corps, mélangés ensemble, la somme $m_1 r'_3 + m_2 r''_3$ sera constante et indépendante de la température et de l'état physique du mélange. Cette constance est très importante, au point de vue pratique, puisqu'elle permet, par une simple

mesure de réfractométrie, de faire une analyse quantitative d'un mélange liquide ou gazeux.

L'étude de la réfraction des solutions a été faite par un grand nombre d'auteurs. Tant qu'il s'agit de corps en solution, on peut calculer la réfraction d'un mélange par la formule (1)

$$r_1 = \frac{n - 1}{d}$$

Si 100 grammes d'une solution contiennent p_1 grammes du corps dissous, et $100 - p_1$ grammes du solvant, l'indice de réfraction de la solution n , sera donné par la formule suivante

$$100 \cdot \frac{n - 1}{d} = p_1 \frac{n_1 - 1}{d_1} + (100 - p_1) \frac{n_2 - 1}{d_2}$$

n_1 et n_2 , d_1 et d_2 sont les indices de réfraction et les densités du corps dissous et du solvant, d la densité de la solution.

Si le corps dissous est dissocié dans la solution, l'indice de réfraction se présente comme une propriété additive, c'est-à-dire que l'on peut attribuer à chacun des ions un certain indice et calculer ensuite l'indice de réfraction de la solution (1).

En étudiant les solutions d'un même corps dans différents solvants, on peut chercher laquelle des trois formules précédentes donne la meilleure constance. Une étude de cette question a été faite par Rudolphi (2) pour différentes solutions d'hydrate de chloral; il trouve que les formules (1) et (3) donnent des valeurs assez constantes, et par conséquent on peut se servir de l'une ou de l'autre, mais elles ne sont pas absolument parfaites, on observe des écarts qui sont supérieurs aux erreurs d'expérience.

Nous devons encore dire quelques mots relativement à la signification théorique de la formule (3). D'après la théorie électromagnétique de la lumière, on a $D = n^2$, l'indice de réfraction n correspondant à des ondes très longues. Lorsqu'on compare les

(1) Voir les travaux suivants : LE BLANC. — *Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie*. *Zeit. f. ph. Ch.*, 4, 1889, p. 553.

LEBLANC et ROHLAND. — *Ueber den Einfluss, welchen die elektrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben*. *Zeit. f. ph. Ch.* 19, 1896, p. 261.

WALLOF. — *Drude's Ann.*, 11, 1903, p. 593.

(2) M. RUDOLPHI. — *Molekularrefraction des Chloralhydrats in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln*. *Zeit. f. ph. Ch.* 37, 1901, p. 426.

valeurs de la constante diélectrique des corps avec le carré de l'indice de réfraction de la lumière rouge, on trouve pour beaucoup de corps une concordance très bonne ; mais pour certains corps il y a des écarts énormes. Ainsi, par exemple, d'après *Hopkinson* et *Silow*, nous trouvons, comme constante diélectrique, les valeurs suivantes :

Corps	Constante diélectrique D	Carré de l'indice de réfraction n^2
Essence de térébenthine.	2,187	2,132
Benzine.	2,198	2,196
Pétrole	2,054	2,047

Au contraire, pour l'eau on a $D = 80$ et $n = 1,333$ (raie D), pour l'alcool $D = 27$, donc ici l'écart entre D et n^2 est énorme. Ces écarts s'expliquent facilement, lorsqu'on tient compte de la longueur d'onde. En effet, d'après *Cole* ⁽¹⁾, pour des ondes de 300 à 600 centimètres de longueur l'indice de réfraction est égal pour l'eau à 8,95 et pour l'alcool à 5,2 ; donc on a bien $D = n^3$ ⁽²⁾.

La relation théorique de H.-A. Lorentz trouve donc ainsi un argument en sa faveur. Dans la grande majorité des cas l'indice de réfraction varie peu pour les grandes longueurs d'onde ; pour certains corps, au contraire, n varie beaucoup pour des grandes longueurs-d'ondes, dans ces cas on doit donc remplacer dans la formule (3) la valeur de n par le terme A de la formule de Cauchy, on a, en effet, la relation de *Cauchy* entre n et la longueur d'onde λ

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

La théorie de H.-A. Lorentz, qui rattache l'indice de réfraction d'un corps à la constante diélectrique, devient maintenant insuffisante, par suite de la théorie actuelle des électrons (voir note

(1) COLE. — *Wiedem. Ann.*, 57, 1896, p. 310.

(2) Voir pour les valeurs numériques et la bibliographie le *Handbuch der Physik* de WINKELMANN, 1905, t. IV, p. 122.

à la fin de l'ouvrage). Dans un travail très important *Drude* (1) a montré récemment, comment on peut rattacher la détermination de l'indice de réfraction, et surtout du pouvoir de dispersion d'un corps, à la théorie des électrons. Cette théorie conduit à une formule générale pour le pouvoir de dispersion d'un corps ; nous ne donnerons pas ici les détails, disons seulement que l'auteur est arrivé à relier dans une même formule les valeurs de l'indice de réfraction, du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse d'un électron et le nombre p des électrons, modifiant la vitesse de la lumière contenus dans une molécule. Cette formule donne des valeurs de l'une de ces grandeurs en fonction des autres ; ces valeurs ainsi obtenues sont absolument comparables à celles que l'on obtient par des mesures directes. *Drude* montre, en plus, que l'influence exercée par une molécule sur le passage de la lumière peut être représentée comme égale à la somme des influences exercées par chacun des atomes dont est composée cette molécule. Il y a donc une propriété additive très générale, qui se rattache directement aux propriétés additives de la réfraction atomique que nous étudions dans le paragraphe suivant. Ce résultat remarquable, qui rattache ainsi d'une façon quantitative les données électriques et les constantes optiques d'un corps, a eu pour conséquence d'augmenter l'importance générale des déterminations de l'indice de réfraction, pour différentes longueurs d'onde. La connaissance de la constitution intime des corps est ainsi liée directement à l'étude de la réfraction de la lumière.

3. *Réfraction moléculaire. Relations stoechiométriques.* — L'étude de la variation de l'indice de réfraction avec la constitution chimique des corps a donné des résultats extrêmement importants. Les recherches ont été faites d'abord par *Landolt* (2) et ensuite

(1) DRUDE. — *Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. Drude's Ann. d. Phys.* 14, 1904, p. 677-725 et 936-960.

Voir pour les détails sur la théorie des électrons les 2 volumes publiés par la Société de Physique en 1905 : *Ions, Electrons, Corpuscules*. Gautier-Villars, 1905.

(2) LANDOLT. — *Poggend. Ann. d. Phys.*, 117, 1862, p. 353 ; 122, 1864, p. 545 et 123, 1864, p. 595.

surtout par *Brühl* (1). On introduit pour cette étude la notion de la *réfraction moléculaire* ; elle est obtenue en multipliant l'une des constantes (1), (2) ou (3) par le poids moléculaire du corps. On a employé surtout les deux expressions suivantes :

$$\frac{n-1}{d} \cdot M = G_1 \quad \text{et} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = G_2$$

G_1 et G_2 sont les valeurs de la réfraction moléculaire d'un corps.

La loi générale qui ressort de toutes ces recherches est relative au rapport entre la réfraction moléculaire d'un corps et les réfractions atomiques des atomes qui entrent dans la constitution de ce corps. *La réfraction moléculaire d'un corps est égale à la somme des réfractions atomiques correspondant aux différents atomes ou groupements d'atomes qui constituent la molécule du corps.*

Ainsi, par exemple, si nous prenons la valeur de G_1 , les valeurs des réfractions atomiques correspondantes aux différents éléments sont, d'après *Hagen*, les suivantes :

H 1,3 ; O 3 ; C 5 ; N 4,1 ; S 16 ; Cl 9,8 ; Br 15,3 ; I 26.

D'après ces nombres on peut calculer la réfraction moléculaire d'un corps quelconque. Ainsi pour l'alcool méthylique CH_3OH ou $\text{C}_1\text{H}_4\text{O}$ la valeur de G_1 sera égale à $5 + 4 \times 1,3 + 3 = 13,2$, l'expérience directe donne 13,17 ; pour l'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, on a $G_1 = 2 \times 5 + 6 \times 1,3 + 3 = 20,8$ et l'expérience donne 20,7 ; pour l'eau H_2O , on a $G_1 = 2 \times 1,3 + 3 = 5,6$ et la réfractométrie donne 5,96, etc.

Cette formule simple ne donne pourtant pas de résultats aussi concordants dans tous les cas. En étudiant la question *Conrady* (2) et après lui beaucoup d'autres auteurs ont montré que la valeur de la réfraction atomique d'un élément peut varier suivant la position de cet élément dans la formule de constitution. Ainsi, par exemple,

(1) BRÜHL. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 7, 1891 ; 16, 1895 ; 22, 1897 ; 25, 1898 ; 26, 1898.

On trouvera la bibliographie et les données numériques dans le *Lehrbuch der Chemie* de GRAHAM-OTTO, t. I, 3, chap. VI, p. 567-665, 1898 ; ce chapitre est écrit par RIMBACH. — *Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper*.

(2) CONRADY. — *Zeit. f. ph. Ch.* 3, 1889, p. 210.

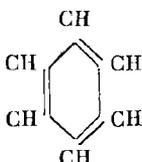
l'oxygène dans un groupement hydroxyle R — OH a pour valeur de G_3 1,521, tandis que dans le groupement R — O — R' il a pour valeur 1,683 ; de même le carbone seul, c'est-à-dire dans le groupement méthyl, a pour valeur 2,592, tandis que lié à d'autres atomes de carbone sa valeur est égale à 2,501 ; enfin une liaison double, C = C, compte comme 1,707.

Toutes ces valeurs se rapportent à la formule $G_3 = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, pour la lumière jaune du sodium.

Voici le tableau des réfractions atomiques, d'après *Conrady* :

Atomes et groupements		Réfractions atomiques
Hydrogène	H	1,051
Oxygène	R — OH	1,521
Oxygène	R — O — R'	1,683
Oxygène	CO —	2,287
Carbone seul	— C —	2,592
Carbone combiné	C — C	2,501
Liaison double	C = C	1,707
Chlore	Cl	5,998
Brome	Br	8,927
Iode	I	14,12
Azote	N	2,649

Voici un exemple de calcul : pour la benzine

6 carbones combinés	$6 \times 2,501 = 15,006$	
6 hydrogènes	$6 \times 1,051 = 6,306$	
3 liaisons doubles	$3 \times 1,707 = 5,121$	
TOTAL	$= 26,433$	

Dans les tables, nous trouvons pour l'indice de réfraction de la benzine (raie D) à 16° $n = 1,5033$ et $d = 0,8785$; le poids moléculaire est égal à 78,06, donc la valeur de la réfraction moléculaire G_3 est égale à $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 26,320$. On voit que l'accord entre les deux nombres, 26,433 et 26,320, est très satisfaisant.

Remarquons enfin que la valeur de la réfraction moléculaire, déterminée directement pour les gaz H et Cl, a donné pour G_3 les

nombres 1,05 et 5,78 qui sont très voisins de ceux qui sont donnés dans le tableau précédent.

Il résulte donc des faits expérimentaux que l'influence exercée par les molécules d'un corps sur le passage de la lumière est égale à la somme des influences exercées par les atomes ; les liaisons chimiques, existant entre les atomes dans les molécules, seraient donc des liaisons, pour ainsi dire, mécaniques, les atomes continuant à posséder une action individuelle sur le passage de la lumière. Ce n'est que pour certaines liaisons particulières que l'on trouve des modifications sensibles au point de vue de l'action des atomes sur le passage de la lumière. Cette remarque nous fait entrevoir, que la notion de combinaison chimique doit être précisée, en effet on ne doit pas considérer une combinaison chimique entre les atomes comme une liaison aussi intime qu'on le pense en général ; nous voyons que pour le passage de la lumière, la différence entre une combinaison chimique et un mélange homogène n'apparaît plus nettement ; on doit donc se demander où devra s'arrêter le terme combinaison chimique et où commencer celui de mélange homogène, et on arrive à cette conclusion générale que cela dépend des agents que l'on emploie pour dissocier les éléments.

