

Section de l'Ingénieur



V. THOMAS

LES PHÉNOMÈNES

DE DISSOLUTION

ET LEURS APPLICATIONS

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & C^{IE}

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

THOMAS — Les Phénomènes de Dissolution

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; L. Isler, Secrétaire
général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 260 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

LES

PHÉNOMÈNES DE DISSOLUTION

ET

LEURS APPLICATIONS

PAR

M. V. THOMAS

Docteur ès-sciences
Préparateur de Chimie appliquée
à la Faculté des Sciences de Paris

PARIS

GAUTHIER-VILLARS
IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C^{ie}, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

PREFACE

Les phénomènes de solubilité ont été, durant ces dernières années, l'objet de travaux fort remarquables. Les belles recherches expérimentales de M. Etard sur la solubilité aqueuse à température élevée ont jeté un jour nouveau sur la question. D'un autre côté, M. Le Chatelier a appliqué avec succès les principes fondamentaux de la Thermodynamique à l'étude des dissolutions.

La cryoscopie occupe aujourd'hui, grâce à M. le Professeur Raoult, une place considérable dans l'histoire des Sciences. Les phénomènes d'osmose ont déjà conduit à des résultats intéressants et ont été le germe de la théorie des ions.

Dans cet aide-mémoire, nous nous proposons de passer en revue les résultats acquis. Nous insisterons par suite beaucoup plus sur la partie

expérimentale, et c'est avec intention que nous avons consigné, chemin faisant, de nombreuses données. Nous avons passé, au contraire, beaucoup plus rapidement sur les hypothèses de Van't Hoff et d'Arrhenius, car malgré les conséquences nombreuses de cette théorie que l'expérience a déjà vérifiées, on ne saurait encore à l'heure actuelle l'admettre sans quelque doute.

CHAPITRE PREMIER

SOLUBILITÉ DES SOLIDES DANS LES LIQUIDES. COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ. COURBES DE SOLUBILITÉ.

Tous les corps solides mis en contact avec des liquides appropriés sont susceptibles de se comporter de deux façons bien différentes. Ou bien les deux corps pourront être conservés indéfiniment sans qu'aucune action ne résulte de ce contact prolongé ; ou bien, après un temps en général très court une partie du solide aura disparu dans le liquide environnant passant ainsi avec la plus grande facilité, de l'état solide à l'état liquide à une température bien inférieure à celle de son point de fusion.

Dans le premier cas, on dit que le solide est *insoluble* dans le liquide considéré, dans le

second, au contraire, la réaction est caractérisée par ce fait qu'à une même température le liquide qui prend alors le nom de solvant, est susceptible de *dissoudre* une quantité déterminée de corps toujours la même.

La quantité maxima d'un corps qui peut se dissoudre, dans un poids donné de solvant, est fonction de la nature de ce corps et de celle du solvant. De plus, elle varie considérablement avec la température. Certains corps ont une *solubilité* plus grande à chaud qu'à froid. D'autres, au contraire, présentent des phénomènes inverses. Si l'on dissout alors à température ordinaire, jusqu'à refus, une telle substance, on constate que la solution se trouble dès qu'on la chauffe en laissant déposer des quantités plus ou moins grandes du corps dissous.

Une solution saturée est une solution qui ne peut plus dissoudre, à la température de l'expérience, aucune autre trace du corps déjà dissous.

Coefficient de solubilité. — Gay-Lussac est le premier qui ait cherché à représenter graphiquement la variation qu'éprouve la solubilité avec la température. Pour résoudre le problème, ce savant portait, en abscisses, les températures et, en ordonnées, les quantités maxima de corps dissous dans 100 parties d'eau, ou ce qui revient

au même le rapport $\frac{p}{\pi}$ du poids du corps dissout p au poids du dissolvant π , multiplié par 100. Ces quantités maxima de sels dissoutes portent le nom de coefficient de solubilité. En désignant par C_1 , ce coefficient de solubilité, on a donc, d'après la définition de Gay-Lussac

$$C_1 = \frac{p}{\pi} \times 100.$$

Soient P , un certain poids de la solution saturée à la température de l'expérience et p , le poids du corps solide dissous, on pourra encore écrire :

$$(1) \quad C_1 = \frac{p}{P-p} \times 100.$$

Plus récemment, M. Etard a montré tout l'avantage qu'on pouvait tirer d'une nouvelle définition du coefficient de solubilité. Suivant ce chimiste, *le coefficient de solubilité peut être regardé comme la quantité du corps solide contenus dans 100 grammes de la solution saturée*. Le coefficient de solubilité est, par suite, donné par la formule

$$(2) \quad C_2 = \frac{p}{P} \times 100.$$

dans laquelle P et p ont les mêmes significations que dans la formule (1).

Quelquefois, mais beaucoup plus rarement, on rapporte les coefficients de solubilité non plus à 100 parties de solvant ou de solution, mais à 100 molécules; les coefficients de solubilité peuvent alors être facilement définis.

A la définition C_1 , de Gay Lussac, correspond la définition C'_1 :

Le coefficient de solubilité ou concentration moléculaire d'un corps dissous à saturation est égal au nombre de molécules du corps solide que peuvent dissoudre 100 molécules du dissolvant.

Si m et M représentent respectivement les poids moléculaires du corps dissous et du dissolvant, on a

$$(3) \quad C'_1 = \frac{\frac{p}{m}}{\frac{P-p}{M}} \times 100 = \frac{P}{p} \times \frac{M}{m} \times 100.$$

A la définition C_2 de M. Etard correspond la définition C'_2 :

Le coefficient de solubilité ou concentration moléculaire d'un corps dissous à saturation est égal au nombre de molécules du corps solide contenus dans 100 molécules de la solution.

Relations entre les divers coefficients de solubilité. — Le coefficient de solubilité d'un corps pour un solvant donné étant connu

dans un des systèmes précédents, il est facile de trouver le coefficient de solubilité correspondant à l'une des autres définitions.

En effet, des relations (1) et (2), nous pouvons tirer la valeur de P. On a :

De la relation (1)

$$P = \frac{p \times 100}{C_1} + p = \frac{p(100 + C_1)}{C_1};$$

de la relation (2)

$$P = \frac{100 p}{C_2};$$

en égalant ces deux valeurs de P, on a finalement

$$\frac{p(100 + C_1)}{C_1} = \frac{100 p}{C_2};$$

d'où l'on déduit immédiatement

$$(I) \quad C_2 = \frac{100 C_1}{100 + C_1}, \quad (II) \quad C_1 = \frac{100 C_2}{100 - C_2}.$$

La relation (3) donne tout de suite la valeur de C'_1 en fonction de C_1 et inversement. On a, en effet,

$$C'_1 = \frac{p}{P - p} \times \frac{M}{m} \times 100,$$

d'où

$$(III) \quad C'_1 = C_1 \times \frac{M}{m}, \quad \text{et} \quad (IV) \quad C_1 = \frac{C'_1}{\frac{M}{m}}.$$

Enfin, entre les coefficients C'_1 et C'_2 , on a la même relation qu'entre C_1 et C_2

$$(V) \quad C'_2 = \frac{100 C'_1}{100 + C'_1}, \quad (VI) \quad C'_1 = \frac{100 C'_2}{100 - C'_2},$$

d'où l'on déduit facilement

$$(VII) \quad C'_2 = \frac{100 C_1 \frac{M}{m}}{100 + C_1 \frac{M}{m}} = \frac{100 C_1}{C_1 + 100 \frac{m}{M}},$$

$$(VIII) \quad C_1 = \frac{100 C'_2}{100 - C'_2} \times \frac{m}{M}.$$

COURBES DE SOLUBILITÉ D'APRÈS GAY-LUSSAC

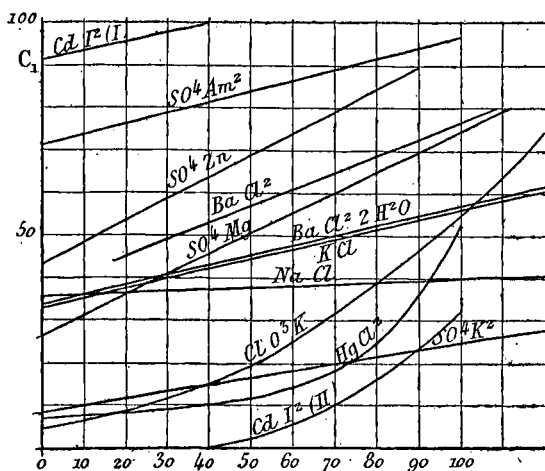
Comme nous l'avons dit, les courbes de solubilité sont construites en portant, en abscisses, les températures et, en ordonnées, les coefficients de solubilité définis par la relation

$$(1) \quad C_1 = \frac{p}{P - p} \times 100.$$

Supposons que nous fassions toute une série de déterminations à température croissante. Comme, en général, la solubilité va en augmentant avec la température, la quantité de sel dissoute sera elle-même de plus en plus grande. Il s'ensuit que, dans l'expression (1),

le numérateur ira en augmentant, tandis que le dénominateur décroîtra d'une façon continue. Pour ces deux raisons, la valeur du coefficient de solubilité tendra à devenir aussi grand que possible lorsque la température s'élève. Les courbes construites en prenant pour ordonnées les coefficients de Gay-Lussac ne sont donc pas des courbes finies. On ne peut graphiquement

Fig. 1



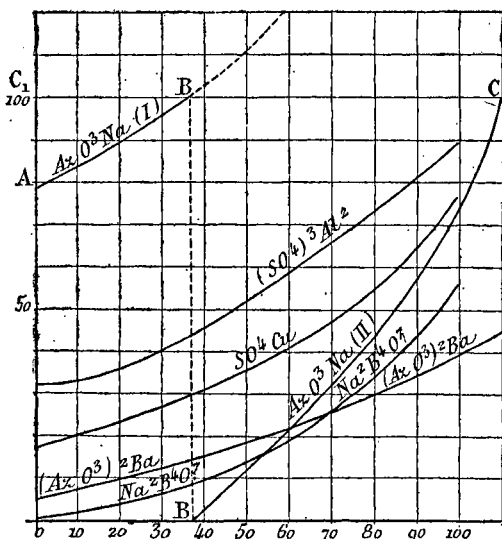
les construire totalement. C'est là un grave inconvénient.

Les courbes qu'on obtient ainsi sont, en général, régulières. Pour certains corps, tels que

le sulfate de zinc anhydre, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, etc., elles se confondent avec des droites (fig. 1). Pour la plupart des composés, elles présentent une convexité tournée le plus généralement vers l'axe des x , chlorate de potasse, sulfate de cuivre anhydre, bichlorure de mercure, etc.

Les courbes représentées par la fig. 1 se rapportent à l'eau comme solvant. Du reste, c'est à

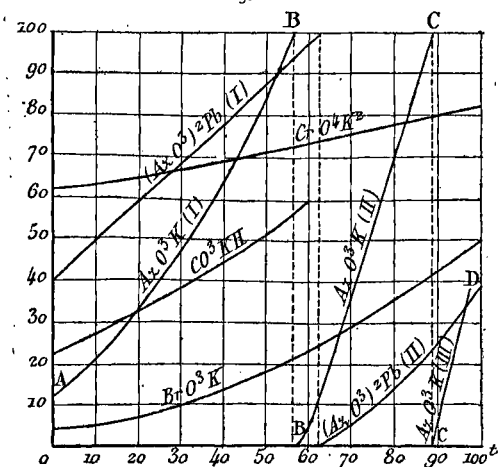
Fig. 2



peu près le seul liquide sur lequel Gay-Lussac

ait expérimenté. La courbe relative à l'azotate de soude (*fig. 2*) nous montre la façon dont on convient de représenter les courbes de solubilité de sels très solubles dans l'eau. A 37° environ, 100 parties d'eau dissolvant 100 parties de sel, au lieu d'allonger le graphique dans le sens des ordonnées, pour les températures supérieures à 37°, on convient de prendre pour ordonnées le coefficient de solubilité diminué de 100. C'est ainsi que, pour la courbe de solubilité du sel consi-

Fig. 3



déré, la portion de courbe AB est prolongée par la portion BC et pour tous les points de cette

portion de courbe, toutes les solubilités doivent, par suite, être augmentées de 100.

En construisant les courbes d'après ce principe, on peut avoir deux, trois, quatre portions de courbe. L'azotate de potasse a sa solubilité représentée, pour des températures comprises entre 0 et 100°, par la série de courbes AB, BC, CD (*fig. 3*). Pour tous les points de la branche AB, la solubilité est comprise entre 0 et 100, pour tous ceux de la branche BC entre 100 et 200. Enfin la solubilité pour des points situés sur CD est comprise entre 200 et 300.