88. Rotation du plan de polarisation. — 1. *Méthode de mesure.* — Pour mesurer la rotation du plan de polarisation des liquides, on se sert de polarimètres ; le principe de ces appareils consiste à faire passer à travers la solution un rayon polarisé et à observer à la sortie avec un nicol la direction du plan de polarisation. Pour pouvoir déterminer exactement la direction du plan de polarisation à la sortie de la solution, on emploie différents artifices qui permettent d'avoir dans le champ oculaire plusieurs plages, dont on doit amener l'égalité d'éclairage par la rotation de l'analyseur. Un appareil, employé couramment, est le polarimètre Laurent (voir *fig.* 22 et 23).

Les rayons monochromatiques traversent un nicol placé en R ; le diaphragme D est divisé en deux moitiés par une lame de quartz demi-onde, dont le bord est vertical. La solution est placée dans un tube qui s'adapte dans la rainure L. On regarde à travers un oculaire contenant un nicol placé en B. Le champ oculaire se présente sous forme d'un disque, divisé en deux moitiés. Pour deux

positions extrêmes de l'analyseur, qui diffèrent de 90° , on a les aspects *a* et *c*, pour la portion moyenne *b* les deux plages sont également éclairées. Cette position correspond à la direction du plan de polarisation du rayon de sortie. Suivant que la position d'égalité se trouvera à droite ou à gauche du zéro, qui correspond à la direction du plan de polarisation du rayon avant le liquide, on dira que le liquide produit une rotation droite ou gauche du plan de polarisation.

La rotation du plan de polarisation d'une solution dépend de la nature du corps, de la concentration de la solution, de la longueur

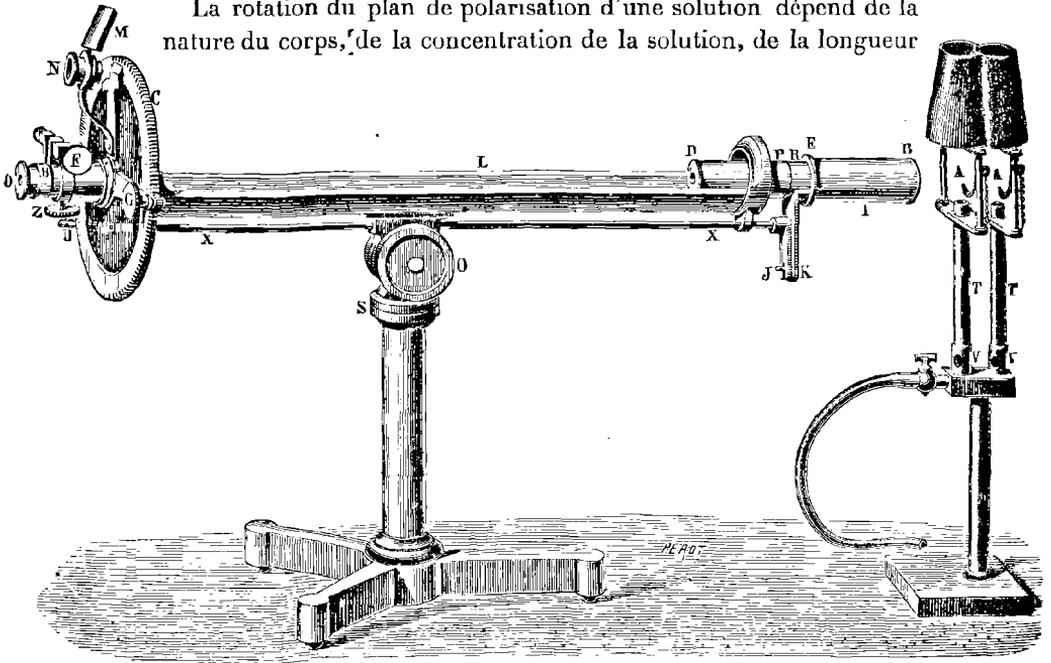


Fig. 22. — Polarimètre Laurent.

d'onde de la lumière, de la température et de l'épaisseur de la couche traversée par la lumière. Pour un corps donné, on peut représenter la rotation du plan de polarisation par un certain coefficient appelé *pouvoir rotatoire* $[\alpha]_\lambda$. Le pouvoir rotatoire est égal par définition à la rotation du plan de polarisation, produite par l'épaisseur d'un décimètre d'une solution, qui contient 100 grammes du corps dissous dans 100 centimètres cubes de la solution.

Ainsi, soient p le nombre de grammes du corps actif qui se trouvent dissous dans 100 centimètres cubes de la solution, l la longueur du tube du polarimètre, exprimée en décimètres, et α la rotation du plan de polarisation mesurée pour cette solution, on aura par définition du pouvoir rotatoire de la substance :

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p}$$

Exemple : une solution de sucre à 10 %, c'est-à-dire contenant 10 grammes de sucre dans 100 centimètres cubes de la solution, examinée dans un tube de 22 centimètres, donne pour la lumière du sodium, à la température de 18°, une rotation égale à 14°31' ;

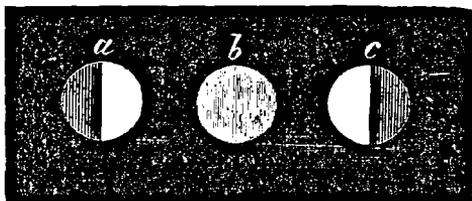


Fig. 23.

quelle est la valeur du pouvoir rotatoire du sucre ? On a, dans cet exemple $\alpha = 14^{\circ}31' = 14^{\circ},52$, $p = 10$ et $l = 2,2$ décimètres. Donc le pouvoir rotatoire sera égal à

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 14,52}{2,2 \times 10} = 66^{\circ}$$

2. *Résultats.* — Au point de vue pratique, la détermination du pouvoir rotatoire des solutions est très importante, en effet, nous ne pouvons souvent juger de la composition d'une solution ou des réactions chimiques dans une solution que par la mesure du pouvoir rotatoire ; nous donnerons, du reste, dans le chapitre des applications et dans l'étude des vitesses de réaction beaucoup d'exemples qui démontrent l'importance des mesures polarimétriques.

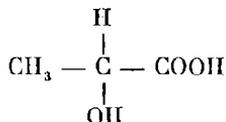
Le pouvoir rotatoire varie avec la température et avec la longueur d'onde. En général, il augmente avec la température. L'influence de la longueur d'onde est représentée par la formule suivante (formule de *Stefan*) :

$$[\alpha]_{\lambda} = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

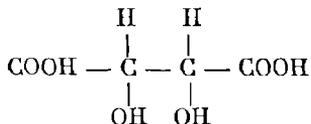
par conséquent, le pouvoir rotatoire est d'autant plus grand que la longueur d'onde est plus petite ; par exemple, pour le sucre, on trouve :

Rayons et longueurs d'onde				
C, $\lambda = 656\mu\mu$	D, $\lambda = 589\mu\mu$	E, $\lambda = 527\mu\mu$	b, $\lambda = 517\mu\mu$	F, $\lambda = 486\mu\mu$
Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_{\lambda}$				
53°,41	67°,07	85°,41	88°,56	101°,38

L'étude théorique du pouvoir rotatoire des corps a donné des résultats très généraux. Pour les combinaisons organiques Pasteur ⁽¹⁾, Le Bel ⁽²⁾ et Van't Hoff ⁽³⁾ ont établi une relation générale entre la constitution chimique et le pouvoir rotatoire. Tous les composés organiques qui ont un pouvoir rotatoire ont dans leur molécule au moins un carbone asymétrique, c'est-à-dire un carbone dont les quatre valences sont saturées par des éléments ou groupements différents. Ainsi, par exemple, dans l'acide lactique de fermentation qui a pour formule



un carbone est asymétrique, cet acide possède un pouvoir rotatoire. De même l'acide tartrique possède un pouvoir rotatoire et sa formule montre qu'il y a deux carbones asymétriques :



(1) PASTEUR. — *Leçons de chimie professées en 1860*. Paris, 1861.

(2) LE BEL. — *Bullet. de la Soc. chim. de Paris*, 22, 1874 ; *G. R. Ac. d. Sc.*, 112, 1891 et 129, 1899 (asymétrie de l'Azote).

(3) VAN'T HOFF. — *Die Lagerung der Atome im Raume*, 1^{re} édit. en 1874, 2^e édit. Braunschweig, 1894.

— *Leçons de chimie physique*, t. II, traduction française, Hermann 1899, p. 104-131.

En étudiant un très grand nombre de composés chimiques ayant un pouvoir rotatoire, Landolt (1) n'a pas rencontré une seule exception à la loi précédente.

La valeur du pouvoir rotatoire d'un corps peut être rattachée au poids moléculaire du corps et surtout au poids moléculaire des différents groupements atomiques qui saturent les différentes valences du carbone asymétrique; on trouvera des études sur ce sujet dans le travail de GUYE (2).

L'étude des solutions de différents sels d'un même acide actif montre que le pouvoir rotatoire moléculaire des solutions diluées est indépendant de la nature du métal. On appelle pouvoir rotatoire moléculaire le produit du pouvoir rotatoire $[\alpha]$ par le poids moléculaire. Ainsi, par exemple, pour les tartrates acides de Li, NH₄, Na et K, Landolt trouve comme pouvoirs rotatoires moléculaires 28°5; 28°5; 27°5 et 28°3. Ce résultat est conforme à la théorie de la dissociation électrolytique; en effet, ces sels sont fortement dissociés dans l'eau, et c'est toujours le même anion actif qui produit la rotation du plan de polarisation de la lumière (1).

89. Rotation électromagnétique du plan de polarisation. —

Faraday a observé en 1846 que si l'on place un liquide quelconque dans un champ magnétique intense, ce liquide acquiert un pouvoir rotatoire. Ainsi, en plaçant un tube polarimétrique rempli d'eau, entre les pôles d'un électro-aimant, ou encore en entourant ce tube avec un fil conducteur par lequel on fait passer un courant, on observe que le plan de polarisation de la lumière qui traverse l'eau est tourné d'un certain angle. Cette rotation électromagnétique du plan de polarisation est dite positive, lorsqu'elle se produit dans le sens de passage du courant; elle est négative dans le cas contraire. La rotation est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique, elle est proportionnelle à la longueur du tube polarimétrique, elle varie avec la nature du corps, avec la température et avec la longueur d'onde de la lumière polarisée qui traverse le liquide.

Pour la plupart des liquides et des solutions la rotation est positive, mais il existe aussi des corps avec une rotation négative.

(1) LANDOLT. — *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen*, 2^e édit. Braunschweig, 1898.

(2) GUYE. — *Comptes R. Ac. d. Sc.*, 110, 1890, p. 714.

Donnons d'abord des exemples numériques : un tube polarimétrique a une longueur de 80 centimètres, il est entouré avec une bobine de fil ayant 6360 tours, on fait passer un courant d'intensité de un ampère (1) ; on observe dans ce cas pour la lumière du sodium une rotation du plan de polarisation égale pour l'eau à 100 minutes, pour le pentane à 90', pour la benzine 227', le toluène, 203', l'alcool éthylique 85', l'alcool méthylique 73', etc. (2) ; pour les solutions 2 fois normales de NaCl 115', de NaBr 128', etc.

Comme exemples de corps présentant une rotation négative, nous pouvons citer les chlorures de Fe et de titane, le ferrocyanure de potassium, les nitrates de néodyme, de praséodyme et d'erbyum, l'oxygène liquide, etc. (3).

La rotation électromagnétique a été étudiée par un très grand nombre de physiciens (Verdet, de la Rive, H. Becquerel, Perkin, Jahn et ses élèves, etc.) (4). On représente, en général, la rotation d'un corps par rapport à celle de l'eau prise pour unité. Soit ω_0 la rotation que présente l'eau, et ω celle d'un autre liquide dans les mêmes conditions. Si d est la densité de ce liquide, rapportée à celle de l'eau à la même température, on obtient la *rotation spécifique* σ du corps par la relation $\sigma = \frac{\omega}{\omega_0 d}$; et la *rotation moléculaire*, que l'on désigne par la lettre ρ , s'obtient en multipliant σ par le rapport du poids moléculaire du corps à celui de l'eau (c'est-à-dire 18), on a donc par définition $\rho = \sigma \cdot \frac{M}{18} = \frac{\omega}{\omega_0 d} \cdot \frac{M}{18}$.

Par exemple pour l'eau on trouve $\omega_0 = 100$ minutes, pour la benzine 227' ; la densité de la benzine est égale à 0,872, donc la

(1) Voir le travail de HÄNRICH. — *Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation. Zeit. f. ph. Ch.* 12, 1893, p. 476-497.

(2) SCHÖNRÖCK. — *Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen. Zeit. f. ph. Ch.*, 11, 1893, p. 753 et 16, 1895. OPPENHEIMER. — *Zeit. f. ph. Ch.* 27, 1898, p. 447. FORCHHEIMER. — *Zeit. f. ph. Ch.*, 34, 1900, p. 20.

(3) SCHMAUSS. — *Magnetische Drehung der Polarisationsebene in selektiv absorbierenden Medien. Drude's Ann. d. Phys.*, 10, 1903, p. 853.

(4) VERDET. — *Ann. de chim. et de Phys.*, 52, 1858 ; DE LA RIVE. — *Ann. de chim. et de phys.*, 15 et 22, 1871 ; BECQUEREL. — *Ann. de chim. et de phys.*, 22, 1877 ; PERKIN. — *Journ. of the Chem. Soc.*, 55, 1889 ; 63, 1892 ; 65, 1894 ; les élèves de JAHN sont surtout SCHÖNRÖCK, HAMBURG, OPPENHEIMER et FORCHHEIMER. — *Zeit. f. ph. Ch.*, volumes 11, 12, 16, 27 et 34.

rotation spécifique de la benzine est égale à

$$\sigma = \frac{\omega}{\omega_0 d} = \frac{227}{100 \times 0,872} = 2,59;$$

et la rotation moléculaire sera égale à

$$\rho = \sigma \frac{M}{18} = 2,59 \times \frac{78}{18} = 11,23.$$

L'étude des solutions montre que la rotation moléculaire est une propriété additive; la valeur de ρ ne varie pas avec la concentration d'une solution; en examinant des corps, appartenant à des groupes homologues, on observe une relation stéréochimique; ainsi, pour chaque groupement CH_2 , la valeur de ρ augmente d'une même grandeur, etc. (voir surtout les travaux de *Perkin*).

Un résultat important est celui relatif à l'influence de la longueur d'onde. La rotation moléculaire d'un corps augmente, lorsque la longueur d'onde diminue; la valeur de ρ varie environ comme le rapport $\frac{1}{\lambda^2}$; elle est donc bien plus forte pour la lumière bleue que pour la lumière rouge. Si l'on trace une courbe, en portant en abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les valeurs de la rotation moléculaire, on obtient une courbe bien régulière, à condition que la substance étudiée ne présente pas de bandes d'absorption. Mais, si elle présente une bande d'absorption dans une certaine région du spectre, on observe sur la courbe précédente une forte inflexion, qui correspond à la bande d'absorption; la rotation électromagnétique est augmentée du côté bleu de la bande d'absorption et elle est diminuée du côté rouge de cette bande.

Cette relation entre les bandes d'absorption et la rotation électromagnétique du plan de polarisation a été étudiée, dans ces dernières années, par *Schmauss* (1); il a fait des expériences avec l'oxygène liquide et les nitrates de praséodyme, de néodyme et d'erbyum; les résultats obtenus sont extrêmement nets. Voici, par exemple, les valeurs de la rotation magnétique pour le nitrate de praséodyme qui présente quatre bandes d'absorption entre

$$\lambda = 593 \text{ et } 578 \mu\mu, 525 \text{ et } 515 \mu\mu, 483 \text{ et } 474 \mu\mu, 469 \text{ et } 458 \mu\mu.$$

(voir le tableau de la page suivante).

(1) SCHMAUSS. — *Drude's Ann. d. Phys.*, 10, 1903, p. 853-862.

L'étude de ces faits est très importante, au point de vue théorique. Ces résultats ont été utilisés dans ces dernières années, surtout par *Drude* ⁽¹⁾, pour rattacher les phénomènes optiques d'absorption de la lumière à la théorie actuelle des électrons. Il y a là un champ d'étude très vaste, qui apportera beaucoup de résul-

Valeurs de λ										
642 $\mu\mu$	612	597	593	bande	578	573	532	525	bande	515
Valeurs de ρ										
0°,11	0°,14	0°,16	0°,23	»	0°,14	0°,19	0°,24	0°,29	»	0°,11
Valeurs de λ										
511 $\mu\mu$	487	483	bande	474	472	469	bande	458	455	444
Valeurs de ρ										
0°,19	0°,27	0°,31	»	0°,16	0°,19	0°,25	»	0°,12	0°,24	0°,37

tats généraux, relatifs à la connaissance de la constitution des corps. On voit que l'unification des méthodes et des théories se produit de plus en plus, les hypothèses deviennent de plus en plus générales et on arrive ainsi à rattacher les propriétés optiques des corps directement aux propriétés électriques et magnétiques.

90. Absorption de la lumière. — Lorsque la lumière blanche traverse une solution quelconque, l'intensité de la lumière se trouve modifiée, cette modification de l'intensité est différente pour des rayons de longueurs d'onde différentes ; la solution absorbe donc de la lumière et le degré de cette absorption varie avec la longueur d'onde. L'étude de l'absorption de la lumière présente un intérêt surtout pour des solutions colorées, dans ce cas l'absorption est particulièrement forte pour certains rayons ; le spectre, obtenu, en faisant tomber sur un prisme la lumière qui a traversé la solution, présente dans ce cas des bandes sombres ou noires, dites bandes d'absorption ; la position de ces bandes et leur intensité est caractéristique pour un corps et par conséquent on pourra souvent se servir de l'examen du spectre d'absorption pour recon-

(1) DRUDE. — *Drude's Ann. d. Phys.*, 14, 1904.

naître la nature du corps dissous. C'est, du reste, le seul caractère que l'on puisse donner pour beaucoup de pigments du règne animal ou végétal. L'intensité de l'absorption dépend, pour un corps donné, de l'épaisseur de la solution traversée par la lumière et de la concentration de cette solution. Il en résulte donc que, par une mesure quantitative de l'absorption, on pourra déterminer la concentration de la solution. De plus l'absorption produite par un mélange de plusieurs substances est égale à la somme des absorptions de chacune d'elles; donc par des mesures de l'absorption, faites en plusieurs endroits du spectre, on pourra déterminer la proportion de ces différentes substances dans la solution. Ceci nous montre donc qu'il est important, au point de vue pratique, de pouvoir mesurer l'intensité de l'absorption pour une région déterminée du spectre.

L'appareil, dont on se sert, est appelé spectrophotomètre. On en a construit un grand nombre de modèles différents, adaptés aux différents usages. Le principe consiste à faire traverser à un faisceau de rayons parallèles la solution sous deux épaisseurs différentes E_1 et E_2 . Ces rayons tombent ensuite sur un prisme, sont réfractés et donnent deux spectres superposés; différents artifices, fondés surtout sur la polarisation de la lumière, permettent de comparer les intensités de deux régions correspondantes de ces deux spectres. On obtient ainsi le rapport des intensités \mathfrak{J}_1 et \mathfrak{J}_2 de la lumière de la longueur d'onde correspondante à la région du spectre étudiée. De ces mesures on doit déduire ensuite les valeurs des coefficients qui représentent le degré d'absorption de la substance étudiée.

Plusieurs formules différentes ont été proposées pour représenter l'absorption de la lumière. Si l'on désigne par \mathfrak{J} l'intensité de la lumière de longueur d'onde λ à l'entrée dans la solution, et par \mathfrak{J}_1 l'intensité de cette lumière après le passage à travers l'épaisseur E_1 de la solution, on a l'une des relations exponentielles suivantes :

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= \mathfrak{J}e^{-\alpha E_1}, & \alpha \text{ est le coefficient d'absorption.} \\ \mathfrak{J}_1 &= \mathfrak{J} \cdot 10^{-\varepsilon E_1}, & \varepsilon \text{ est le coefficient d'extinction.} \\ \mathfrak{J}_1 &= \mathfrak{J} \cdot 10^{-A_c E_1}, & A_c \text{ est le coefficient d'extinction moléculaire, } c \\ & & \text{ la concentration moléculaire.} \\ \mathfrak{J}_1 &= \mathfrak{J} \cdot \beta^{E_1}, & \beta \text{ est le coefficient de transmission.} \\ \mathfrak{J}_1 &= \mathfrak{J}e^{-\frac{4\pi K E_1}{\lambda}}, & K \text{ est l'indice d'absorption (théorie électromagnétique de la lumière).} \end{aligned}$$

En général on emploie la deuxième ou la troisième formule, on mesure donc les *coefficients d'extinctions* des solutions. La signification physique du coefficient d'extinction est très simple. Supposons que l'on trouve pour une solution donnée, pour la lumière rouge de $\lambda = 624 \mu\mu$, la valeur du coefficient d'extinction ϵ égale à 0,12, ceci signifie que si cette lumière rouge d'intensité \mathfrak{J} traverse la solution sous une épaisseur de $\frac{1}{\epsilon}$ centimètres, c'est-à-dire de $\frac{1}{0,12} = 0^{\text{cm}},83$, l'intensité sera dix fois plus faible, le rayon sortant aura donc une intensité \mathfrak{J}_1 égale à $\frac{\mathfrak{J}}{10}$.

Etant donné que l'on mesure le rapport des intensités \mathfrak{J}_1 et \mathfrak{J}_2 qui correspondent à deux épaisseurs, E_1 et E_2 , on aura pour calculer ϵ les deux équations suivantes :

$$\mathfrak{J}_1 = \mathfrak{J} \cdot 10^{-\epsilon E_1} \text{ et } \mathfrak{J}_2 = \mathfrak{J} \cdot 10^{-\epsilon E_2}$$

d'où l'on déduit en divisant la première par la seconde :

$$\frac{\mathfrak{J}_1}{\mathfrak{J}_2} = 10^{\epsilon(E_2 - E_1)}$$

donc en prenant les logarithmes

$$\epsilon(E_2 - E_1) = \log \frac{\mathfrak{J}_1}{\mathfrak{J}_2}$$

En général l'épaisseur E_2 est égale à 11 millimètres et $E_1 = 1$ millimètre, donc $E_2 - E_1 = 10$ millimètres = 1 centimètre, donc la valeur du coefficient d'extinction devient égale à

$$\epsilon = \log \frac{\mathfrak{J}_1}{\mathfrak{J}_2}$$

L'étude de l'absorption des solutions montre que la valeur de ϵ est proportionnelle à la concentration de la solution. La discussion de l'influence de l'épaisseur de la solution sur l'absorption a été reprise, dans ces dernières années, par *Martens* et *Grünbaum* ⁽¹⁾; ils trouvent que pour certains corps la loi exponentielle indiquée par les formules précédentes n'est pas exacte.

(1) MARTENS et GRÜNBAUM. — *Ueber eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers*. *Drude's Ann. d. Phys.* 12, 1903, p. 984-1003.

GRÜNBAUM. — *Drude's Ann. de Phys.*, 12, 1903, p. 1004 et *Dissertat., Berlin*, 1902.

Nous aurons à revenir encore sur les mesures spectrophotométriques et colorimétriques dans le chapitre XVI relatif aux applications à la biologie; nous donnerons à cet endroit les détails des mesures et les courbes d'absorption de quelques substances importantes en biologie. La discussion de la valeur de ces déterminations sera faite à cet endroit ⁽¹⁾.