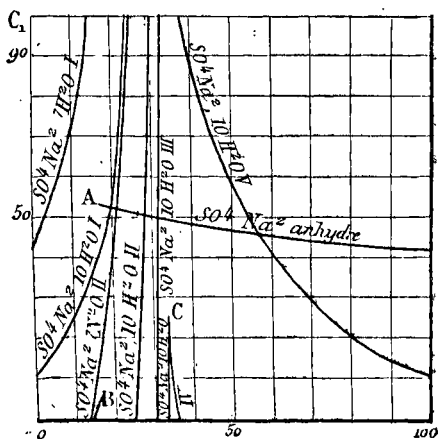
Courbes de solubilité anormales. — Comme la solubilité d'un corps est fonction de sa composition chimique et de celle du dissolvant, on peut dire qu'en général, les courbes de solubilité pour un solvant déterminé sont caractéristique du corps dissous. Un sel anhydre ne doit donc pas se dissoudre comme le ferait, par exemple, le même sel hydraté. C'est ce qu'on observe très nettement avec le chlorure de baryum. La solubilité du sel anhydre est plus grande que celle du sel hydraté, et les courbes qu'on peut obtenir en déterminant la solubilité à différentes températures sont tout à fait distinctes comme on peut le voir sur la *fig. 1*. Il en résulte que si le corps dont on veut déter-

miner la solubilité contracte différentes combinaisons avec le solvant, chaque composé ainsi formé donnera naissance à une courbe de solubilité bien définie. Si plusieurs hydrates sont susceptibles d'exister en même temps dans la solution, la solubilité totale sera la somme des solubilités des divers composés et la courbe que l'on pourrait construire serait tout à fait irrégulière. Le sulfate de soude est l'exemple le plus frappant que l'on puisse citer. L'étude de sa solubilité a été l'objet de nombreux travaux et l'on doit à M. Löwel d'avoir éclairci cette question.

Le sulfate de soude est susceptible d'exister en solution sous trois formes distinctes : 1° à l'état anhydre, SO^4Na^2 ; 2° à l'état d'hydrate à 7 H^2O , $[\text{SO}^4\text{Na}^2, 7 \text{H}^2\text{O}]$; 3° à l'état d'hydrate à 10 H^2O , $[\text{SO}^4\text{Na}^2, 10 \text{H}^2\text{O}]$. En déterminant pour chaque température la proportion de ces trois sels dans une solution saturée soit de sel anhydre, soit d'hydrate à 7 ou à 10 H^2O . M. Löwel a pu déterminer la solubilité propre de chacun de ces composés. Les résultats de ses expériences sont très nets et sont représentés par la *fig. 4*. Ces courbes montrent nettement que le sulfate de soude a une solubilité qui passe ou paraît passer par un maximum aux

trois points marqués A, B, C. Le point A se rapporte au sel anhydre et correspond à une température d'environ 17-18°. Le sel à 7 H₂O semble avoir une solubilité passant par un maximum au point B correspondant à une température de 25°. Enfin le point C (33°) corres-

Fig. 4



pondrait à un maximum de solubilité du sel à 10 H₂O.

Il est à remarquer tout d'abord que, dans ce système de représentation, les points de solubilité maxima, ne doivent pas correspondre à des points anguleux tels que A, B, ou C, mais à des maxima géométriques. Or, en réalité, les

points A, B, C, ne représentent pas de maximum dans les coefficients de solubilité. Le point C, en effet, coïncide avec la température de fusion de l'hydrate $10 \text{ H}_2\text{O}$ et son commencement de décomposition en sel anhydre et eau. Cette décomposition est augmentée par une élévation de température, si bien que, par suite de cette décomposition, la quantité d'hydrate SO^4Na^2 , $10 \text{ H}_2\text{O}$, existant en solution au-delà de 33° est plus petite qu'à basse température. A partir de 33° , la solubilité doit donc aller en diminuant. C'est ce qu'expriment les fragments de courbes de la *fig. 4*.

La forme stable du sulfate de soude au delà de 33° est donc le sulfate anhydre. Au-dessous de cette température, le sel anhydre tend à se transformer en sel hydrate, cependant en opérant avec précaution, on peut arriver à obtenir des solutions de sulfate anhydre au-dessous de 33° . M. Löwel a pu mesurer le coefficient de solubilité de ce sel jusque vers 17 ou 18° . Jusqu'à cette température correspondant au point A de la courbe, le sel anhydre paraît plus soluble à froid qu'à chaud. Au-dessous de cette température, il se transforme en sel hydraté dont la solubilité est plus grande à chaud qu'à froid. Le point A marque donc ici encore non pas un

Métaux ou métalloïdes	Formule des sels	Formules d'interpolation	Sources bibliographiques
Ammonium	AzH ₄ Cl	$91^{\circ} \text{Log } C_1 = 1,4728 +$ $+ 0,5483 \frac{t}{100} - 0,1732 \left(\frac{t}{100} \right)^2$	Nordenskyöld. <i>Pog. An.</i> 136, 309, 1869.
	C ² O ⁴ Am ²	$100^{\circ} C_1 = 6,616 - 0,10155t + 0,003787t^2$	Classen, 1861.
Baryum . . .	BaCl ²	$105^{\circ} C_1 = 30,62 + 0,2711t$	Gay-Lussac. <i>Ann. Ch. Ph.</i> (2), 11, 309, 1819.
	(AzO ^{1,2})Ba	$102^{\circ} \text{Log } C_1 = 0,7207 +$ $+ 1,2495 \frac{t}{100} - 0,4307 \left(\frac{t}{100} \right)^2$	Nordenskyöld (<i>loc. cit.</i>).
Bore.	Bo ² O ³	$100^{\circ} C_1 = 1,94 + 0,06363t +$ $+ 0,0016608t^2 - 0,000001601t^3$	Ditte. <i>C. R.</i> 85, 1069, 1877.
Potassium. . .	KBr	$100^{\circ} C_1 = 54,43 + 5,5128t$	De Coppet. <i>Ann. Ch. Ph.</i> (5), 30, 411, 1883.

Potassium.	KIO ³ K	$1050_0^0 \text{ Log } C_1 = 0,5225 +$ $+ 1,7834 \frac{t}{109} - 0,5555 \left(\frac{t}{100} \right)^2$	Nordenskyöld (<i>loc. cit.</i>).
	KCl	$1000_0^0 C_1 = 28,5 + 0,5128t$	
Potassium.	CrO ⁴ K ²	$1060_0^0 \text{ Log } C_1 = 1,7781 +$ $+ 0,1704 \frac{t}{100} - 0,0445 \left(\frac{t}{100} \right)^2$	''
	KI	$1000_0^0 C_1 = 126,23 + 0,8088t$	De Coppet (<i>loc. cit.</i>),
	AzO ³ K	$1000_0^0 C_1 = 13,3 + 0,574t +$ $+ 0,01717t^2 + 3,6 \left(\frac{t}{100} \right)^3$	Mendéléeff (<i>Chim.</i> , 1891, 83).
Sodium . . .	SO ⁴ K ²	$1000_0^0 C_1 = 8,36 + 0,1741t$	Gay-Lussac (<i>loc. cit.</i>).
	NaBr	$1000_0^0 C_1 = 110,34 + 0,10750t$	De Coppet (<i>loc. cit.</i>).
	NaCl	$1000_0^0 C_1 = 35,7 + 0,024t + 0,0002t^2$	
	AzO ³ Na	$680_0^0 C_1 = 67,5 + 0,87t.$	

maximum réel de solubilité, mais la température à laquelle une décomposition s'opère en solution.

Quant au point B, il est bien évident qu'il doit lui aussi être considéré comme marquant la décomposition du sulfate de soude à $7 \text{ H}_2\text{O}$.

Des anomalies semblables peuvent se présenter avec différents sels; on admet d'une façon inverse que ces courbes de solubilité irrégulière indiquent des transformations chimiques au sein de la solution (déshydratation, polymérisation, etc.).

Formules d'interpolation. — Quelquefois au lieu de représenter graphiquement la variation de solubilité d'un corps avec la température, on préfère déterminer la relation qui existe entre les deux variables. On obtient ainsi des formules qui permettent facilement de calculer la solubilité pour une température quelconque, comme on pourrait le faire avec les courbes. Le calcul de la solubilité au moyen des courbes est plus rapide, le calcul au moyen des formules d'interpolation est beaucoup plus long mais présente une exactitude plus grande.

Le tableau des p. 20 et 21 résume les différentes formules d'interpolation proposées.

Dans ces formules, C_1 désigne le coefficient de

solubilité défini comme l'a fait Gay-Lussac, t désigne la température de l'expérience, θ , l'intervalle de température compris entre la température de l'expérience et la température la plus basse où la formule est applicable.

D'une façon générale, ${}_{t_1}^{t_2}C_1$ indique que la formule est applicable dans tout l'intervalle de température compris entre t_1 et t_2 .

Souvent aussi le nombre des déterminations du coefficient de solubilité à différentes températures n'est pas suffisant pour permettre de représenter la solubilité soit par une courbe, soit par une formule d'interpolation. On en est alors réduit à enregistrer ces données en attendant que d'autres viennent les compléter. Le tableau suivant résume les principales déterminations qui ont été faites (voir p. 24 à 27).

Courbes de solubilité, d'après M. Etard.

— Ces courbes sont construites en prenant, pour abscisses, les températures et, pour ordonnées, les coefficients de solubilité définis par la relation :

$$C_2 = \frac{p}{p} \times 100.$$

Dans ce cas, pour une solubilité infinie, la courbe passe par un point situé sur une parallèle à l'axe des x et menée à une distance égale

Nom du sel		Solubilité aux diverses températures	
<i>Alun de soude</i>	$SO_4^{2-}AlNa + 12H_2O$	13°	15°,5
		46,7	110
	Carbonate ordinaire	15°	65°
		25	66,6
<i>Ammonium</i>	Azotate $AzO_3 \cdot Am$	10°	18°
		185,2	199,2
	Sulfocyanure $CAzSA_m$	0°	20°
		122	162,2
<i>Argent . . .</i>	Sulfate	Temp. ord. : 1,15 ; à 100° : 1,46.	
		20°	60°
	Bromure $BaBr^2$	104	123
			149
<i>Baryum . . .</i>	Bromure $BaBr^2 \cdot 2H_2O$	20°	60°
		133	161
	Chloral $(ClO_3)^2Ba$	0°	20°
		22, 8	37
			100°
			77,5
			126,4

<i>Baryum</i> (suite)	Chloral (ClO ₃) ₂ Ba, H ₂ O	0°	20°	60°	100°	
		24,5	40,2	86,2	145	
<i>Cæsium</i>	Baryte Ba(OH) ₂	10°	20°	40°	60°	80°
		2,22	3,48	7,36	18,76	90,97
	Baryte Ba(OH) ₂ , 8H ₂ O	10°	20°	40°	60°	80°
		4,69	7,43	16,42	48,08	38,75
		à 3°, 2° 10,58				
Azotate AzO ₃ Cs	à 2° 158,7					
Sulfate SO ₄ Cs ₂						
<i>Calcium</i>	Iodure (al ²)	0°	20°	40°	43°	92°
		192	204	228	286	435
		0°	152°			
<i>Chrome</i>	Azotate (AzO ₃) ₂ Ca	0°	152°			
		93,1	351,2			
	Acide chromique Cr ₂ O ₃	à 26° 164°, 7				
		à 20° 120				
		Temp. ord.: 158,7.				
<i>Fer</i>	Sulfate (SO ₄) ₃ Cr ₂ +18H ₂ O	4°, 4	15°, 6	37°, 8	104°, 4	
		33	30,4	58,8	82,6	
<i>Nickel</i>	Chlorure Fe ² Cl ⁶	20°	70°			
		106,3	226,4			
<i>Magnésium</i>	Ferricyanure de K	6°, 5	16°			
		0,153	0,180			
	Sulfate SO ₄ Ni 5H ₂ O					
	Carbonate MgCO ₃ . 3H ₂ O					

Nom du sel		Solubilité aux diverses températures					
		AuCl ⁶ Na	AuCl ⁶ Li	AuCl ⁶ K	AuCl ⁶ Rb	AuCl ⁶ Cs	
Or.	Chloroaurates	à 20° 151,3	à 20° 136,4	à 20° 61,8	à 20° 9,9	à 20° 0,81	
		à 60° 900	à 80° 599,3	à 60° 405	à 100° 79,2	à 100° 37,9	
Platine.	Chloroplatinates	PtCl ⁶ Am ²	PtCl ⁶ Cs ²	PtCl ⁶ K ²	PtCl ⁶ Rb ²	PtCl ⁶ Tl ²	
		à 150° 0,67	à 20° 0,079	à 20° 1,12	à 120° 0,141	à 15° 0,0064	
		à 100° 1,25	à 100° 0,337	à 100° 5,18	à 100° 0,634	à 100° 0,051	
Potassium.	Bisulfate SO ⁴ HK	0°	20°	40°	100°		
		33,9	48,8	62,9	113,6		
Sulfocyanure	Perchlorate ClO ⁴ K	0°	50°	100°			
		0,70	6,45	19,90			
		à 15° 6,25					
		à 0° 177,2	à 20° 217				

<i>Rubidium.</i>	Bromure RbBr	5° 96	16° 104,8		
	Chlorure RbCl	1° 76,38	7° 82,89		
	Chlorale ClO ³ Rb.	4° 17	13°	19°	
		2,8	3,9	5,1	
	Iodure RbI	6° 9	17° 4		
		137,5	152		
	Azotate AzO ³ Rb	0° 20,1	1° 43,5		
	Arséniate AsO ⁴ Na	0° 17,2	21° 140,7		
	<i>Sodium.</i>	Sulfite SO ³ Na	0° 14,1	20° 23,8	40° 49,5
		Carbonate CO ³ N ²	15° 4,2	100° 27,2	
15° 0,353			100° 1,90		
<i>Thallium.</i>	Chlorure ThCl	15° 0,263	100° 1,890		
	Chlorure Tl ² Cl ⁶	à 15°	10,64		
	Azotate AzO ³ Tl	15° 4,74	100° 18,52		
	Sulfate SO ⁴ Tl ²				

à 100 de l'origine. En effet, lorsque la solubilité augmente, la quantité de substance p , contenue dans un poids P de la solution, augmente, et la différence $P - p$ devient de plus en plus petite. Lorsque la solubilité tend vers l'infini, p tend vers P et, par suite, à la limite, on a :

$$C_2 = 100.$$

Il en résulte que les expériences peuvent être portées sur un graphique dans toute leur étendue. De plus, M. Etard regarde le point de fusion du sel comme l'origine de la courbe de solubilité. Il a vérifié sur un grand nombre de sels, et à des températures bien supérieures à celles de l'ébullition de leur solution, que, au voisinage de cette limite, on pouvait prendre, comme courbe de solubilité, le lieu des points de fusion des mélanges de sel et d'eau, ou, d'une façon générale, le lieu des points de fusion des mélanges de sel et de solvant.

Dans ces conditions, les courbes de solubilité sont confondues avec des droites orientées vers le point de fusion du sel. Toutefois, comme nous le verrons dans la suite, toute une série de sels, les sulfates, surtout les sulfates des métaux bivalents, font exception à cette règle.

Lorsqu'un sel est hydraté et qu'on l'abandonne

au contact de l'air à une température appropriée, il est susceptible, dans la plupart des cas, de perdre une certaine quantité de l'eau qu'il renferme, pour donner naissance à d'autres hydrates souvent fort stables. Au sein même de l'eau, de semblables déshydratations peuvent se produire et il en résulte des perturbations qui, dans divers cas, viennent, en dehors du phénomène normal, accentuer ou même donner un caractère curviligne aux représentations usitées.

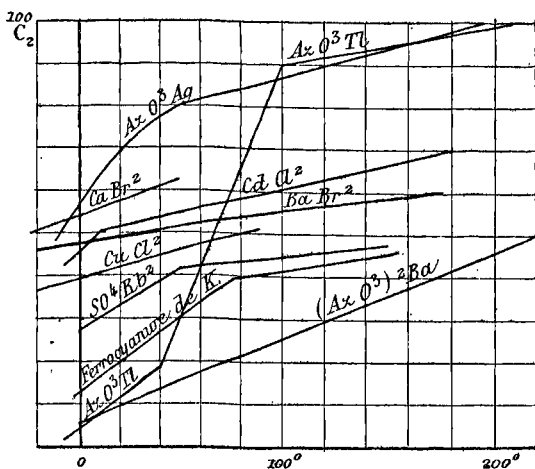
De semblables déshydratations ont lieu, surtout dans les liqueurs chaudes, entre 40 et 100°, intervalle limitant l'étendue des mesures couramment faibles. La représentation par droites permet de démêler plus facilement les perturbations de cette nature, un changement, le plus souvent très net, un point anguleux se produisant alors dans les droites de solubilité. De tels changements de direction peuvent se faire plusieurs fois ; on a alors une ligne brisée formée ordinairement de deux ou trois droites au plus. Plus rarement, on peut observer une portion curviligne servant à raccorder deux segments de droite.

Voici les résultats intéressants auxquels est arrivé M. Etard :

I. *Azotates, chlorates.* — On obtient, en

général, avec les métaux alcalins, plusieurs droites successives présentant assez fréquemment, à basse température, une partie légèrement cur.

Fig. 5

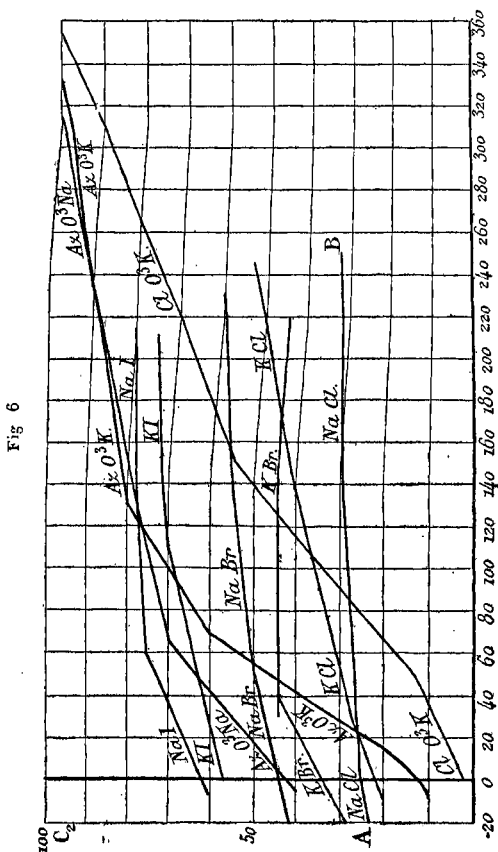


viligne. Exemples : azotate de potasse (fig. 6), azotate d'argent (fig. 5).

Les sels des autres métaux donnent, soit une seule droite $(\text{AzO}^3)_2\text{Ba}$, soit plusieurs droites successives.

II. Chlorures, bromures, iodures, ferrocyanures. — Les courbes de solubilité obtenus sont tout à fait analogues. Elles ne paraissent pas toujours concourir au point de fusion, sans

doute parce que, ce dernier étant très élevé pour

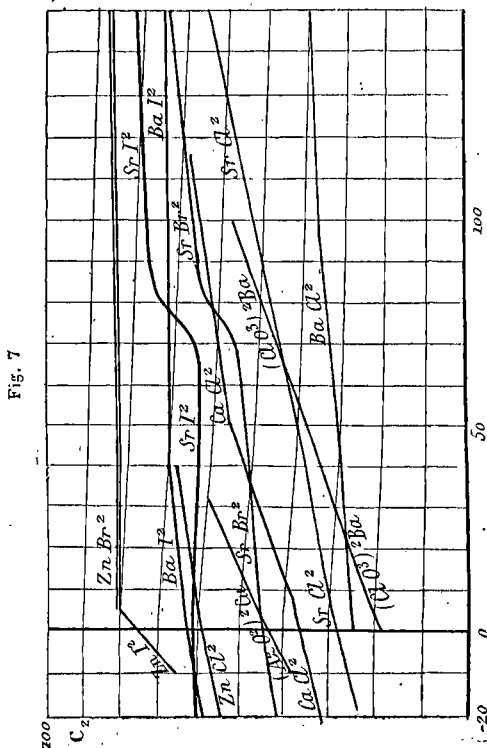


la plupart d'entre eux, on n'arrive même pas à déterminer les premiers points de la droite li-

mite. Avec les sels de strontium, la solution renferme, en même temps, deux hydrates dans un intervalle de température. Si, dans ces conditions, et en présence d'un excès du sel nourrissant la solution, un hydrate particulier se détruit lentement, en même temps qu'un autre se forme vite, la superposition de deux sels pourra donner lieu à une perturbation visible. Mais il peut se faire aussi que les deux phénomènes soient fonctions l'un de l'autre, de telle manière que l'hydrate en voie de formation et celui en voie de destruction se remplace molécule à molécule. Dans ce cas, on devra constater l'existence d'une droite de solubilité non interrompue, alors même que les deux hydrates seraient visibles en même temps dans le liquide. C'est le cas du chlorure de strontium. Quoiqu'il possède une droite de solubilité de 90 à 250°, à 145°, la solution laisse voir simultanément des paillettes à $2 \text{H}_2\text{O}$ et des aiguilles constituées peut-être par un monohydrate, et stables surtout à température plus élevée. Au contraire, avec l'iode et le bromure, on observe deux droites reliées par une portion courbe (*fig. 7*).

Le chlorure de cobalt est aussi très intéressant à étudier par suite des modifications que ses solutions subissent sous l'action de la chaleur.

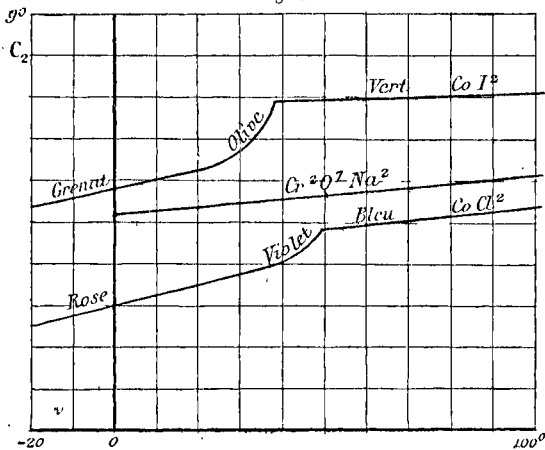
Entre -22° et $+25^{\circ}$, la solution est d'un rose pur et l'on a une droite correspondant



à l'hydrate rose $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. De 25 à 50° , on voit le liquide saturé passer par toutes les teintes

d'un violet de plus en plus bleu. En même temps que les couleurs se superposent, les poids de l'hydrate rose et de l'hydrate bleu qui prend naissance s'ajoutent, on a une courbe de raccord correspondant à un mélange. A partir de 50°,

Fig. 8



la solution est bleue et l'on observe une droite correspondant très probablement à l'hydrate bleu déjà connu : $\text{CoCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Avec l'iodure, on obtient des résultats tout à fait analogues (fig. 8).