(1) On trouvera une étude théorique et expérimentale très complète sur les spectres d'absorption des corps anorganiques et organiques dans le 3^e volume du traité KATSER. — *Handbuch der Spectroscopie*, t. III, Leipzig, Hirzel, 1905, 604 p.

CHAPITRE XIII

PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DANS LES SOLUTIONS. ÉTUDE DES PILES

91. Forces électromotrices des piles de concentration. Définitions et problèmes à étudier. — Prenons deux vases A et B, mettons en A une solution d'un sel de concentration m_1 , dans B une solution du même sel de concentration m_2 , et établissons entre ces deux vases une communication liquide quelconque, par exemple relient-les avec un fil de coton imbibé avec la solution m_1 , ou encore prenons un siphon rempli avec la solution m_1 , fermons les deux extrémités de ce siphon avec du papier parchemin et plongeons ces extrémités dans les vases A et B. Les concentrations m_1 et m_2 étant différentes il s'établira un courant de diffusion, le sel diffusera du vase A vers le vase B, si l'on suppose que m_1 est plus grand que m_2 . L'équilibre entre ces deux solutions ne pourra ainsi s'établir que par la diffusion, et cet équilibre sera atteint, lorsque les deux solutions auront la même concentration. Nous pouvons réaliser la production de cet équilibre d'une autre manière : plongeons dans les deux vases A et B, ainsi réunis par un siphon, deux lames du même métal que celui du sel de la solution, ainsi, par exemple, si l'on a mis une solution de nitrate d'argent, plongeons dans les deux vases des lames d'argent et réunissons ces lames entre elles avec un fil d'argent. Nous verrons alors que dans la solution concentrée m_1 de l'argent viendra se déposer sur la lame et dans le vase B, au contraire, une partie de la lame d'argent se dissoudra. L'égalisation des concentrations de ces deux solutions m_1 et m_2 se produira donc maintenant, d'une part, par des phénomènes de dissolution et de précipitation du métal et, d'autre part, par des phénomènes de diffusion à travers le siphon.

L'équilibre sera atteint lorsque les concentrations seront égales dans les deux vases.

On se demande évidemment, pourquoi cette liaison métallique entre les deux solutions produit ces effets de dissolution et de précipitation du métal ; quelles sont les conditions nécessaires, quelles sont les forces mises en jeu dans ces phénomènes ? Enfin ne pourrait-on pas prévoir *a priori* ces faits et, dans ce cas, quelles sont les hypothèses que l'on doit faire ? Voilà donc tout un ensemble de questions que nous aurons à résoudre dans la suite.

L'expérience montre que les forces qui interviennent dans ces cas sont des forces électriques ; en effet, de même que pour empêcher la diffusion d'un corps dans l'eau, il faut employer une certaine force mécanique (la pression osmotique) en prenant, par exemple, un piston à paroi hémiperméable, pour empêcher dans l'expérience précédente la dissolution et la précipitation du métal, il faudra employer une force électrique ; de plus, en se servant de la diffusion des liquides, on peut obtenir un travail mécanique (travail osmotique), et en utilisant convenablement les phénomènes de l'expérience précédente on obtiendra un travail électrique. Il y a donc un parallélisme complet entre les phénomènes osmotiques et les actions électriques qui peuvent intervenir, lorsqu'on combinera d'une façon convenable deux solutions d'un même électrolyte. Un système de ce genre s'appelle *pile de concentration*.

Nous aurons donc à étudier dans la suite la grandeur des forces et des travaux électriques et nous les comparerons aux forces et travaux mécaniques. Il est utile de rappeler ici les principales unités électriques.

Toutes les unités auxquelles nous aurons à faire sont mesurées dans le système électromagnétique.

L'unité de *quantité* d'électricité s'appelle le *coulomb*, c'est la quantité d'électricité qui dépose pendant l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent sur la cathode 1^{mg} , 1175 d'argent ; quelques auteurs admettent le nombre 1,1180, mais il semble, d'après les recherches récentes les plus précises (de *Rayleigh*, *Richards*, *Heimrod*, etc.) (1), que le nombre 1,1175 est plus exact. Il en

(1) Voir pour les détails le *Handbuch der Physik* de WINKELMANN, t. 4, 1905 ; article de LUTHER. — *Elektrolyse und Ionenwanderung* ; sur la précision de la loi de Faraday, p. 875-881.

résulte que, pour déposer par électrolyse un gramme-équivalent d'argent, c'est-à-dire 107^{sr},93 d'argent, il faut une quantité d'électricité égale à

$$\epsilon = 96\,580 \text{ coulombs.}$$

Si l'on rapporte un coulomb à 1^{msr},1180 d'Ag on aura

$$\epsilon = 96\,540 \text{ coulombs.}$$

L'unité d'intensité est l'*ampère*, c'est l'intensité du courant dans lequel un coulomb traverse une section du circuit pendant une seconde ; par conséquent

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampère} \times 1 \text{ seconde.}$$

Souvent on emploie l'expression *ampère-heure*, elle représente la quantité d'électricité qui correspond à un courant de un ampère pendant une heure (c'est-à-dire 3 600 secondes), donc

$$1 \text{ ampère-heure} = 3\,600 \text{ coulombs.}$$

L'unité de *résistance* est l'*ohm*, c'est la résistance d'une colonne de mercure à 0° ayant 106^{cm},3 de longueur et 1 millimètre carré de section. Avant on employait une autre unité, le *siemens*, qui correspond à une colonne de mercure de 100 centimètres de longueur ; par conséquent on a

$$1 \text{ ohm} = 1,063 \text{ siemens et } 1 \text{ siemens} = 0,94c \text{ ohms.}$$

Beaucoup de travaux sur les conductivités électriques des solutions, publiés avant 1888, contiennent des mesures exprimées en *siemens*.

L'unité de *force électromotrice* s'appelle le *volt*, c'est la force électromotrice qui correspond à un courant d'un ampère pour une résistance égale à un ohm ; on a

$$1 \text{ volt} = 1 \text{ ampère} \times 1 \text{ ohm.}$$

L'unité de *travail électrique* s'appelle le *joule*, elle est donnée par le produit de la quantité d'électricité par la force électromotrice :

$$1 \text{ joule} = 1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb.}$$

Si nous remplaçons le coulomb par sa valeur

$$\text{ampère} \times \text{seconde} = \frac{\text{volt}}{\text{ohm}} \times \text{seconde}$$

on obtient le joule en fonction de la force électromotrice et de la résistance :

$$\text{joule} = \frac{\text{volt}^2}{\text{ohm}} \times \text{seconde.}$$

Dans la pratique on se sert souvent pour exprimer l'énergie électrique de l'expression *watt-heure*, c'est l'énergie qui correspond à l'ampère-heure, on a donc

$$1 \text{ watt-heure} = 3600 \text{ joules.}$$

Le *watt* est l'unité de *puissance* capable de produire un travail de 1 joule en une seconde,

$$1 \text{ watt} = \frac{1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb}}{1 \text{ seconde}} = 1 \text{ volt} \times 1 \text{ ampère.}$$

Enfin le *kilowatt* est une unité mille fois plus grande.

On sait que la correspondance de l'énergie électrique à l'énergie mécanique est la suivante :

$$1 \text{ joule} = 10^7 \text{ ergs.}$$

D'autre part, on a

$$1 \text{ kilogramme-mètre} = 1000 \times 981 \times 100 \text{ ergs} = 9,81 \times 10^7 \text{ ergs}$$

donc

$$1 \text{ joule} = \frac{1 \text{ kilogramme-mètre}}{9,81} = 0,102 \text{ kilogr.-mètre.}$$

La puissance d'un cheval-vapeur correspond au travail de 75 kilogrammes-mètres par seconde, par conséquent

$$1 \text{ watt} = \frac{10^7}{75 \times 9,81 \times 10^7} \text{ cheval-vapeur} = \frac{1}{736} \text{ cheval-vapeur}$$

et

$$1 \text{ kilowatt} = 1,36 \text{ cheval-vapeur.}$$

L'unité de l'énergie calorique est la petite *calorie*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau prise à 15° ; elle est équivalente au travail mécanique de 0,426 kilogramme-mètre, c'est-à-dire de $426 \times 981 \times 100 \text{ ergs} = 4,18 \times 10^7 \text{ ergs}$; par conséquent, on a

$$1 \text{ joule} = \frac{1}{4,18} \text{ calories} = 0,239 \text{ calories}$$

Comme nous aurons souvent à calculer le travail, en nous servant

de la grandeur de la constante des gaz R , rappelons la valeur de cette constante pour différentes expressions du travail (voir p. 22) :

Le travail étant exprimé en ergs on a	$R = 8,32 \times 10^7$
» » joules on a	$R = 8,32$
» » kilogrammes-mètres on a	$R = 0,848$
» » litres \times atmosphères on a	$R = 0,0821$
» » petites calories on a	$R = 1,99$

Enfin le rapport de R correspondant aux mesures en joules, à la quantité d'électricité $\mathcal{E} = 96\,580$ est égal à $\frac{8,32}{96\,580} = 0,861 \times 10^{-4}$.

92. Technique de la mesure des forces électromotrices.
— Avant d'exposer la théorie des piles, il est utile de donner quelques indications pratiques relatives à technique employée pour la mesure des forces électromotrices des piles. Nous ne décrivons ici qu'une seule méthode, la *méthode d'opposition*.

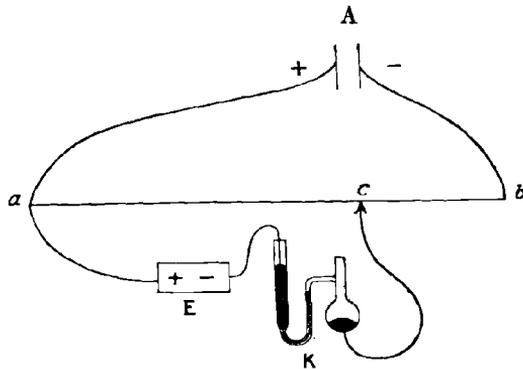


Fig. 24.

Le principe de la méthode consiste à opposer à la force électromotrice de la pile étudiée une force électromotrice de grandeur connue, et à faire varier cette dernière jusqu'à ce que la résultante soit égale à zéro. On doit donc 1° avoir une pile A de force électromotrice connue ; 2° avoir un dispositif permettant de prélever sur la force électromotrice de cette pile une portion bien déterminée ; 3° avoir un appareil de zéro.

Le dispositif général est indiqué par la figure 24 : les deux pôles d'une pile de force électromotrice connue A sont réunis aux extré-

mités a et b d'un fil de platine iridié, de 1 mètre de longueur, tendu sur une règle graduée en millimètres. (Ce « rhéocorde » peut aussi être remplacé par une boîte de résistance.) Le pôle positif de la pile étudiée E est réuni à l'extrémité a , le pôle négatif communique avec un curseur à contact c qui est mobile le long de la règle graduée du rhéocorde; par conséquent, en déplaçant ce curseur sur la règle, on opposera à la pile E une force électromotrice variable, dont la valeur est égale à la proportion $\frac{ac}{ab}$ de la force électromotrice de la pile A . Entre E et c on intercale l'appareil de zéro, formé par un galvanomètre ou un électromètre capillaire. Une clef placée dans le circuit permet de faire passer ou d'interrompre le courant.

La pile A sera constituée en général par un accumulateur, dont la force électromotrice est égale environ à 2 volts; ceci permet de mesurer la force électromotrice de la plupart des piles que l'on aura à étudier. Pour déterminer la force électromotrice exacte de l'accumulateur, on la comparera à une pile étalon que l'on placera en E ,

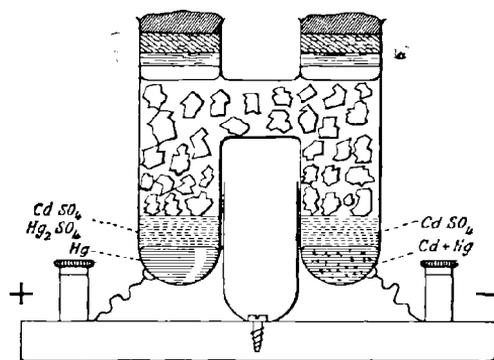


Fig. 25. — Pile de Weston.