III. — *Sulfates, séléniates et chromates.* — Les sulfates présentent la propriété générale d'être moins solubles à chaud qu'à froid. Il

Fig. 9

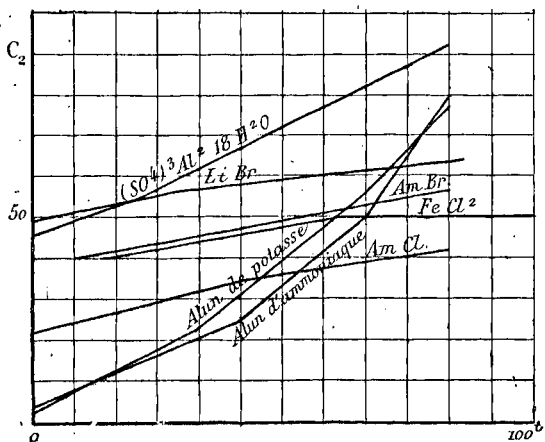
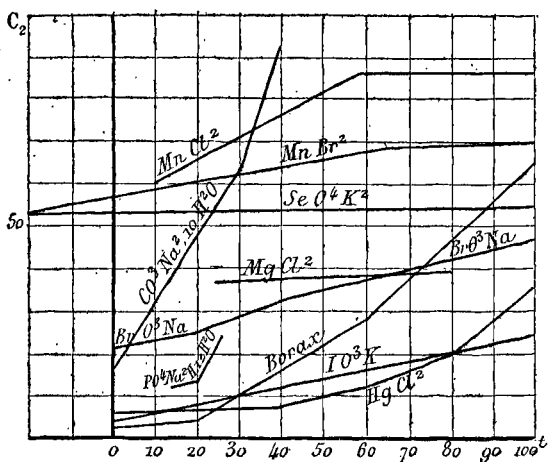
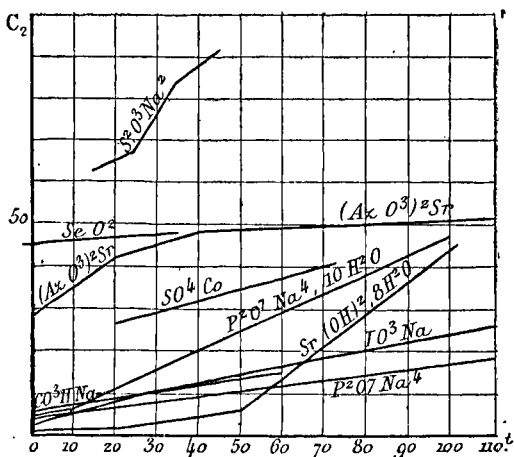


Fig. 10



s'ensuit que la courbe de solubilité ne passe

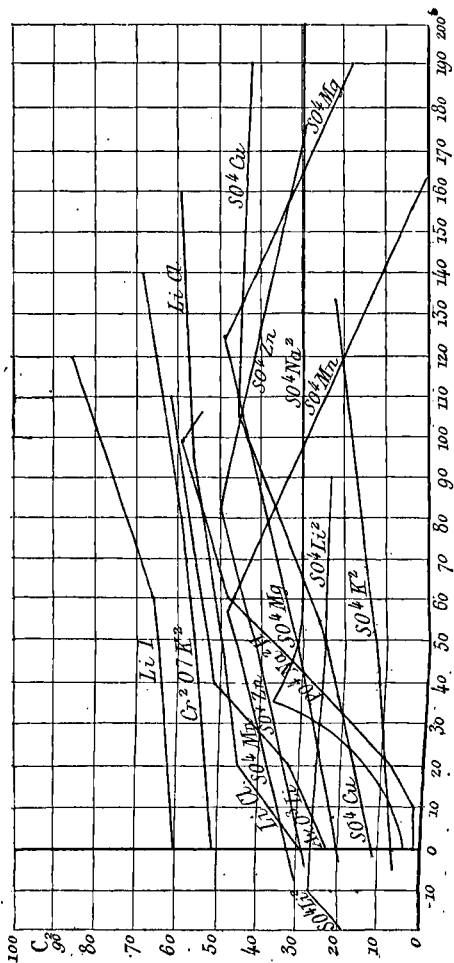
Fig. 11



pas par le point de fusion.

La solubilité du sulfate de soude (*fig. 12*) commence par croître avec la température. On obtient une partie curviligne représentant la solubilité du mélange des divers hydrates existant à cette température, puis, au-dessus de 35° environ, la solubilité décroît pour devenir constante pendant un intervalle très grand de température. Ce n'est qu'en opérant à des températures voisines de 250° qu'on peut constater une diminution de solubilité.

Fig. 12



Composés	Formules d'interpolation
Azotate d'ar- gent.	198 60 $C_2 = 81,5 + 0,1340 0$
	474 0,4 $C_2 = 4,5 + 0,2025 0$
Azotate de ba- ryum	70 20 $C_2 = 24,0 + 0,7100 0$
	125 70 $C_2 = 59,5 + 0,3727 0$
Azotate de po- tassium	338 125 $C_2 = 80,0 + 0,0938 0$
	+ 64 - 5 $C_2 = 39,0 + 0,2825 0$
Azotate de so- dium	313 64 $C_2 = 58,5 + 0,1666 0$
	+ 38 - 20 $C_2 = 28,2 + 0,2700 0$
Bromure de po- tassium	220 38 $C_2 = 43,5$
	+ 51,5 - 52,0 $C_2 = 40,1 + 0,1314 0$
Bromure de so- dium	230 51,5 $C_2 = 49,5 + 0,0690 0$
	Chlorate de ba- ryum
50 0 $C_2 = 2,5 + 0,2060 0$	
Chlorate de po- tassium	150 50 $C_2 = 12,7 + 0,4230 0$
	358 150 $C_2 = 55,0 + 0,2163 0$
Chlorure de ba- ryum	93 0 $C_2 = 25,5 + 0,1074 0$
	215 93 $C_2 = 35,5 + 0,0600 0$

Composés	Formules d'interpolation
<i>Chlorure de calcium</i> . . .	$\begin{matrix} + 6 \\ - 18 \end{matrix} C_2 = 32 + 0,2148 0$
	$\begin{matrix} 170 \\ 50 \end{matrix} C_2 = 54,5 + 0,0255 0$
<i>Chlorure de potassium</i> . . .	$\begin{matrix} + 25 \\ - 11 \end{matrix} C_2 = 19,6 + 0,1919 0$
	$\begin{matrix} 242 \\ 25 \end{matrix} C_2 = 26,5 + 0,1030 0$
<i>Chlorure de sodium</i> . . .	$\begin{matrix} 250 \\ 0 \end{matrix} C_2 = 25,8 + 0,0248 0$
	$\begin{matrix} + 97 \\ - 4 \end{matrix} C_2 = 42,4 + 0,1154 0$
<i>Iodure de cadmium</i> . . .	$\begin{matrix} 255 \\ 97 \end{matrix} C_2 = 55 + 0,1076$
	$\begin{matrix} 68 \\ 0 \end{matrix} C_2 = 35,7 + 0,2160 0$
<i>Iodure de potassium</i> . . .	$\begin{matrix} 111 \\ 0 \end{matrix} C_2 = 57,0 + 0,1090 0$
	$\begin{matrix} 213 \\ 111 \end{matrix} C_2 = 68,5 + 0,0618 0$
<i>Iodure de sodium</i> . . .	$\begin{matrix} + 60 \\ - 5 \end{matrix} C_2 = 59,5 + 0,1933 0$
	$\begin{matrix} 190 \\ 70 \end{matrix} C_2 = 74,0 + 0,0450 0$
<i>Sulfate de cadmium</i> . . .	$\begin{matrix} 200 \\ 68 \end{matrix} C_2 = 50,6 - 0,3681 0$
	$\begin{matrix} 215 \\ 0 \end{matrix} C_2 = 0$
<i>Sulfate de cuivre</i> . . .	$\begin{matrix} + 65 \\ - 2 \end{matrix} C_2 = 13,5 + 0,3784 0$
	$\begin{matrix} 1,5 \\ 55 \end{matrix} C_2 = 26,5 + 0,3700 0$
	$\begin{matrix} 190 \\ 105 \end{matrix} C_2 = 45,0 - 0,0293 0$

Composés	Formules d'interpolation
<i>Sulfate de fer</i> (ferreux) . . .	$\frac{98}{65} C_2 = 38,8$
	$\frac{156}{98} C_2 = 38,8 - 0,6685 \theta$
	$\frac{156}{156} C_2 = 0$
<i>Sulfate de lithium</i> . . .	$-\frac{10,5}{20} C_2 = 18,5 + 0,8421 \theta$
	$-\frac{10}{10,5} C_2 = 26,5 - 0,0274 \theta$
	$-\frac{10,5}{10,5} C_2 = 0$
<i>Sulfate de magnésie</i> . . .	$\frac{123}{0} C_2 = 20,5 + 0,2276 \theta$
	$\frac{190}{123} C_2 = 48,5 - 0,4403 \theta$
	$+\frac{57}{-8} C_2 = 30,0 + 0,2828 \theta$
<i>Sulfate de manganèse</i> . . .	$\frac{150}{57} C_2 = 48,0 - 0,4585 \theta$
	$\frac{161}{161} C_2 = 0$
	$\frac{55}{-2} C_2 = 11,6 + 0,2614 \theta$
<i>Sulfate de potassium</i> . . .	$\frac{163}{0} C_2 = 7,5 + 0,1070 \theta$
	$\frac{49}{0} C_2 = 26,5 + 0,2959 \theta$
	$\frac{170}{49} C_2 = 41,0 + 0,0661 \theta$
<i>Sulfate de zinc</i> .	$-\frac{81}{5} C_2 = 27,6 + 0,2604 \theta$
	$\frac{175}{81} C_2 = 50,0 - 0,2244 \theta$
	$\frac{36}{-3} C_2 = 45,0 + 0,7692 \theta$
<i>Acid. sélénieux.</i>	

Formules d'interpolation. — Si, au lieu de représenter graphiquement la solubilité de sels, on exprime la relation qui relie la température à la quantité de sel dissous, on arrive, en admettant la définition de M. Etard, à une droite ou à une série de droites. Nous donnons, p. 38 à 40, les formules d'interpolation les plus importantes. Les lettres ont la même valeur que celles employées dans le tableau des p. 24 à 27 ; C_2 désignant le coefficient de solubilité défini par la relation :

$$C_2 = \frac{p}{P} \times 100.$$

SOLUBILITÉ DANS DIVERS SOLVANTS

Les travaux de M. Etard ont non seulement porté sur les solutions aqueuses, mais aussi sur la solubilité de corps tout à fait différents dans les solvants les plus variés. Avec l'eau, en général, on ne peut observer qu'une partie de la courbe de fusibilité, car, dans la plupart des cas, à la température de congélation de la solution saline, la solubilité est encore très notable. En opérant, au contraire, avec des solvants ne se solidifiant qu'à température extrêmement basse, on peut suivre le phénomène de la solu-

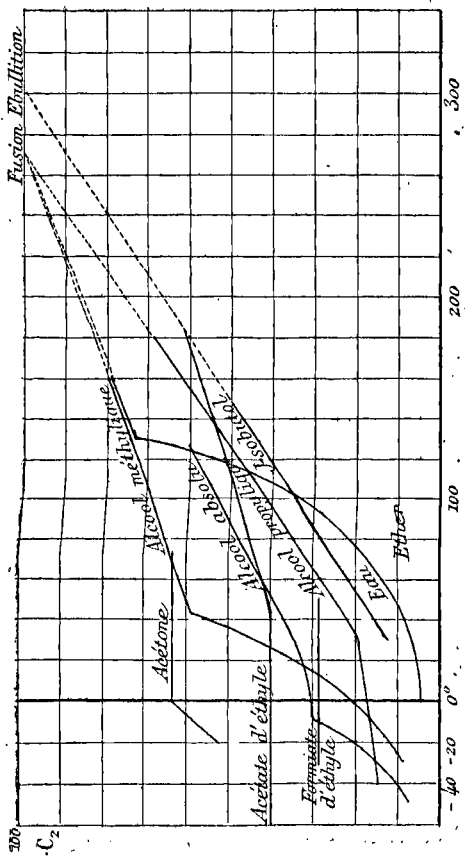
bilité depuis le moment où la quantité de sel dissoute est nulle jusqu'à la température de fusion du corps dissous. .

M. Etard a étudié tout d'abord la solubilité de quelques sels minéraux dans divers solvants organiques. Les courbes obtenues sont analogues à celles observées en opérant avec l'eau. Il est arrivé également à des résultats très intéressants concernant la solubilité du soufre et de quelques composés organiques dans le sulfure de carbone, l'hexane et le chloroforme.

Solubilité du chlorure mercurique dans différents solvants. — Les solvants employés étaient l'alcool méthylique, l'alcool ordinaire, l'alcool propylique normal, l'alcool isopropylique, l'alcool allylique, l'acétone, l'alcool butylique normal, l'alcool isobutylique, l'alcool amylique ordinaire, l'éther, le formiate, l'acétate, le butyrate d'éthyle, les acétates de méthyle et d'amyle, l'acide acétique, l'acide formique, etc.

Le graphique représentant les variations de solubilité sont encore composées de droites, mais avec quelques solvants à basse température, on obtient des segments curvilignes très nets. C'est ce qu'on observe avec les alcools inférieurs. Au fur et à mesure que le poids moléculaire va en s'élevant, la partie curviligne tend à dispa-

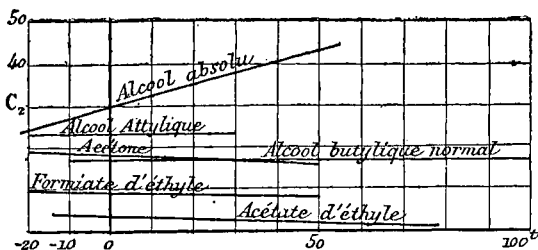
Fig. 13



raître et, à partir d'un certain terme, elle se confond avec une droite. Cela ressort nettement de la *fig. 13*.

Solubilité du chlorure cuivrique dans différents solvants. — Avec le chlorure cuivrique, comme lorsqu'il s'agit de la solution des sels les plus divers dans l'eau, ou de celle du sublimé dans de nombreux liquides, on observe des droites et ce qu'on peut remarquer de plus nouveau, c'est la fréquence de la solu-

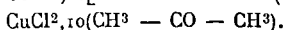
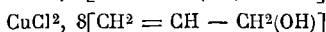
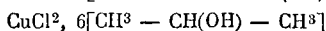
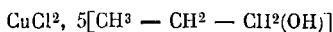
Fig. 14



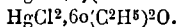
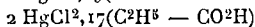
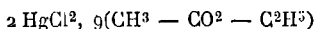
bilité constante qu'on ne peut observer que bien rarement avec l'eau prise comme solvant.

Lorsque la solubilité reste constante pendant un intervalle de température notable, tout se passe comme s'il se formait une combinaison ne pouvant gagner ni en sel, ni en dissolvant. Cet équilibre indépendant de la température possède encore un caractère des combinaisons ; il se fait

selon des rapports moléculaires entiers, la plupart du temps très simples. Aux droites de solubilité constante (*fig.* 14), correspondent les relations moléculaires suivantes :



On aurait de même avec le chlorure mercurique (*fig.* 13) :



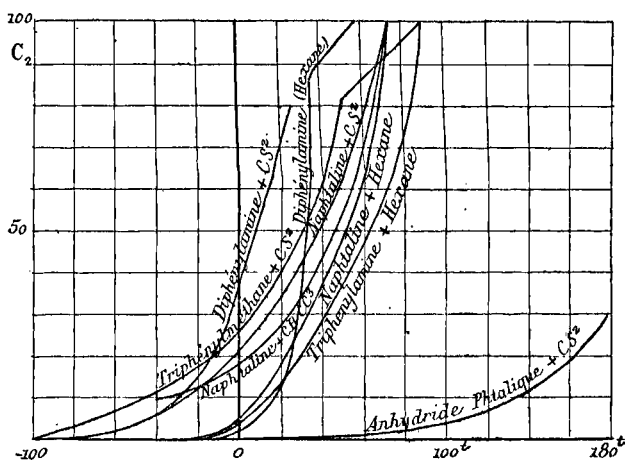
Solubilités de quelques corps dans le sulfure de carbone, le chloroforme et l'hexane.

— Pour étudier le phénomène de la dissolution à très basse température, M. Etard a fait choix, comme nous l'avons dit, du sulfure de carbone, du chloroforme et de l'hexane comme solvants. Ces corps se congèlent respectivement à — 115, — 68 et — 100°.

De même qu'à haute température, à basse température, une courbe de solubilité semble pouvoir être considérée comme le lieu des points de fusion des mélanges de solide et de solvant. Le point de fusion du corps dissous est l'origine

supérieure de la courbe de solubilité; l'autre limite sera le point de fusion du dissolvant, si aucune action secondaire ne survient. Les expériences de solubilité avec l'hexane comme solvant semblent vérifier ces données théo-

Fig. 15

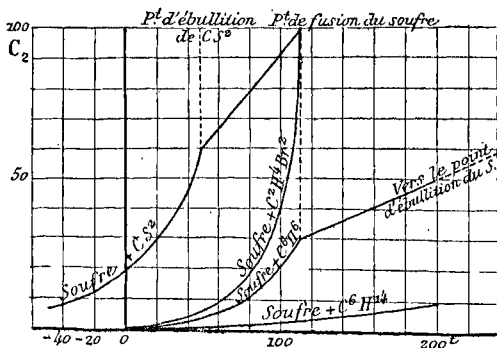


riques. La *fig. 15* montre les courbes obtenues avec la diphenylamine, le triphénylméthane et la naphthaline. La solubilité tend vers 0 pour la température de fusion de l'hexane — 100°. Celle-ci va en croissant quand la température s'élève, mais le graphique ne correspond plus à des droites, mais à des courbes régulières

passant par le point de fusion, ou à des courbes présentant un point singulier à partir duquel la solubilité est représentée par une droite (1). Le point singulier de la courbe du triphénylméthane (dans CS_2) correspond à la température d'ébullition du sulfure de carbone.

Les courbes de solubilité du soufre dans le sulfure de carbone et divers autres solvants, sont aussi fort intéressantes (fig. 16). Pour une tempé-

Fig. 16



rature de 115° , point de solidification du sulfure de carbone, la solubilité tend vers 0. On observe,

(1) Nous faisons abstraction ici de l'abaissement du point de congélation, d'après la loi de Raoult. En réalité, la courbe devrait présenter une allure irrégulière au voisinage du point de fusion du solvant.

comme précédemment, un point anguleux à la température de $+ 46^{\circ}$ et la droite qui part de ce point passe par le point de fusion du soufre. La courbe de solubilité dans la benzine montre également une solubilité irrégulière. Le point anguleux correspondant est situé à une température de 113° . Contrairement à ce qu'on a observé pour la plupart des sels, la solubilité n'est pas, à cette température de 100 %, elle est d'environ 30 %, et elle continue de croître très régulièrement jusque vers 155° . La droite qui représente le phénomène passe alors, lorsqu'on la prolonge, par le point d'ébullition du soufre, 444° , pour une solubilité de 100 %. Malheureusement, si l'on cherche à vérifier expérimentalement ces faits, on constate que, peu au-dessus de 155° , vers 156° , la solubilité du soufre présente une anomalie tout à fait inattendue. A cette température, il se dissout en toute proportion dans la benzine. Quant à la solubilité du soufre dans l'hexane, elle croît très régulièrement avec la température, mais la droite représentant le phénomène ne coupe l'axe 100 de solubilité, ni au point de fusion, ni au point d'ébullition.

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS
DE SOLUBILITÉ

Lorsqu'on opère en vase ouvert, la détermination du coefficient de solubilité est d'une extrême simplicité. La solution étant saturée à une température déterminée, on en prélève à la même température un poids P, et l'on détermine le poids p du corps dissous. Dans ces conditions, on a immédiatement :

$$C_1 = \frac{p}{P - p} \times 100 \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{p}{P} \times 100.$$

Lorsque le solvant est volatil, comme l'eau, par exemple, la détermination de p se fait très rapidement en évaporant la solution à température convenable jusqu'à poids constant.

Lorsque la détermination du coefficient de solubilité doit se faire à des températures très élevées où le solvant n'est plus volatil, et est constitué par un sel fondu, par exemple, on est obligé de prélever un poids connu du mélange liquide, et de le soumettre à une analyse ordinaire. La composition étant connue, on en déduit le coefficient de solubilité. Soit, par exemple, à déterminer le coefficient de solubilité du chlorure de sodium dans le carbonate

de soude; on prélève un poids P du mélange saturé de NaCl . Une analyse donne tout de suite le poids p de sel contenu dans le mélange. On aura donc comme précédemment :

$$C_1 = \frac{p}{P-p} \times 100, \quad C_2 = \frac{p}{P} \times 100.$$

Lorsqu'on opère en tube scellé, comme l'a fait M. Etard, le coefficient de solubilité est beaucoup plus difficile à déterminer. C'est toujours là une opération délicate, souvent dangereuse. Voici comment on doit procéder, d'après les indications de ce savant :

Pour des températures comprises entre 100 et 250°, on opère dans des tubes de Faraday étranglés en leur milieu. Dans un tube en verre vert épais fermé par un bout, on introduit, jusqu'au tiers de la hauteur, le sel à dissoudre convenablement granulé, puis, pour remplir les interstices, on ajoute une quantité d'eau plus ou moins grande, selon que le sel est anhydre ou déjà hydraté. Lorsque l'hydratation est très considérable, c'est du sel anhydre que l'on doit ajouter à l'hydrate pour fournir à la solubilité à chaud (1).

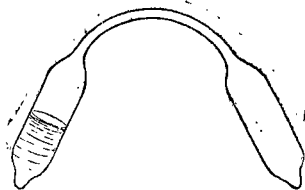
(1) *Ann. de Chimie et Phys.*, 7^e série, t. II, p. 503.

Le mélange fait, on étire le tube aussi près du sel que possible, de manière à réduire le diamètre de moitié au moins ; il faut, en même temps, courber, puis laisser refroidir. L'étranglement jouera le rôle de tamis pour le sel en grains.

Après refroidissement, le tube chargé peut se manier sans amener d'eau sur la partie étirée ; il est alors aisé de le sceller en donnant aux deux branches des capacités égales (fig. 17). Ces

tubes à solubilité sont chauffés au bain d'huile ou dans le mélange, à molécules égales, des nitrates de potassium et de so-

Fig. 17



dium. Comme vase, il faut se garder de prendre des marmites rondes en fonte ; elles exigent une trop grande quantité de liquide pouvant, lorsqu'il est chaud, être projeté en tous sens. Le meilleur bain est constitué par une boîte prismatique plate, ayant l'aspect d'un volume in-4° et construite en tôle rivée.

Les tubes courbés, attachés à un fil de cuivre sont, pendant leur chauffe, accrochés au rebord

de la boîte à huile, aux trois quarts pleine. De temps en temps, on les sort un instant pour donner un mouvement de va-et-vient à la branche contenant le mélange. Dans ce cas, il faut avoir une pince en bois chaude, être ganté de forts gants en peau de mouton, porter des conserves et, en outre, se placer derrière un vitrage mobile ne laissant passer que le bras. Vers 200-250°, les accidents ne sont pas rares quand le travail des tubes n'a pas été parfaitement soigné. Lorsqu'ils arrivent, toute l'huile bouillante peut être projetée, mais en raison de la forme de la boîte de chauffe incomplètement remplie et dont les parois servent de guide, le jet est dirigé en l'air ou vers le mur, par une petite inclinaison.

Pour prélever la prise d'essai, après avoir agité les tubes deux ou trois fois à chaud, on les sort du bain, on décante prestement dans la branche vide, le liquide limpide mouillant les cristaux, puis on laisse refroidir à l'air. Lorsque la température est descendue au-dessous de 100°, on rompt l'étranglement d'un trait de lime et on procède à l'analyse de l'essai.

Au delà de 250°, le procédé précédent devient trop dangereux et l'on peut substituer à la mesure directe des solubilités, l'observation des

points de fusion de mélange exactement dosés, comme nous l'avons dit précédemment.

Dans un tube à gaz ordinaire, de la grosseur d'un crayon, et, par conséquent, d'une grande résistance, on pèse très exactement un certain poids de sel à essayer et un certain poids d'eau. Il faut s'arranger de façon que, dans ces tubes le sel soit à l'eau dans les rapports $\frac{80}{20}$, $\frac{85}{15}$, $\frac{90}{10}$, etc. Il n'y a plus qu'à observer la température à laquelle disparaissent les derniers grains de sel flottant dans la liqueur qui, à ce moment, vient d'être saturée.

En chauffant au bain de nitrate, on peut prendre les points de solubilité jusque vers 325°.

CHAPITRE II

SOLUBILITÉ DANS LE CAS DES MÉLANGES

Dans le chapitre précédent, nous ne nous sommes occupés du problème de la solubilité que dans un cas extrêmement simple, celui d'un seul corps solide mis en présence d'un seul solvant. Comme nous l'avons vu, au point de vue pratique tout au moins, la question a été pleinement résolue. Il n'en est plus ainsi lorsqu'on opère non plus sur un seul liquide et sur un seul solide, mais sur un mélange soit de corps à dissoudre, soit de dissolvants. Le problème ici est des plus compliqués et nécessitera vraisemblablement encore de nombreux travaux avant d'être complètement élucidés.

Nous étudierons successivement le cas où l'on cherche à dissoudre un mélange de sel à l'aide d'un seul solvant et celui où l'on sature de sel un mélange de plusieurs liquides.

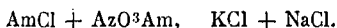
Solubilité d'un mélange de sels dans un seul solvant. — Lorsqu'on traite un mélange de sels en excès par un solvant susceptible de les dissoudre séparément, on constate que la solution une fois arrivée à saturation ne contient pas les différents sels dans le rapport voulu par les coefficients de solubilité. En d'autres termes, les lois générales énoncées précédemment ne s'appliquent pas au cas des mélanges.