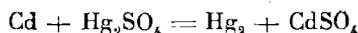
on comparera ainsi l'accumulateur plusieurs fois pendant une série de mesures à un étalon bien déterminé. Si l'on désigne par W la force électromotrice de l'étalon, la force électromotrice de l'accumulateur sera égale à $A = W \times \frac{ab}{ac}$, c étant la position du curseur pour laquelle l'électromètre capillaire ou le galvanomètre ne présente aucun déplacement.

Comme pile étalon, on emploie généralement la pile de Weston.

ou celle de *Clark*. Il est facile de construire soi-même un étalon. Voici quelques détails pour la pile de Weston (*fig. 25*). Cette pile est formée par la combinaison suivante :



elle repose sur la réaction chimique suivante :



La force électromotrice de cette pile est constante à condition que la solution de cadmium soit saturée, qu'il y ait un excès de sulfate mercureux au-dessus du mercure et qu'on emploie non pas du cadmium métallique, mais un amalgame de cadmium de concentration déterminée.

A 22 grammes de mercure on ajoute par petits morceaux, 3 grammes de cadmium pur, on chauffe légèrement, l'amalgame se forme, on le verse ainsi fondu dans une des branches d'un tube en H, il se solidifie à la température ordinaire. Au-dessus de cet amalgame, on met une pâte de sulfate de cadmium pulvérisé et mouillé ; dans l'autre branche, on met du mercure pur, puis au-dessus une pâte formée par un mélange à parties égales de sulfate mercureux et de sulfate de cadmium broyé, le tout humecté avec une solution saturée de sulfate de cadmium. Ensuite, on remplit les deux branches du tube avec des cristaux de CdSO_4 et on verse de la solution saturée de CdSO_4 . On ferme les branches par un peu de paraffine, un bouchon et de la cire. On a ainsi un élément normal dont la force électromotrice reste absolument fixe pendant des années. Le pôle + est au mercure et le pôle — au cadmium. La force électromotrice de cet élément varie extrêmement peu avec la température, voici les valeurs :

à 10°	à 15°	à 20°	à 25°	à 30°
1 ^{vol} t,0189	1 ^{vol} t,0188	1 ^{vol} t,0186	1 ^{vol} t,0184	1 ^{vol} t,0181

La résistance interne de cette pile varie entre 500 et 5000 ohms, suivant les épaisseurs des couches de pâte. L'élément ne doit jamais être placé en court circuit.

L'élément normal de *Clark* est formé par un amalgame de zinc à 10 %, une solution saturée de ZnSO_4 , du sulfate mercureux et

du mercure. La force électromotrice de cet étalon est égale à 15° $1^{\circ},4328$ et à 25° à $1^{\circ},4202$ (1).

Comme appareil à zéro, il sera très commode d'employer l'électromètre capillaire. On se sert soit de la forme classique de *Lippmann* à tube vertical qui donne une grande sensibilité, soit d'une forme plus simple, très facile à construire et à remplir soi-même, et qui donne une sensibilité bien suffisante. Telle est la forme proposée par *Ostwald* et représentée sur les figures 26 et 27.

Un tube capillaire en forme de S réunit deux tubes plus larges ; on remplit l'un avec du mercure qui monte jusqu'à un certain niveau dans le tube capillaire et dans l'autre tube on verse une solution de H_2SO_4 à 15% . La sensibilité de cet électromètre est augmentée par l'emploi de capillaire à section ovale (tube de thermomètre) ; dans ces conditions, il est sensible à $0^{\circ},0002$. La principale précaution dans l'emploi de cet

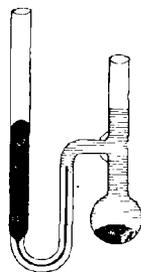


Fig. 26.

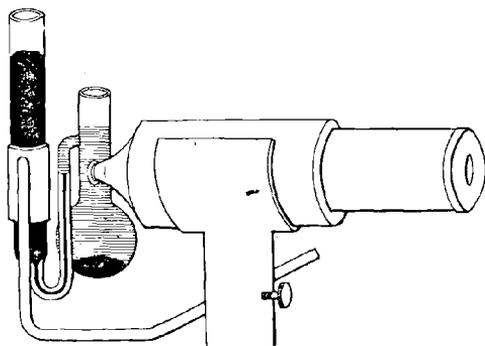


Fig. 27.

électromètre est de ne pas réunir la branche capillaire avec le pôle positif d'une pile ; au repos les deux mercures (surface large

(1) Voir pour l'étude des piles étalons les travaux de JÉGER et LINDECK. — *Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Westonsche Kadmiuemelement*. *Zeit. f. ph. Ch.* 37, 1901, p. 641 ; *Zeit. f. Instrumentenkunde*, 21, 1901 et *Drude's Ann. d. Phys.*, 5, 1901, et le travail de GOUY. — *Les étalons de force électromotrice. Congrès de Physique*. Paris, 1900, II, p. 422.

et surface capillaire) doivent être mis en court-circuit. Cette dernière condition exige que la clef placée entre l'électromètre capillaire K et le curseur c soit à trois voies, de sorte que, à l'état de repos, les deux branches de l'électromètre capillaire soient réunies entre elles, et pendant la mesure on établit pour un moment la communication avec la pile.

Lorsque la pile, que l'on se propose de mesurer, a une force électromotrice faible, on pourra la coupler avec l'élément normal. On opposera donc à l'accumulateur A, d'une part, l'ensemble $W + x$ et, d'autre part, $W - x$, x étant la force électromotrice cherchée, on aura ainsi deux valeurs de x , dont on prendra la moyenne.

93. Calculs des forces électromotrices des piles de concentration. — 1. *Piles de concentration de première espèce.* — Prenons deux vases A et B, mettons dans chacun d'eux une même solution d'un sel, par exemple une solution de nitrate d'argent de concentration m , réunissons les vases par un siphon contenant la même solution, plongeons dans chacun une tige du métal de l'électrolyte, argent dans l'exemple présent, et réunissons ces deux électrodes aux pôles d'une pile quelconque E; nous verrons que le courant électrique traverse le circuit formé par les deux tiges de métal et la solution; si l'on place un galvanomètre dans le circuit, on voit que la force électromotrice de la pile E n'est pas changée, cette force électromotrice est la même quel que soit le sens dans lequel on fait passer le courant.

Faisons maintenant une deuxième expérience dans laquelle les solutions en A et B seront de concentrations différentes, égales à m_1 et m_2 , supposons $m_1 > m_2$. Si nous réunissons les pôles de la pile E aux électrodes A et B, nous verrons que la force électromotrice de cette pile se trouve changée, elle sera augmentée, lorsque le pôle positif de E sera réuni à l'électrode B et le pôle négatif à l'électrode A, et cette force électromotrice sera diminuée, si l'on fait passer le courant dans le sens inverse. La force électromotrice indiquée par le galvanomètre sera dans le premier cas égale à $E + \Pi$ et dans le second cas $E - \Pi$.

Enlevons maintenant la pile E et réunissons entre elles les deux tiges métalliques, en intercallant un galvanomètre dans le circuit,

nous verrons qu'un courant électrique traverse ce système, la force électromotrice est égale à Π ; l'électrode A qui plonge dans la solution la plus concentrée est *positive* par rapport à l'électrode B qui plonge dans la solution diluée. Nous avons donc ainsi une *pile de concentration*, qui est constituée par les parties suivantes : métal — solution m_1 | solution m_2 — métal, l'électrolyte de la solution est un sel du même métal que celui des électrodes.

On se demande d'abord quelle est la valeur de la force électromotrice de cette pile de concentration.

Il est facile d'établir la valeur de cette force électromotrice Π en se servant, d'une part, des principes de thermodynamique et, d'autre part, des expériences faites par Hittorf en 1855 sur le transport des ions (voir chapitre II, p. 34). On n'a donc pas besoin de se fonder sur la théorie des ions pour établir la formule des piles de concentrations.

Faisons passer à travers la pile précédente

métal — solution m_1 | solution m_2 — métal

une quantité d'électricité égale à 96580 coulombs, ce courant passant à température constante de l'électrode A à travers les solutions m_1 , puis m_2 à l'électrode B. Le travail électrique nécessaire pour ce passage d'électricité est égal à $96580 \times \Pi$ joules, ainsi que cela résulte immédiatement du paragraphe 91. Nous pouvons évaluer ce travail en examinant ce qui se passe dans les solutions A et B. Une partie de l'électrode A s'est dissoute, la quantité dissoute est égale à un gramme-équivalent du métal de l'électrode ; une portion absolument égale de métal s'est précipitée sur l'électrode B ; de plus dans les deux solutions et à leur contact des transports ont été produits : n grammes-équivalents du métal (c'est-à-dire du cation) ont passé de la solution A vers la solution B et $1 - n$ grammes-équivalents du radical acide de l'électrolyte (c'est-à-dire de l'anion) ont passé de B vers A ; n est le nombre de transport du métal et $1 - n$ celui du radical acide, tels qu'ils sont déterminés par Hittorf (v. page 42). Le processus total se compose donc de trois parties :

1° Dissolution de 1 gramme-équivalent du métal dans une solution de concentration m_1 ;

2° Précipitation de 1 gramme-équivalent du métal dans une solution de concentration m_2 ;

3° Transport de n grammes-équivalents du métal de la concentration m_1 vers m_2 et de $1 - n$ grammes-équivalents du radical de la solution m_2 vers m_1 .

Calculons le travail qui correspond à chacune de ces parties.

Lorsqu'un corps solide se dissout dans un grand excès d'une solution de concentration m de ce corps, le travail de dissolution (positif ou négatif) peut être décomposé en deux parties : d'une part, l'énergie qui correspond au passage du corps de l'état solide à l'état dissous, et, d'autre part, l'énergie nécessaire pour amener la concentration à être égale à m ; le travail de dissolution dépendra donc directement de la concentration de la solution dans laquelle on veut dissoudre le corps ; il est évident que plus cette concentration sera grande, plus le travail de dissolution sera grand. Il est facile de montrer que cette deuxième partie du travail de dissolution croît comme le logarithme de la concentration m . En effet, si nous dissolvons une molécule du corps d'abord dans une solution m_1 et puis dans une solution m_2 , la différence des travaux de dissolution, qui correspondent à ces deux cas, sera égale au travail de dilution, nécessaire pour amener la solution de la concentration m_1 à la concentration m_2 ; ce dernier travail est égal au travail osmotique, donc, dans les cas où la loi de Boyle-Mariotte s'applique aux solutions, il est égal à l'expression bien connue $RT \ln m_2 - RT \ln m_1$ (voir p. 21). Par conséquent, le travail de dissolution d'un gramme-molécule du corps dans la solution de concentration m , est égal à $C + RT \ln m$; C est une constante qui dépend de la nature du corps, de la température et de la pression.

Passons maintenant au calcul qui nous préoccupe :

1° La dissolution de 1 gramme-équivalent dans la solution m_1 exige un travail $\mathfrak{C}_1 = C + \frac{RT}{\nu} \ln m_1$; ν est la valence du métal ;

2° La précipitation de 1 gramme-équivalent dans la solution m_2 exige un travail $\mathfrak{C}_2 = -C - \frac{RT}{\nu} \ln m_2$, (il est de signe opposé au travail de dissolution) ;

3° Le transport de n grammes-équivalents du métal de la solution m_1 vers m_2 représente un travail $\mathfrak{C}_3 = n \frac{RT}{\nu} \ln \frac{m_2}{m_1}$; le transport de $1 - n$ grammes-équivalents du radical de la solution m_2 vers m_1 correspond au travail $\mathfrak{C}_4 = (1 - n) \frac{RT}{\nu} \ln \frac{m_1}{m_2}$.