On peut, du reste, s'en rendre facilement compte en saturant d'abord le solvant avec l'un des sels à dissoudre, et effectuant ensuite la dissolution des autres. D'après C. de Hauer, si on sature de sulfate de potasse une certaine quantité d'eau et qu'on ajoute à cette solution saturée un autre sel de potasse beaucoup plus soluble et isomorphe avec lui, le chromate par exemple, le chromate entre en solution tandis que le sulfate de potasse se dépose.

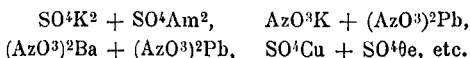
Cependant ce cas est relativement simple, puisqu'on opère sur des sels de la même base et que, par suite, aucune double décomposition ne peut se produire.

En chauffant avec de l'eau un grand excès de chlorure et d'iode de potassium, on obtiendra une dissolution qui, par refroidissement, laissera déposer un mélange de chlorure et d'iode.

Cette solution se comporte de tout point comme une dissolution saturée, car elle refuse de dissoudre la moindre trace de l'un quelconque des deux sels. Il en est encore de même lorsqu'au mélange $KCl + KI$, on substitue les mélanges



Au contraire, les mélanges



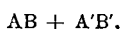
se comportent tout différemment. Si, à la dissolution préparée comme avec le mélange $KCl + KI$, nous ajoutons un quelconque des deux sels déjà dissous, une nouvelle quantité de ce sel se dissoudra tandis que l'autre se déposera et le phénomène sera tout-à-fait comparable à celui signalé par C. de Hauer.

Dans de telles circonstances, il est bien évident que la notion de saturation et celle du coefficient de solubilité qui en découle immédiatement, ne nous apparaît que d'une façon bien vague et difficile à préciser. Dans certains cas, il peut se faire que la solubilité des deux sels soit accrue (1)

(1) Il semble que cet accroissement de solubilité soit due à des combinaisons doubles. On l'observe du reste peu fréquemment et on peut dire que c'est là une anomalie.

tandis que, dans certains autres, cette solubilité est notablement diminuée. Enfin avec un grand nombre de mélanges, on observe que la solubilité d'un des deux sels augmente tandis que celle de l'autre diminue.

Le problème se complique bien d'avantage lorsqu'on expérimente non plus sur un mélange de deux sels de même base ou de même acide, mais sur deux sels quelconques. L'acide de l'un des deux sels peut réagir sur la base du second et des doubles décompositions se produire. Si nous sommes partis du mélange



après la dissolution, nous pourrions avoir en présence



C'est ainsi que lorsqu'on dissout du sel ammoniac dans une solution saturée d'azotate de potasse la liqueur renferme le mélange



La solution alors n'est plus saturée d'azotate de potasse et pourra en dissoudre une nouvelle quantité.

L'équilibre qui s'établit alors entre ces divers sels dépend d'un grand nombre de facteurs,

quantité de solvant, proportions relatives des deux sels primitifs, etc. Aussi, dans le plus grand nombre de cas, en intervertissant l'ordre des opérations arrive-t-on à des liqueurs de composition variable. L'exemple suivant nous en fournit une preuve très nette :

1° On sature, à 18°, 100 grammes d'eau de sel ammoniac et on agite la solution avec un excès d'azotate de potassium. Lorsque l'équilibre est atteint la liqueur renferme

Sel ammoniac	37 ^{gr} ,98
Azotate de potasse	37 ^{gr} ,68

2° On sature, à 18°, 100 grammes d'eau d'azotate de potasse et on agite la solution avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsque la dissolution est achevée la liqueur contient :

Sel ammoniac	44 ^{gr} ,33
Azotate de potassium	36 ^{gr} ,56

3° On sature, à 18°, 100 grammes d'eau avec un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'azotate de potasse. La solution une fois saturée contient :

Sel ammoniac	39 ^{gr} ,84
Azotate de potasse	38 ^{gr} ,62

M. Etard a étudié l'influence de la tempéra-

ture sur la solubilité d'un mélange de plusieurs sels dans un même solvant.

Un certain volume de solvant était abandonné au contact d'un excès des deux sels. La solution saturée était alors analysée, et l'on en déduisait la composition du mélange.

Dans ce cas, on peut énoncer la loi suivante qui paraît tout-à-fait générale :

La solubilité d'un mélange binaire dans un solvant à diverses températures est telle que la courbe de solubilité construite en prenant, pour abscisses, les températures et, pour ordonnées, la somme des sels dissous, est représentée soit par une droite soit par une série de droites.

Dans le cas où la solubilité est représentée par plusieurs droites, les points de rencontre de ces droites paraissent correspondre à des changements de direction de la droite de la solubilité de l'un des sels. Pour certains mélanges, on observe aussi des parties courbes.

Voici quelques exemples :

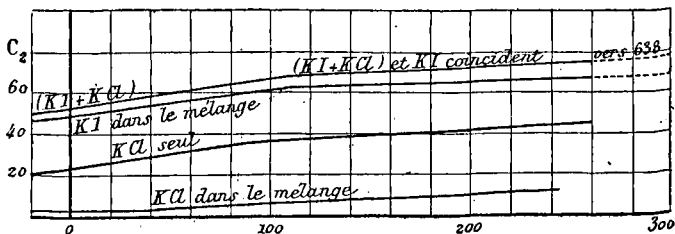
Couples (KBr + KI), (KCl + KI), (KCl + KBr).

— La ligne de solubilité se rapportant à la somme des sels coupe l'axe 100 des solubilités en un point qui correspond au point de fusion du sel le plus soluble du mélange. De plus, pour cette limite, le rapport qui existerait entre

les poids de bromure et d'iodure, de chlorure et d'iodure ou de chlorure et de bromure conduit à des rapports atomiques simples.

C'est ainsi qu'à 638°, point de fusion de l'iodure de potassium, on aurait pour le mélange la composition : 7 KBr, 10 KI et 5 KCl, 9 KI. Pour le dernier couple à la température de fusion du

Fig. 18



bromure de potassium à 703°, le mélange obtenu correspond à la formule $KCl, 2 KBr$ (fig. 18-19).

Pour les couples renfermant de l'iodure de potassium, la solubilité totale est la même que celle de l'iodure de potassium pur. Dans tous les cas, la solubilité de chacun des sels dans le mélange est représenté par une droite.

Un fait intéressant à noter, c'est que les trois sels KCl, KBr, KI ne peuvent exister tous les trois à la fois dans une solution saturée; le chlorure de potassium n'y existe pas en quantité

Fig. 19

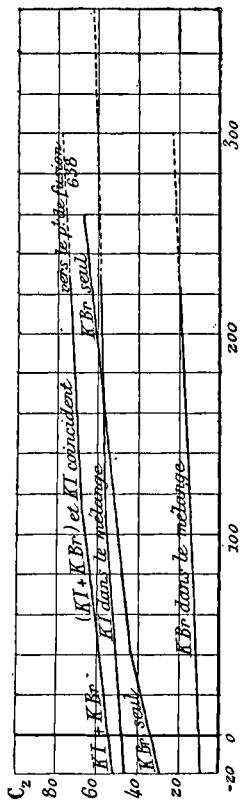
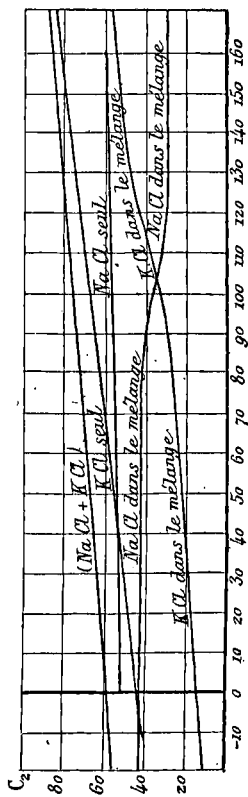


Fig. 20

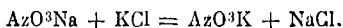


notable, il se comporte exactement comme s'il était insoluble dans une solution saturée de $\text{KBr} + \text{KI}$.

Couple ($\text{KCl} + \text{NaCl}$). — Ce couple conduit à un résultat curieux. La solubilité du sel marin reste constante jusqu'au voisinage de 70° ; puis elle décroît régulièrement jusque vers 130° et reste constante pour des températures plus élevées. De même, on obtient pour le chlorure de potassium deux droites sensiblement parallèles et reliées par une portion courbe (*fig. 20*).

La courbe de solubilité de la somme des sels dissous est une droite orientée vers le point de fusion du chlorure de potassium. Pour cette température un mélange saturé comprendrait les deux chlorures dans le rapport $\text{NaCl}, 4\text{KCl}$.

Couple ($\text{AzO}^3\text{K} + \text{NaCl}$). — Ce couple est très intéressant à étudier, car il représente le second membre de l'équation

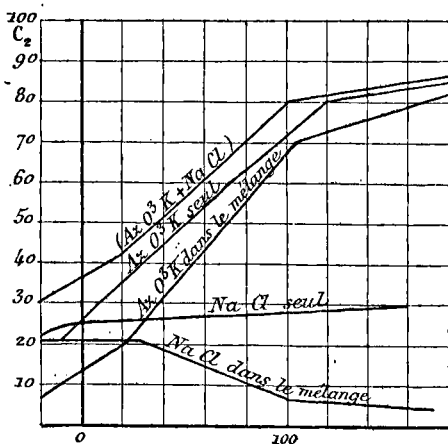


Cette équation, comme on le sait, est celle qui exprime la préparation du salpêtre par la méthode dite de conversion. Dans cette méthode, il peut exister, pendant un certain temps, quatre sels, mais la solution étant arrivée à saturation, le mélange se simplifie et l'on se trouve certai-

nement en présence de $\text{AzO}^3\text{K} + \text{NaCl}$ comme valeur prépondérante.

La séparation du sel marin se fait très facilement, non pas seulement comme on l'admet généralement parce que la solubilité de l'azotate de potasse augmente avec la température, mais

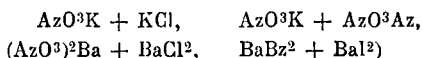
Fig. 21



aussi parce que, dans le mélange, la solubilité du chlorure de sodium diminue quand la température s'élève (*fig. 21*) jusqu'à une valeur minima.

La plupart des autres couples étudiés par M. Etard peuvent se ramener à l'un des cas

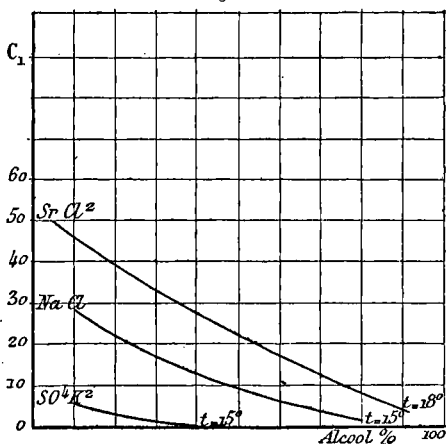
précédents, Citons parmi les couples étudiés (1)



Solubilité d'un sel dans un mélange de solvants. — Les solvants employés peuvent eux-mêmes former un liquide homogène ou se séparer en plusieurs couches non miscibles.

Le premier cas est le plus simple, un mélange de solvants miscibles en toute proportion se

Fig. 22

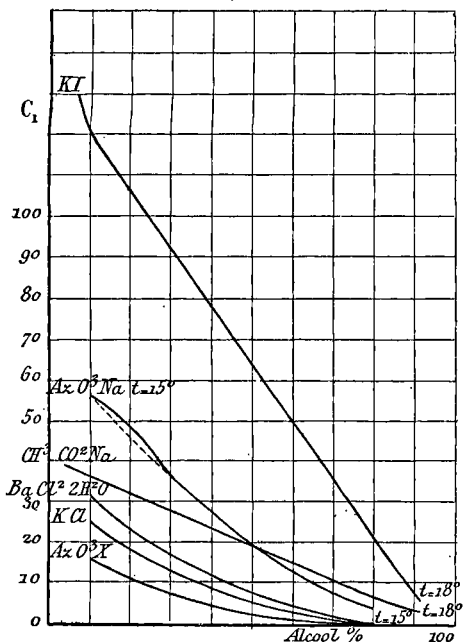


comporte exactement comme un solvant simple. Dans ce cas, comme avec l'eau, on peut définir

(1) ETARD. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 7, t. III, p. 275.

aisément le coefficient de solubilité et celui-ci peut croître ou diminuer avec la température.