Donc le travail total est égal à la somme $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4$, c'est-à-dire

$$C + \frac{RT}{v} \ln m_1 - C - \frac{RT}{v} \ln m_2 + n \frac{RT}{v} \ln \frac{m_2}{m_1} + (1 - n) \frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2}$$

ou encore en remplaçant $\ln \frac{m_2}{m_1}$ par $-\ln \frac{m_1}{m_2}$, et en réunissant les termes semblables on obtient :

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{v} n \frac{m_1}{m_2} + (1 - 2n) \frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2} = 2 \cdot (1 - n) \frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2}$$

Ce travail est égal à $96\,580 \times 11$ joules, on a donc en écrivant cette égalité :

$$96\,580 \times 11 = 2(1 - n) \frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2}$$

La constante des gaz R est, dans ce cas, égale à 8,32, donc en divisant par 96 580 on obtient la force électromotrice Π de la pile de concentration exprimée en volts :

$$(1) \quad \Pi = 2(1 - n) \frac{0,861}{v} \times 10^{-4} \cdot T \cdot \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

Cette formule contient la valeur $1 - n$ du nombre de transport du radical acide de l'électrolyte. Il est facile de remplacer $1 - n$ par l'expression contenant les vitesses de transport des ions ; on a, en effet, ainsi que nous l'avons montré à la page 42, $\frac{U}{U + V} = \frac{n}{1 - n}$, c'est-à-dire $\frac{U}{U + V} = n$ et $\frac{V}{U + V} = 1 - n$, U est la vitesse de transport du métal et V celle du radical (voir les valeurs numériques de U et de V page 43). Donc en remplaçant $1 - n$ par la valeur précédente, la formule (1) qui donne la force électromotrice d'une pile de concentration devient

$$(2) \quad \Pi = 2 \frac{V}{U + V} \cdot \frac{0,861}{v} \times 10^{-4} \cdot T \cdot \ln \frac{m_1}{m_2} \text{ volts.}$$

Nous voyons donc que l'établissement de cette formule est absolument indépendant de la théorie des ions. Elle s'appuie sur la loi de Faraday, sur les expériences de Hittorf et sur l'application de la loi de Boyle-Mariotte aux solutions ; cette dernière se rattache

du reste à la loi de Wüllner, ainsi que nous l'avons indiqué dans le premier chapitre. Il est important d'insister sur ce fait, que la formule qui donne la force électromotrice des piles de concentration a été établie d'abord par *Helmholtz* (4) en 1877, c'est-à-dire dix ans avant la théorie des ions d'Arrhénius. Nous reviendrons encore sur la discussion de cette formule dans le paragraphe suivant.

La formule (2) permet de calculer la force électromotrice d'une pile de concentration quelconque, à condition que l'on connaisse les valeurs des vitesses de transport U et V . Donnons quelques exemples numériques.

1° Quelle est à 17° la force électromotrice d'une pile formée de deux solutions de nitrate d'argent au $\frac{1}{10}$ et au $\frac{1}{1000}$ normales? On a dans ce cas $m_1 = \frac{1}{10}$, $m_2 = \frac{1}{1000}$, donc $\frac{m_1}{m_2} = 100$; le logarithme naturel de 100 est égal à $2,3 \times 2 = 4,6$; la valence de l'argent est égale à 1, donc $\nu = 1$; la vitesse de transport de l'argent est $U = 55,4$, celle de NO_3 est $V = 60,2$ donc la force électromotrice cherchée est égale à

$$\Pi = 2 \cdot \frac{60,2}{55,4 + 60,2} \times 0,861 \times 10^{-4} \times 290 \times 4,6 = 0^{\circ},1196$$

L'expérience directe donne pour cette pile $0^{\circ},113$; l'accord peut être considéré comme très bon.

2° Le plus souvent on a à calculer la force électromotrice d'une pile soit à la température de 18 degrés, soit à 25°, il est donc utile d'indiquer les valeurs des coefficients numériques pour ces deux températures; de plus, on calcule en pratique avec les logarithmes ordinaires (à base de 10), donc il sera utile de remplacer $\ln \frac{m_1}{m_2}$ par $2,3026 \times \log \frac{m_1}{m_2}$; la formule (2) devient donc dans ces cas :

$$(3) \quad \text{pour } 18^{\circ} : \Pi = 2 \cdot \frac{V}{U + V} \cdot \frac{0,861}{\nu} \cdot 10^{-4} \cdot 291,2 \cdot 3,026 \log \frac{m_1}{m_2} \\ = 2 \cdot \frac{V}{U + V} \cdot \frac{0,058}{\nu} \cdot \log \frac{m_1}{m_2}$$

(4) HELMHOLTZ. — *Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie. Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1877, p. 713-726.*

$$\begin{aligned}
 (4) \quad \text{pour } 25^\circ : \Pi &= 2 \cdot \frac{V}{U+V} \cdot \frac{0,861}{v} \cdot 10^{-4} \cdot 298,2,3026 \log \frac{m_1}{m_2} \\
 &= 2 \cdot \frac{V}{U+V} \cdot \frac{0,059}{v} \log \frac{m_1}{m_2}.
 \end{aligned}$$

Pour la plupart des sels le nombre de transport de l'anion est voisin de 0,5, donc la valeur de $2 \cdot \frac{V}{U+V}$ est voisine de l'unité; par conséquent, lorsque les deux concentrations m_1 et m_2 seront dans le rapport de 10 à 1, la force électromotrice de la pile sera voisine de 0,058 divisé par la valence du métal, v .

2. *Piles de concentration de deuxième espèce.* — Dans les piles précédentes les solutions contiennent un sel du métal de l'électrode et, pendant le passage du courant, c'est ce métal qui se dissout ou se précipite. Nernst a montré que l'on peut combiner des piles de concentration dans lesquelles les changements de concentration pendant le passage du courant portent surtout sur le radical acide, c'est-à-dire sur l'anion. Donnons un exemple concret : dans deux vases A et B plaçons au fond du mercure, saupoudrons sa surface avec du calomel HgCl et versons dans le vase A une solution d'un chlorure, par exemple KCl de concentration m_1 , et dans le vase B une solution du même chlorure de concentration m_2 . Réunissons les deux vases au moyen d'un siphon étroit et mettons en communication les deux mercures; nous verrons qu'un courant électrique se produit.

Ce courant électrique a pour effet d'égaliser les concentrations m_1 et m_2 du chlorure KCl dans les deux vases; donc dans le vase A une certaine quantité de mercure métallique se combine avec une partie équivalente de chlore pour former le sel insoluble HgCl , cette solution s'appauvrit donc en chlore, dans le vase B une quantité égale de sel insoluble HgCl se décompose, en donnant du mercure métallique et du chlore ionisé qui passe dans la solution. Cette pile fonctionne donc comme une pile à anion, le pôle positif se trouvera donc en B et le pôle négatif en A; ainsi, par exemple, pour la pile suivante :

vase A	Hg , HgCl et KCl 0,125 normale
vase B	Hg , HgCl et KCl 0,0125 normale

le pôle B est positif, A est négatif et la force électromotrice mesurée est égale à 0,0532.

Calculons comme précédemment la force électromotrice de cette pile de concentration.

Faisons passer à travers cette pile 96 580 coulombs dans le sens de B vers A ; le travail électrique est égal $96\,580 \times \Pi$ joules. Ce même travail peut être obtenu, en examinant ce que produit le passage du courant dans la pile ; nous obtenons les processus suivants :

1° A l'électrode A un gramme-équivalent du chlorure de mercure HgCl se décompose, en donnant un gramme-équivalent de mercure métallique et un gramme-équivalent de chlore (ion), qui se dissout dans la solution de concentration m_1 , donc le travail est égal à $\mathcal{C}_1 = C + RT \ln m_1$; C est une certaine constante, différente de celle que nous avons dans le paragraphe précédent.

2° A l'électrode B un gramme-équivalent du mercure se combine avec un gramme-équivalent de chlore pour donner du HgCl insoluble ; la solution de concentration m_2 abandonne donc un gramme-équivalent de chlore ; le travail de cette partie est égal à $\mathcal{C}_2 = -C - RT \ln m_2$.

3° Le passage du courant produira un transport des ions à travers le siphon : n grammes-équivalents de potassium seront transportés de B en A, c'est-à-dire de la concentration m_2 dans m_1 ; $1 - n$ grammes-équivalents de chlore seront transportés en sens inverse, de A en B ; le travail sera donc égal pour le transport de K à $\mathcal{C}_3 = nRT \ln \frac{m_1}{m_2}$, et pour le transport de Cl à

$$\mathcal{C}_4 = (1 - n) RT \ln \frac{m_2}{m_1} = - (1 - n) RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

La somme des travaux de ces processus est donc égale à

$$\mathcal{C} = C + RT \ln m_1 - C - RT \ln m_2 + nRT \ln \frac{m_1}{m_2} - (1 - n) RT \ln \frac{m_1}{m_2}$$

c'est-à-dire après la simplification :

$$\mathcal{C} = 2nRT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

Ce travail est égal à $96\,580 \times \Pi$, par conséquent on obtient

pour la valeur de la force électromotrice cherchée

$$(5) \quad \Pi = 2n \cdot 0,861 \times 10^{-4} \times T \ln \frac{m_1}{m_2}$$

n est le nombre de transport du cation du sel dissous (du potassium dans l'exemple présent). Si l'on désigne par U et V les vitesses de transport du cation et de l'anion du sel dissous la formule précédente devient

$$(6) \quad \Pi = 2 \frac{U}{U+V} \cdot 0,861 \times 10^{-4} \times T \ln \frac{m_1}{m_2}$$

Donc à la température de 18° et pour les logarithmes ordinaires on obtient la valeur suivante

$$(7) \quad \Pi = 2 \frac{U}{U+V} \cdot 0,058 \log \frac{m_1}{m_2} \text{ volts.}$$

Ainsi, par exemple, pour la pile indiquée plus haut, on a $m_1 = 0,125$ normale, $m_2 = 0,0125$, la vitesse de transport du potassium est $U = 64,7$, celle du chlore est $V = 65,3$ (voir p. 43) donc

$$\Pi = 2 \cdot \frac{64,7}{64,7+65,3} \cdot 0,058 = 0^v,0565$$

et l'expérience directe donne $0^v,0532$.

Ces piles de concentration de seconde espèce peuvent donc être représentées par le schéma suivant :



le sel MR doit être insoluble, on l'appelle le *dépolarisateur*, et l'électrolyte $M'R$ est quelconque; la force électromotrice de la pile dépendra du logarithme du rapport des concentrations m_1 et m_2 et du nombre de transport du cation M' . Il est très facile de combiner un très grand nombre de piles différentes appartenant à ce type; il suffira de prendre des métaux avec leurs sels insolubles, tels que Ag , avec $AgCl$, $AgBr$, AgI , $AgCN$, Tl avec $TlCl$, Pb avec $PbSO_4$, etc. et employer les solutions de sels des acides correspondants, (ou bien aussi ces acides eux mêmes), c'est-à-dire les sels des acides HCl , HBr , HI , HCN , H_2SO_4 , etc. Le calcul par la formule (7) donne toujours des résultats très satisfaisants. Donnons quelques

exemples numériques, pris dans les travaux de *Nernst* ⁽¹⁾ et de *Jahn* ⁽²⁾; Nernst s'est servi de mercure comme métal de l'électrode, Jahn a pris des électrodes en argent; comme dépolarisateur servent différents sels de mercure ou d'argent, indiqués dans le tableau. Les calculs des forces électromotrices ont été faits, dans les expériences de Nernst, avec la formule (7) et, dans les expériences de Jahn, avec une formule légèrement modifiée dans laquelle on tient compte de la dissociation des électrolytes dissous; cette formule sera indiquée plus loin.