Fig. 23



Mais ici la solubilité est fonction de la composition du liquide. Dans le plus grand nombre de cas, un corps possédant des coefficients de solubilité C_A et C_B dans deux solvants déterminés aura un coefficient de solubilité

intermédiaire C pour un mélange de ces deux solvants. Cependant on connaît de nombreuses exceptions à cette règle. Tel est le cas de la

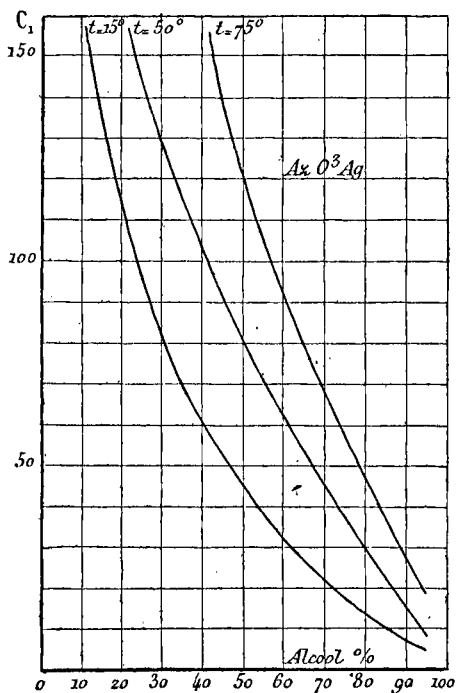
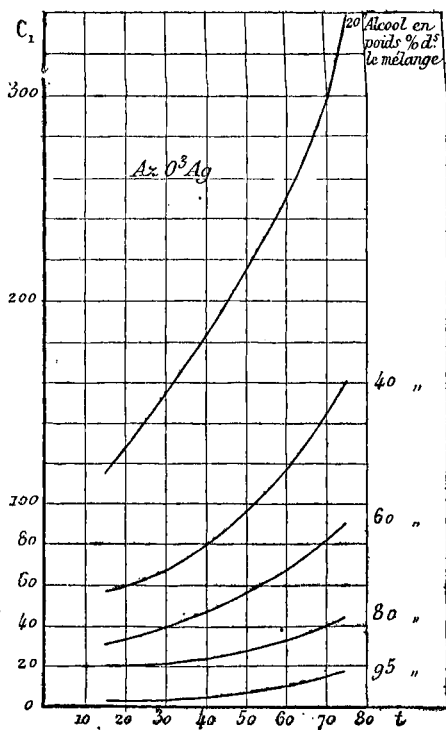


Fig. 24. — Alcool p. 0/0 en volume dans le mélange.

cinchonine, par exemple. L'alcool dissout environ 0,77 de son poids de cet alcaloïde et le

chloroforme 0,28. Or un mélange à 20 parties

Fig. 25



d'alcool et à 80 parties de chloroforme en dissout 5,88 %.

Souvent, dans la séparation des sels, on a avantage à effectuer des cristallisations fraction-

nées, non pas dans un solvant unique, mais dans un mélange de solvants appropriés. Les plus employés sont les mélanges d'eau et d'alcool, d'éther et d'alcool, d'alcool et de chloroforme, de benzine et d'alcool. Malheureusement les données concernant la solubilité dans de tels mélanges sont encore fort restreintes. Les mélanges d'eau

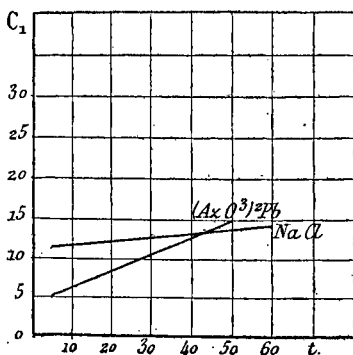


Fig. 26. — I. $(AzO_3)_2Pb$ dans $\left\{ \begin{array}{l} \text{Alcool à } 55 \text{ parties en poids.} \\ \text{Eau. . . } 55 \end{array} \right.$
 II. $NaCl$ dans $\left\{ \begin{array}{l} \text{Alcool à } 54 \\ \text{Eau. . . } 66 \end{array} \right.$

et d'alcool ont seuls été étudiés à ce point de vue.

Pour construire les courbes de solubilité, nous pouvons supposer que nous laissons constant, soit la température, soit la composition du solvant. Dans les deux cas, nous portons en ordonnées les coefficients de solubilité et en

Fig. 27

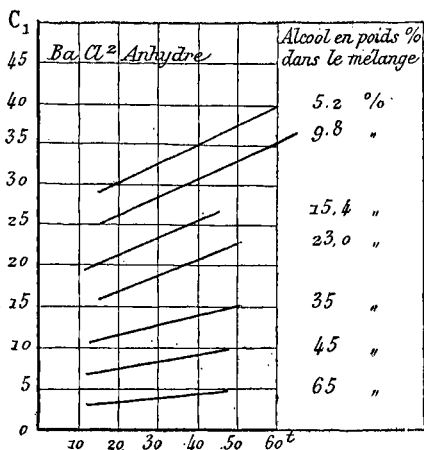
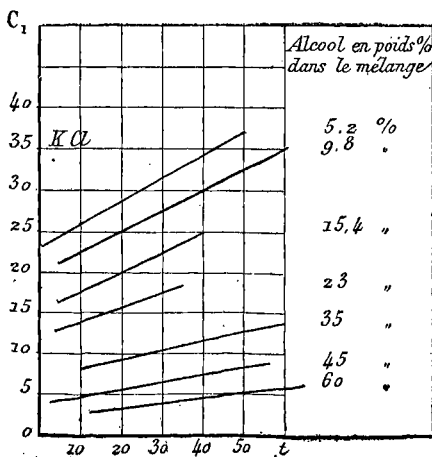


Fig. 28



Métaux	Sels	Teneur du solvant en alcool p. 100		Solubilité aux diverses températures				
		en poids	en volume					
<i>Ammonium.</i>	Chlorure AmCl	45°	33°	4° 11, 2	8° 12, 6	27°, 2 19, 4	38° 23, 6	56° 30, 1
		66, 8	"	à 25°	43, 7			
	Azotate AzO ³ Am	85, 7	90°	à 80°	90, 9			
		6, 8	"	à 9°	57, 8			
	Sulfate SO ⁴ Am ²	16, 2	"	"	37, 6			
		49, 2	"	à 15°	5			
		58, 8	"	"	1, 74			
		71, 8	"	"	0, 35			
	<i>Cæsium</i> . . .	Carbonate	99, 5	"	à 19°	11, 1	à 80°;	20, 1

<i>Cuivre</i> . . .	Sulfate SO^4Cu . $5H^2O$	10°	#	à 15°	15,3		
		20			—	3,2	
<i>Fer</i> . . .	Sulfate SO^4Fe . $7H^2O$	30	#	à temp. ordinaire :	0,25		
		40			0,3		
<i>Mercure</i> . . .	Chlorure $HgCl^2$ Acétate CH^3 . CO^2K	91	#	à temp. ordinaire :	33,8		
		99			33,3	à 80°	50
<i>Potassium</i>	Chlorate ClO^3K	5, 2	#	à 21°	6,3	à 50°	16,2
		15, 4		à 38°	7,9	à 65°	19,0
		45		à 40°	3,4	à 67°	7,6
	Azotate AzO^3K	65	#	à 31°	1,28	à 58°	3,10
		5, 2		à 21°	25,0	à 62°	95,7
		15, 4		à 20°	16,35	à 62°	76,36
Sulfate SO^4K^2	35	#	à 25°	9,0	à 65°	36,2	
	65		à 33°	3,62	à 57°	6,97	
	45		à 8°	0,21	à 60°	0,92	
<i>Manganèse</i> . . .	Sulfate SO^4Mn . $7H^2O$	10	#	à 15°	1c5,8		
		20		—	2,04		
<i>Magnésium</i> . . .	Sulfate SO^4Mg . $7H^2O$	30	#	—	0,66		
		10		—	64,7		
		20	#	—	27,1		

Métaux	Sels	Teneur du solvant en alcool p. 100		Solubilité aux diverses températures
		en poids	en volume	
<i>Magnésium.</i>	Sulfate $SO^4Mg_7H^2O$	30°	"	à 15° 1,65
	Acétate CH^3CO^2Na	99	"	— 33,5 à 80° 50
<i>Sodium.</i>	Chlorure NaCl	75	"	— 0,500 à 38° 0,74 à 71°,5 1,04
		95,5	"	— 0,175 à 77° 0,172
	Sulfate SO^4Na^2	10	"	— 16,8
<i>Strontium.</i>	Azotate $(AzO^3)_2S^2$	20	"	— 5,9
		40	"	— 1,3
<i>Uran.</i>	Nitrate d'uranyle	99	"	à température ordinaire : 0,012
	$NO^2(AzO^3)_2, 6H^2O$	99	"	à température ordinaire : 333,3
<i>Zinc.</i>	Sulfate $SO^4Zn_7H^2O$	10	"	à 15° 104,3
		20	"	— 64,0
		30	"	— 3,6

abscisses, la teneur pour cent en alcool ou les températures.

Les *fig.* 22 à 28 représentent la solubilité de quelques sels dans de tels mélanges. Le tableau des p. 70, 71 et 72 complètera les principales données sur ce sujet.

Lorsque les solvants ne sont pas miscibles, le phénomène est différent ⁽¹⁾. Chaque solvant dissout une certaine quantité de matière, mais lorsque l'équilibre est atteint les quantités dissoutes par chaque solvant ne se trouvent pas dans le rapport de leur solubilité. A ce moment, un même volume de chaque solvant contient des quantités de corps dissoutes dans un rapport déterminé qui est désigné sous le nom de *coefficient de partage*.

Ce coefficient de partage varie non seulement avec le volume des deux liquides en présence, mais encore avec la quantité de corps dissous. Il est aussi, bien entendu, fonction de la température. Ce coefficient de partage paraît tendre vers une limite pour les dissolutions très étendues, et vers une autre limite pour les liqueurs très concentrées voisines de la saturation.

(1) Nous faisons abstraction ici de la solubilité des solvants l'un dans l'autre.

Il est regrettable qu'on n'ait, sur ce sujet, que des données fort incomplètes, car, dans la pratique, le chimiste a très souvent l'occasion de résoudre un problème s'y rattachant immédiatement, nous voulons parler de la question de l'extraction d'un corps solide en solution à l'aide d'un solvant non miscible avec le premier.

Si, à une dissolution aqueuse, le chlorure d'or, par exemple, nous ajoutons une certaine quantité d'éther, la solution primitive abandonnera la majeure partie du sel dissous à ce second solvant et le partage se fera, selon les conditions de l'expérience, dans le rapport du coefficient de partage. Si la solution primitive renferme non plus un seul sel, mais un mélange de plusieurs substances, le phénomène sera tout à fait analogue, et, en solution étendue tout au moins, on peut dire que le partage pour chaque corps se fera comme s'il était seul.

Dans tous les cas, on a avantage à procéder à l'extraction avec un nouveau liquide dans lequel la solubilité du corps à extraire est la plus grande possible.

CHAPITRE III

SURSATURATION

La sursaturation est le phénomène extrêmement curieux qui fait qu'un liquide peut contenir, à une température déterminée, plus de sel qu'il n'en saurait dissoudre à cette même température.

Tout ce qu'on sait de bien certain sur les solutions *sursaturées*, c'est que celles-ci se trouvent dans un état d'équilibre instable.

Un très grand nombre de corps peuvent donner naissance à de telles solutions. Les solutions de sulfate de soude, d'hyposulfite de soude, sont aujourd'hui des exemples classiques qui mettent nettement en lumière cette anomalie.

Une solution saturée de sulfate de soude au-dessus de 33°, ne laisse pas, dans la plupart des cas, déposer de sel par refroidissement. Cette sursaturation est ici liée d'une manière intime à

l'existence en solution de différents hydrates de sulfate de soude. Dans ce cas, nous pouvons considérer avec M. Le Chatelier, une dissolution saturée comme *une dissolution saturée du sel pris dans un état qui n'est pas le plus stable dans les conditions considérées*. Le sulfate de soude est anhydre au-dessus de 33° sous sa forme stable. Ce sel anhydre peut exister, comme nous l'avons vu, dans des circonstances déterminées, à des températures plus basses, quoique pour ces températures la forme stable soit l'hydrate à $10H^2O$. Comme le sel anhydre est plus soluble à basse température que le sel hydraté (voir p. 18, *fig. 4*) la solution paraît sursaturée. Si, par addition d'un cristal à $10H^2O$, par exemple, on détruit l'équilibre instable de la solution, la transformation du sel anhydre en sel hydraté s'effectue brusquement, et l'excès de celui-ci se dépose. En même temps, la liqueur s'échauffe notablement par suite du dégagement rapide de la chaleur absorbée pendant la dissolution.