Métal des électrodes	Dépolarisateur	Solution	Concentration de A m_1	Concentration de B m_2	Π observé en volts	Π calculé en volts
Hg	HgCl	HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0962
»	HgBr	HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0940
»	HgCl	KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0565
»	HgCl	NaCl	0,125	0,0125	0,0402	0,0429
»	HgO	NaOH	0,235	0,030	0,0178	0,0188
»	HgO	KOH	0,1	0,01	0,0298	0,0307
Ag	AgCl	KCl	0,0335	0,00335	0,0540	0,0558
»	AgCl	HCl	0,0166	0,00333	0,0643	0,0659
»	AgCl	NaCl	0,0167	0,00167	0,0436	0,0446

Nous aurons encore à revenir sur des exemples de forces électromotrices de piles de ce genre.

3. *Piles de concentration sans transport des ions. Premier type, piles à amalgames.* — Dans les piles que nous avons étudiées jusqu'ici le même métal plongeait dans deux solutions de concentrations différentes, et ces dernières étaient mises en contact direct par l'intermédiaire d'un siphon; le passage du courant produisait donc un transport des ions de l'une des solutions vers l'autre.

Il est facile de construire des piles, dans lesquelles un transport

(1) NERNST. — *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeit. f. ph. Ch.*, 4, 1889, p. 129-181; travail fondamental.

(2) JAHN. — *Ueber den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte. Zeit. f. ph. Ch.* 33, 1900, p. 545.

d'ions de ce genre n'existera pas. Deux types de piles peuvent être ainsi construites ; ce sont des piles à un liquide et à deux liquides.

Dans les piles à un liquide on a deux électrodes métalliques A et B, formées toutes les deux du même métal qui se trouve dans des états ou conditions différentes, ces deux électrodes plongent dans une solution d'un sel de ce métal. Entre les électrodes A et B existe une différence de potentiel dont la grandeur dépend de la différence des états du métal dans ces deux électrodes. Donnons d'abord quelques exemples :

1° L'électrode A est formée par un amalgame de Zn contenant m_1 grammes-molécules de Zn dans 1 000 grammes de mercure, l'électrode B est formée par le même amalgame de concentration m_2 ; ces deux électrodes plongent dans une solution de sulfate de zinc. Si l'on réunit entre elles ces deux électrodes, un courant électrique se produit, il a pour effet d'égaliser les concentrations de ces deux amalgames, c'est-à-dire que l'électrode A abandonnera une certaine quantité de zinc et l'électrode B s'enrichira de la quantité égale de zinc (nous supposons toujours $m_1 > m_2$), le pôle positif est donc en B et le pôle négatif en A.

Calculons la force électromotrice de cette pile. Faisons passer à travers cette pile 96 580 coulombs dans le sens de B vers A. Le travail électrique est égale à $96\,580 \times H$ joules. Le travail osmotique se compose de deux parties :

1° A l'électrode A un gramme-équivalent de zinc abandonne la solution de sulfate de zinc et s'ajoute à l'amalgame de concentration m_1 , le travail qui correspond à ce processus est égal à

$$C + \frac{RT}{\nu} \ln m_1,$$

ν étant la valence du zinc (c'est-à-dire 2).

2° A l'électrode B un gramme équivalent de zinc est abandonné par l'amalgame m_2 , cette partie du travail est égale à

$$- C - \frac{RT}{\nu} \ln m_2.$$

Donc la somme de ces deux processus exige comme travail total :

$$C + \frac{RT}{\nu} \ln m_1 - C - \frac{RT}{\nu} \ln m_2$$

c'est-à-dire

$$\frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2}$$

par conséquent on a l'égalité suivante

$$96580 \times \Pi = \frac{RT}{v} \ln \frac{m_1}{m_2} = \frac{8,32}{v} \times T \ln \frac{m_1}{m_2}$$

la valeur de la force électromotrice est donc égale à

$$(8) \quad \Pi = \frac{0,861}{v} \times 10^{-4} \times T \ln \frac{m_1}{m_2}$$

à la température de 18° on a donc

$$(9) \quad \Pi = \frac{0,058}{v} \log \frac{m_1}{m_2} \text{ volts.}$$

Ainsi, par exemple, si l'électrode A contient 0^{sr},00337 de Zn pour 100 grammes de mercure et l'électrode B 0^{sr},000113, le rapport $\frac{m_1}{m_2}$ est égal à $\frac{0,00337}{0,000113} = 29$; on a

$$\log 29 = 1,46240,$$

v pour le zinc est égal à 2, donc on a à 18°

$$\Pi = \frac{0,058}{2} \times 1,4624 = 0,0424 \text{ volts}$$

et l'expérience directe, faite par *G. Meyer* (1), donne 0^{volt},0433, c'est-à-dire une différence inférieure à un millivolt.

La formule (8) montre que la force électromotrice d'une pile à amalgame dépend uniquement du rapport des concentrations du métal dans les deux amalgames; elle est indépendante de la nature et de la concentration de la solution qui baigne les deux électrodes, pourvu seulement que le sel dissous soit du même métal que l'amalgame. Ainsi on aura la même force électromotrice pour une solution saturée de sulfate de zinc et pour une solution diluée, elle sera la même pour le chlorure, l'acétate, le nitrate et le sulfate de zinc, etc. Enfin la force électromotrice ne dépend pas non plus de la nature

(1) *G. MEYER. — Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Metalle. Zeit. f. ph. Ch., 7, 1891, p. 477.*

du métal qui compose l'amalgame, on trouve les mêmes valeurs pour des amalgames de Zn, Pb, Cu, Sn, Cd et Na, pourvu que le rapport de concentration $\frac{m_1}{m_2}$ soit le même et que l'on tienne compte de la valence du métal. Voici quelques valeurs numériques qui indiquent le degré de concordance entre le calcul et l'expérience directe; ce sont des nombres pris dans le travail de *G. Meyer* et dans celui de *Richards et Lewis* ⁽¹⁾ :

Amalgames	Solutions	Concentration A en grammes %	Concentration B en grammes %	température	Π observé en volts	Π calculé en volts
Zinc	sulfate de Zn	0,00337	0,000113	18°	0,0433	0,0424
»	»	»	»	67°,5	0,0516	0,0497
»	»	1	$\frac{1}{9}$	30°	0,0289	0,0286
»	»	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{27}$	30°	0,0292	0,0286
Cadmium . . .	sulfate de Cd	1	$\frac{1}{9}$	30°	0,0292	0,0286
»	iodure de Cd	1	$\frac{1}{9}$	30°	0,0292	0,0286
Plomb	acétate de Pb	0,00181	0,000586	21°	0,0143	0,0144
Étain	chlorure de Sn	0,000792	0,00008	20°	0,0271	0,0292
Cuivre	sulfate de Cu	0,000447	0,000166	20°,8	0,0124	0,0125
Sodium	chlorure de Na	0,000332	0,000095	20°,2	0,0327	0,0317
»	carbonate de Na	0,000382	0,000098	18°,5	0,0248	0,0267

On voit que l'accord entre la théorie et les mesures directes est très bon, ce n'est que rarement que les écarts dépassent un millivolt.

2° Un deuxième exemple de piles qui contiennent un seul liquide et un métal est donné par les piles dans lesquelles les électrodes A et B sont formées du même métal, mais l'électrode A est comprimée fortement (expériences de *Des Coudres* ⁽²⁾), ou bien

⁽¹⁾ RICHARD et LEWIS. — *Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Kadmiumamalgams*, *Zeit. f. ph. Ch.* 28, 1899, p. 1.

⁽²⁾ DES COUDRES. — *Wiedem. Ann. d. Phys.*, 46, 1892; 49, 1893; 57, 1896.

tendue ou tordue (expériences de *R. Ramsay* ⁽¹⁾ et de *Hurmuzescu* ⁽²⁾) ou placée dans un champ magnétique; de même encore lorsque A et B sont deux formes allotropiques du même métal, ou bien lorsque A est formée par le métal fondu et B par le métal solide (expériences de *Cohen* ⁽³⁾ avec l'étain gris et blanc). Dans tous ces cas on observe une certaine force électromotrice qui varie proportionnellement à la température.

4. Piles de concentration sans transport des ions. 2° type, piles à deux liquides et à deux métaux. — Ces piles de concentration ont été étudiées d'abord par *Helmholtz* ⁽⁴⁾, un grand nombre d'expériences ont été ensuite faites par *Goodwin* ⁽⁵⁾. Le principe est le

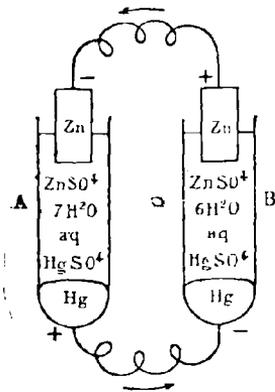
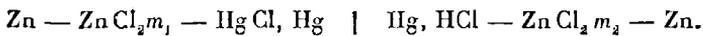


Fig. 28.

suivant : prenons comme électrodes A et B un même métal, par exemple le zinc; A plonge dans une solution de chlorure de zinc de concentration m_1 , et B dans une solution de concentration m_2 . Au lieu de faire communiquer les deux solutions par un siphon, comme dans les piles de première espèce, établissons une communication métallique impolarisable, ainsi, par exemple, mettons dans les deux vases A et B du mercure, ajoutons du chlorure de mercure insoluble (le dépolarisateur) et réunissons entre eux les deux mercures. Nous obtenons une pile, dont voici le schéma :



La figure 28 indique le dispositif expérimental.

(1) R. RAMSAY. — *Physical Review*, 13, 1901.

(2) HURMUZESCU. — *Ann. scient. de Jassy*, 2, 1902; voir *Beibl. zu d. Ann. d. Phys.* 1903, p. 375.

(3) COHEN. — *Eine neue Art Umwandlungselemente. Zeit. f. ph. Ch.* 30, 1899, p. 623.

(4) HELMHOLTZ. — *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Akad. d. Wissensch.*, Berlin. 1882, I, p. 22 et 825.

(5) GOODWIN. — *Studien zur Voltaschen Kette. Zeit. f. ph. Ch.* 13, 1894, p. 577-656.

Si l'on réunit les électrodes A et B, on obtient un courant électrique, qui a pour effet d'égaliser les concentrations des deux solutions m_1 et m_2 ; pendant le passage de ce courant dans le vase A une certaine quantité du chlorure de Zn se décompose, le zinc se dépose sur l'électrode A et le chlore se combine avec une partie du mercure pour former du chlorure de mercure insoluble; dans le vase B une partie de HgCl se décompose en mercure métallique et chlore (ion), en même temps une quantité équivalente de zinc se dissout à l'électrode B; par conséquent le pôle positif est en A et le pôle négatif en B; c'est l'électrode qui plonge dans la solution la plus concentrée qui correspond au pôle positif de cette pile.

Calculons, comme précédemment, la force électromotrice de cette pile. Faisons passer à travers cette pile dans le sens de A vers B une quantité d'électricité égale à 96 580 coulombs; le travail électrique sera égal à 96 580 \times II joules. Nous aurons les processus suivants :

1° A l'électrode A un gramme-équivalent de zinc se dissout dans la solution de concentration m_1 , le travail est égal à

$$\mathcal{E}_1 = C + \frac{RT}{\nu} \ln m_1;$$

ν étant la valence du métal de l'électrode (dans le cas présent $\nu = 2$).

2° Dans le vase A un gramme-équivalent de HgCl se décompose et le chlore passe dans la solution, dont la concentration est m_1 , le travail est égal à $\mathcal{E}_2 = C_1 + \frac{RT}{\nu_1} \ln m_1$; ν_1 est la valence du radical acide, c'est-à-dire, dans ce cas, du chlore (pour le Cl on a $\nu_1 = 1$).

3° Dans le vase B un gramme-équivalent de l'électrolyte se décompose en formant, d'une part, un gramme-équivalent de HgCl insoluble et, d'autre part, un gramme-équivalent de Zn; on a comme valeurs des travaux

$$\mathcal{E}_3 = -C_1 - \frac{RT}{\nu_1} \ln m_2 \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_4 = -C - \frac{RT}{\nu} \ln m_2.$$

La somme totale est donc égale à

$$\mathcal{E} = C + \frac{RT}{\nu} \ln m_1 + C_1 + \frac{RT}{\nu_1} \ln m_1 - C_1 - \frac{RT}{\nu_1} \ln m_2 - C - \frac{RT}{\nu} \ln m_2.$$

c'est-à-dire en réduisant

$$\mathcal{E} = \left(\frac{1}{\nu} + \frac{1}{\nu_1} \right) RT \ln \frac{m_1}{m_2} \quad \text{ou encore} \quad \mathcal{E} = \frac{\nu + \nu_1}{\nu \cdot \nu_1} \cdot RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

Ce travail est égal à $96\,580 \times \Pi$, donc on obtient pour Π la valeur suivante :

$$(10) \quad \Pi = \frac{\nu + \nu_1}{\nu \cdot \nu_1} \cdot 0,861 \times 10^{-4} \times T \cdot \ln \frac{m_1}{m_2}$$

donc à la température de 18° on a l'expression que voici :

$$(11) \quad \Pi = \frac{\nu + \nu_1}{\nu \cdot \nu_1} \cdot 0,058 \log \frac{m_1}{m_2} \text{ volts.}$$

Ainsi pour l'exemple précédent on a $\nu = 2$, $\nu_1 = 1$, donc $\Pi = \frac{3}{2} \times 0,058 \log \frac{m_1}{m_2}$; si la solution m_1 est dix fois plus concentrée que m_2 , la force électromotrice sera égale à $\frac{3}{2} \times 0,058$, c'est-à-dire $0,087$ volts.

La formule précédente nous montre que la valeur de la force électromotrice de ces piles dépend seulement des valeurs ν et ν_1 et du rapport des concentrations m_1 et m_2 ; elle est absolument indépendante de la nature des métaux qui composent cette pile. Il en résulte donc que l'on peut remplacer le mercure par un autre métal, tel que l'argent, et le chlorure de mercure par le chlorure d'argent, sans changer la force électromotrice de la pile; on peut remplacer le chlorure par un bromure, iodure ou cyanure, sans que la force électromotrice change; le zinc peut être remplacé par le cadmium ou un autre métal bivalent, sans produire de modification de la valeur de Π . Au contraire, si au lieu du chlorure on prend un sulfate de même concentration moléculaire, la force électromotrice deviendra plus faible d'un tiers; en effet pour le sulfate de zinc on a $\frac{\nu + \nu_1}{\nu \cdot \nu_1} = \frac{2 + 2}{2 \times 2} = 1$, tandis que pour le chlorure de zinc ce facteur est égal à $\frac{3}{2}$. De même, si au lieu du chlorure de zinc on prend le chlorure de thallium et des électrodes en thallium, la force électromotrice sera plus grande d'un tiers; en effet pour Tl Cl on a $\frac{\nu + \nu_1}{\nu \cdot \nu_1} = \frac{1 + 1}{1 \times 1} = 2$. Les expériences de *Goodwin* ont complètement confirmé tous ces résultats.

Voici quelques exemples numériques :

Composition des piles	Concentration m_1 en mol.	Concentration m_2 en mol.	Π observé en volts	Π calculé en volts
Zn — ZnCl ₂ , HgCl, Hg .	0,01	0,001	0,086	0,087
Zn — ZnCl ₂ , AgCl, Ag .	0,01	0,001	0,085	0,087
Zn — ZnBr ₂ , HgBr, Hg .	0,01	0,001	0,086	0,087
Zn — ZnBr ₂ , AgBr, Ag .	0,01	0,001	0,086	0,087
Zn — ZnSO ₄ , PbSO ₄ , Pb .	0,02	0,002	0,052	0,050
Tl — TlCl, HgCl, Hg .	0,008	0,0008	0,100	0,115

La comparaison des nombres des deux dernières colonnes montre que les écarts sont très faibles, sauf pour le thallium, ce dernier tient à ce fait que le chlorure de thallium est soluble, ce qui introduit un facteur en plus dans la pile.

5. *Piles de concentration à liquides.* — La production de courant électrique par le contact de liquides différents sans interventions des électrodes métalliques est une question très importante pour la biologie, puisque c'est par l'étude des piles de ce genre que l'on pourra analyser la production de l'électricité animale. Déjà *Volta* avait signalé la possibilité de piles à liquides, plusieurs physiciens s'en sont ensuite occupés, mais les premières mesures quantitatives, faites d'une façon systématique, sont celles de *Worm Müller* (1). Cet auteur a surtout analysé la production du courant électrique de la pile de *Becquerel*, contenant une base et un acide.

On considère souvent que la production du courant électrique dans la pile composée des éléments suivants :

eau — acide — alcali — eau

est due à la réaction chimique de neutralisation entre l'acide et l'alcali. *W. Müller* montre d'abord que si l'on prend une solution d'un sel à la même concentration que celle qui résulte de la combi-

(1) *WORM MÜLLER.* — *Poggend. Ann. d. Phys.*, 140, 1870, p. 114.

raison de l'acide avec l'alcali, la pile suivante :

sel — acide — base — sel

ne présente aucun courant électrique et pourtant la réaction chimique de neutralisation se produit. Si, au contraire, on change la concentration du sel, de l'alcali ou de l'acide, immédiatement un courant électrique apparaît et la force électromotrice de cette pile est d'autant plus considérable que le changement de concentration est plus fort. Voici quelques exemples :

Composition des piles à liquides							Forces électromotrices								
KNO_3	$\frac{1}{4}$	normale	—	KOH	$\frac{1}{2}$	n.	—	HNO_3	$\frac{1}{2}$	n.	—	KNO_3	$\frac{1}{4}$	n.	O.
»	$\frac{1}{8}$	»	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{8}$	»			0,017 volts
»	$\frac{1}{16}$	»	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{16}$	»			0,034 »
»	$\frac{1}{32}$	»	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{32}$	»			0,050 »
»	$\frac{1}{128}$	»	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{128}$	»			0,084 »
»	$\frac{1}{1024}$	»	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{1024}$	»			0,117 »

Dans toutes ces piles le côté acide est positif et le côté alcali négatif. Si au lieu de diluer la solution du sel on la concentre, c'est le côté alcali qui devient positif et le côté acide négatif.

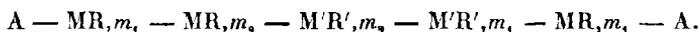
W. Müller montre ensuite que pour des piles à liquides contenant des sels quelconques, dans lesquelles toute action chimique est exclue, le courant électrique dépend de la différence de concentration des solutions. Ainsi, par exemple, il trouve les valeurs suivantes des forces électromotrices :

							volts								
NaOH	$\frac{1}{2}$	n.	—	Na_2SO_4	$\frac{1}{4}$	n.	—	Na_2SO_4	$\frac{1}{4}$	n.	—	NaOH	$\frac{1}{2}$	n.	0,000
»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{8}$	—	»	$\frac{1}{4}$	—	»	$\frac{1}{2}$	»	$\frac{1}{2}$	»	0,009	
»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{256}$	—	»	$\frac{1}{4}$	—	»	$\frac{1}{2}$	»	$\frac{1}{2}$	»	0,057	
»	$\frac{1}{2}$	—	»	$\frac{1}{4096}$	—	»	$\frac{1}{4}$	—	»	$\frac{1}{2}$	»	$\frac{1}{2}$	»	0,092	

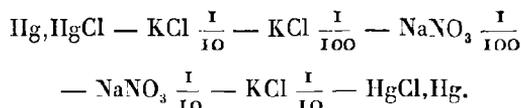
le côté de la solution de sulfate de sodium, la plus diluée, est positif.

La production du courant électrique dans ces piles à liquides est donc due à des différences de concentration et non à des réactions chimiques.

L'étude théorique du problème a été faite pour la première fois par *Nernst* ⁽¹⁾; il considère les piles appartenant au type suivant :



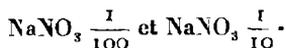
MR est un sel de métal M et de radical acide R, et A est une électrode métallique impolarisable; par exemple la pile suivante :



Chacune des solutions est placée dans un vase séparé, et tous ces vases sont réunis deux à deux par des siphons étroits. Si on réunit les extrémités de cette pile, un courant électrique se produit. Ce courant électrique résulte des différences de potentiel qui existent entre les cinq solutions dont se compose la pile, nous avons donc quatre différences de potentiel. *Nernst* admet que la différence de potentiel entre MRm_2 et $M'R'm_2$ est égale et de signe contraire à la différence de potentiel entre $M'R'm_1$ et MRm_1 ; ainsi entre $\text{KCl } \frac{1}{100}$

et $\text{NaNO}_3 \frac{1}{100}$ la différence de potentiel est la même qu'entre

$\text{KCl } \frac{1}{10}$ et $\text{NaNO}_3 \frac{1}{10}$. C'est une hypothèse qui résulte, d'une part, de l'observation très générale que la force électromotrice dépend du rapport des concentrations et non pas de leurs valeurs absolues, et, d'autre part, de l'indépendance du transport de chaque espèce d'ion. Il ne reste donc plus que deux forces électromotrices : celle entre MRm_1 et MRm_2 et celle entre $M'R'm_2$ et $M'R'm_1$, ainsi, dans l'exemple choisi, celle entre $\text{KCl } \frac{1}{10}$ et $\text{KCl } \frac{1}{100}$ et celle entre



(1) *NERNST*. — *Zeit. f. ph. Chem.*, 4, 1889.

Calculons ces forces électromotrices. Dans ce but faisons passer par la pile 96 580 coulombs, ce passage d'électricité produira des dissolutions et précipitations des électrodes qui seront égales entre elles, de plus il y aura transport d'ions positifs dans le sens du courant, négatifs dans le sens inverse; le transport des ions entre MRm_2 et $M'R'm_2$ correspond à un travail osmotique égal et de signe contraire au transport des ions entre $M'R'm_1$ et MRm_1 , ces travaux s'élimineront donc, et il ne restera que deux travaux osmotiques qui correspondent au transport des ions entre MRm_1 et MRm_2 et entre $M'R'm_2$ et $M'R'm_1$; ainsi, dans notre exemple, nous n'avons qu'à considérer les transports entre $KCl \frac{1}{10}$ et $KCl \frac{1}{100}$ et entre $NaNO_3 \frac{1}{100}$ et $NaNO_3 \frac{1}{10}$. Soient n et n' les nombres de transport des métaux M et M' que nous admettons monovalents, ainsi que les radicaux R et R' .

Pendant le passage de 96 580 coulombs entre $KCl \frac{1}{10}$ et $KCl \frac{1}{100}$ se produit le transport de n grammes-équivalents de K de la solution m_1 vers la solution m_2 , et $1 - n$ grammes-équivalents de Cl de la solution m_2 vers m_1 , donc le travail osmotique est égal à

$$n \cdot RT \ln \frac{m_2}{m_1} - (1 - n) RT \ln \frac{m_2}{m_1} \quad \text{c'est-à-dire} \quad (1 - 2n) \cdot RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

Pendant le passage de ce courant entre $NaNO_3 \frac{1}{100}$ et $NaNO_3 \frac{1}{10}$ a lieu un transport de n' équivalents de Na de la solution m_2 vers m_1 et de $1 - n'$ équivalents de NO_3 de m_1 vers m_2 ; donc le travail osmotique est dans ce cas égal à

$$n' RT \ln \frac{m_1}{m_2} - (1 - n') RT \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad - (1 - 2n') RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

La somme totale est égale à

$$(1 - 2n) RT \ln \frac{m_1}{m_2} - (1 - 2n') RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

c'est-à-dire

$$\bar{c} = 2(n' - n) RT \ln \frac{m_1}{m_2}.$$

Ce travail est égal à $96\,580 \times 11$, donc la force électromotrice