Il est bien évident que, d'après cette interprétation, l'addition d'une petite quantité de sulfate de soude anhydre ne doit pas plus amener la rupture de l'équilibre que ne le ferait l'introduction dans la solution d'un autre sel quelconque.

L'hypothèse de M. Le Chatelier est fort ingénieuse, mais je ne pense pas qu'elle puisse s'étendre à la généralité des solutions présentant le phénomène de la sursaturation. De plus, on ne voit pas d'une façon bien nette dans quelle condition peut s'effectuer la transformation du sel et, par suite, comment on peut faire cesser la sursaturation apparente.

On arrive toujours à ce résultat en introduisant dans la solution un cristal isomorphe avec la substance par laquelle cette solution paraît sursaturée. Mais souvent aussi, comme cela arrive avec le chlorure de calcium, l'hyposulfite de soude, le biacétate de potasse, l'azotate d'ammonium, etc., il suffit, pour déterminer la cristallisation, d'exercer une simple friction avec un agitateur sur la paroi du vase renfermant la solution. Dans ce cas, les cristaux se forment aux endroits frottés et la cristallisation se continue ensuite de proche en proche.

Des études fort intéressantes ont été faites par M. Lecoq de Boisbaudran sur la façon de se comporter d'une solution sursaturée d'un sel pouvant cristalliser dans des types cristallins différents et avec un nombre variable de molécules d'eau en présence des différents hydrates cristallisés d'un sel isomorphe.

Ses recherches ont porté sur les sulfates de la série magnésienne, à savoir :

(I)	$\text{SO}^4\text{Mg.}$	$\text{SO}^4\text{Zn.}$	$\text{SO}^4\text{Ni.}$
(II)	$\text{SO}^4\text{Co.}$	$\text{SO}^4\text{Fe.}$	
(III)	$\text{SO}^4\text{Cu.}$		

Les trois premiers sulfates cristallisent d'ordinaire dans le type orthorhombique, ceux de cobalt et de fer dans le type clinorhombique, celui de cuivre, dans le système triclinique. Si, à une solution sursaturée d'un sel de ces trois groupes on ajoute un cristal d'un autre groupe, on obtient des cristaux isomorphes avec celui du sel ajouté ; on détermine donc ainsi la formation de cristaux présentant un degré d'hydratation et un type cristallin différents de ceux qui se forment ordinairement. Cela fait, si on touche le liquide avec un cristal appartenant au même groupe que le sel sursaturée, il se forme de nouveaux cristaux bien plus nombreux et, à leur contact, les précédents deviennent opaques et prennent la structure propre aux derniers. Les molécules peuvent donc prendre, sous l'influence d'un noyau étranger, des arrangements cristallins qu'elles ne prendraient pas spontanément, et revenir avec la plus grande facilité à leur type stable si elles subissent l'action d'un cristal de ce type. L'addi-

tion d'un cristal appartenant à un type différent du type stable peut aussi détruire les premiers cristaux ; ceux-ci sont donc moins stables que les seconds, lesquels disparaissent à leur tour par l'addition d'un cristal pareil à ceux qui se forment d'ordinaire. Il y a, par conséquent, des degrés dans leur stabilité, et l'on peut ranger, par ordre de stabilité croissante, les cristaux suivants :

Température ordinaire

SO ⁴ Cu	+ 6 H ² O	quadratique
	+ 7 H ² O	clinorhombique
	+ 5 H ² O	triclinique
SO ⁴ Fe	+ 5 H ² O	triclinique
	+ 7 H ² O	orthorhombique
	+ 6 H ² O	clinorhombique
SO ⁴ Mg	+ 7 H ² O	orthorhombique
	+ 6 H ² O	quadratique
	+ 6 H ² O	clinorhombique
	+ 7 H ² O	clinorhombique
	+ 7 H ² O	orthorhombique

Les derniers cristaux de chaque colonne sont les plus stables, quoique ce ne soit pas toujours eux qui se déposent spontanément à température ordinaire. Ce sont des faits très connus, en effet, que les sulfates de Co, Ni, Zn, et Mg, cristallisent dans les conditions habituelles sous la forme clinorhombique avec 6 H²O.

Il s'ensuit que, si on mélange deux solutions sursaturées de ces sels, l'ordre de stabilité des divers hydrates peut être différent dans les deux sels, mais chacun d'eux est obligé de cristalliser avec la forme sous laquelle l'autre se dépose. L'ordre de stabilité des cristaux fournis par les couples salins sera déterminé en partie par les proportions des deux sels dans le mélange et en partie par la stabilité de chaque type dans chacun des sels. Le type le plus stable sera généralement celui qui est le plus stable dans le sel le plus abondant, ou encore un type assez stable et commun aux deux sels. La stabilité de deux types cristallins peut être amenée, par l'emploi de quantités convenables des sels constituants, à être presque égale. Dans ce cas, il n'est pas rare qu'un changement très faible dans la température n'intervertisse ces stabilités. Alors la destruction d'un type par l'autre est excessivement lente, et si avant qu'elle ne soit complète, la température vient à varier, le type primitif peut gagner du terrain et dominer à son tour.

CHAPITRE IV

—

PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LA DISSOLUTION. FORME THÉORIQUE DES COURBES DE SOLUBILITÉ. MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS.

La dissolution d'un corps dans les différents solvants, dans l'eau par exemple, est accompagnée d'un phénomène thermique. La plupart d'entre eux se dissolvent à température ordinaire avec absorption de chaleur, pour quelques-uns, au contraire, il y a mise en liberté d'un certain nombre de calories.

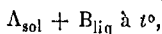
La chaleur dégagée ou absorbée pendant la dissolution est, du reste, variable avec la température de l'expérience. Ceci résulte immédiatement du second principe de la thermochimie. En effet, d'après ce principe :

« Si un système de corps simples ou composés,

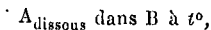
pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. »

Or, soient A, un corps solide et B, un liquide. Considérons ces deux corps à la même température t et proposons-nous, à l'aide de transformations plus ou moins longues, d'amener à cette même température le corps A en solution dans B. L'état initial et l'état final étant les mêmes, la quantité de chaleur dégagée se chiffrera toujours par le même nombre de calories.

Le moyen le plus simple de passer du système :



au système



sera évidemment de dissoudre, à température constante, A dans B. Cette dissolution dégagera une quantité de chaleur Q_t .

Mais nous pourrions arriver au même résultat en chauffant d'abord isolément A et B de t°

à T° , effectuant la dissolution, puis refroidissant le mélange de T à t° . En désignant par q_A et q_B les quantités de chaleur absorbée pour élever la température de A et de B, de t° à T° , et par Q_T , la chaleur dégagée par la dissolution effectuée à T° , enfin par q_1 , la chaleur dégagée lors du passage de la solution de T à t° , on aura par la chaleur totale dégagée :

$$q_T + q_1 - (q_A + q_B).$$

D'après le principe précédent, on peut écrire :

$$\begin{aligned} Q_t &= Q_T + q_1 - (q_A + q_B) \\ (1) \quad Q_T &= Q_t - q_1 + (q_A + q_B). \end{aligned}$$

Température d'inversion. — L'expression (1) peut prendre une forme plus simple, si nous faisons intervenir les poids de nature réagissants et leurs chaleurs spécifiques. Soient c et c' , les chaleurs spécifiques de A et de B, soit c_1 , la chaleur spécifique de la dissolution. Si nous représentons par p , p' et $p_1 = (p + p')$, les poids des corps employés dans l'expérience, nous aurons :

$$Q_T = Q_t + (pc + p'c')(T - t) - (p + p')c_1(T - t),$$

enfin, en faisant notre première expérience à $t = 0^{\circ}$, il vient plus simplement :

$$Q_T = Q_t + [(pc + p'c') - (p + p')c']T.$$

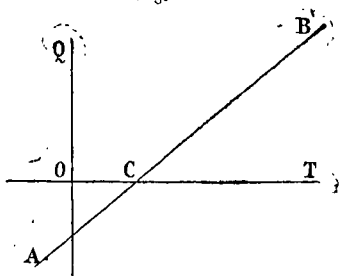
Comme les chaleurs spécifiques ne varient, en général, que très peu dans des intervalles de température assez faibles, on peut admettre que la valeur entre crochets est une constante. Soit a , cette constante.

Il suit de là que, si nous portons en abscisses, les températures et en ordonnées, les quantités de chaleur dégagées pendant la dissolution, la relation :

$$Q_r = Q_t + aT,$$

représente une droite. Comme les solutions ont

Fig. 29



des chaleurs spécifiques, en général inférieures à la somme des chaleurs spécifiques du sel anhydre et du solvant, il résulte que la constante

a est positive et, par suite, la droite $Q_r = Q_t + aT$ est inclinée vers les températures décroissantes, comme le représente la *fig. 29*.

Ceci démontre clairement que, pour des températures correspondant à des points situés de C vers A, la dissolution s'effectue avec absorp-

tion de chaleur. Pour tous les points de la droite compris entre C et B, la dissolution dégage de la chaleur. Au point C, la dissolution se fait sans aucun phénomène thermique. Il n'y a ni dégagement, ni absorption de chaleur. L'abscisse du point C correspond à une certaine température θ . Cette température est ce qu'on appelle la *température d'inversion*.

Le tableau suivant indique pour certains sels les différentes températures d'inversion :

Températures d'inversion

Corps dissous	Quantité de solvant employé (H ² O)	Température d'inversion
KCl	100 H ² O	130° calculée
AzO ³ Na ²	100 H ² O	160° //
AzO ³ K	200 H ² O	200° //
SO ⁴ Ca	37° //
SO ⁴ Na ²	400 H ² O	7° trouvée
CO ³ K ² $\frac{3}{2}$ H ² O	360 H ² O	25° //

La détermination de la température d'inversion est très facile à déterminer, d'après la relation précédente. En effet, si T est la température d'inversion, Q_r, qui représente la chaleur de dissolution à T° est nulle. L'équation se réduit

alors à

$$Q_r + aT = 0,$$

d'où

$$T = \frac{-Q_r}{a}.$$

Pour le sulfate de soude et le carbonate de potasse, les nombres indiqués se rapportent à des expériences directes et ces nombres sont très voisins de ceux qu'on pourrait calculer par la formule précédente.

Variation de la chaleur de dissolution.

— Pour des températures suffisamment élevées, la solubilité dans l'eau augmente, en général, en même temps que la température. Supposons que, par un procédé quelconque, nous puissions déterminer la solubilité d'un sel, non plus de 0 à 100°, mais à des températures bien supérieures, 150, 200, 300° même. Dans ces conditions, la quantité de sel existant dans un volume déterminé de la solution ira sans cesse en augmentant. En opérant à des températures de plus en plus élevées, il arrivera un moment où la liquéfaction de notre sel n'exigera plus que des quantités extrêmement faibles de solvant. Lorsque nous arriverons au point de fusion du sel solide, la quantité de solvant sera nulle, et la chaleur

de dissolution se confondra, dans ce cas limite, avec la chaleur de fusion du corps solide. Comme cette chaleur de fusion est essentiellement négative, il en résulte que la chaleur de dissolution, d'abord négative pour des températures inférieures à la température d'inversion θ , nulle pour cette température, puis positive pour des températures $> \theta$, doit de nouveau passer par 0 et prendre des valeurs négatives pour une température comprise entre θ et τ , τ représentant la température de fusion du corps considéré.

Par suite, l'on doit, en donnant les chaleurs de dissolution des différents corps, indiquer soigneusement les températures pour lesquelles elles ont été mesurées. De plus, non seulement la chaleur de dissolution est fonction de la température, mais elle dépend encore de la concentration plus ou moins grande de la solution ; par suite, les données précédentes doivent encore être complétées par l'indication de la concentration de la liqueur.

Nous donnons, p. 88, à titre d'exemple, la chaleur dégagée (+) ou absorbée (—) par certains corps, lors de leur dissolution dans l'eau.

Il en résulte que le phénomène de la dissolution est une source de froid qui, au point de vue pratique, offre une réelle importance.

Température uniforme de 18°

Corps dissous (1 molécule)	Nombres de molécules de solvants	Calories dégagés ou absorbés
NaCl	200	— 1,180
KCl	200	— 4,440
AzH ⁴ Cl	100	— 4,410
AzH ⁴ Cl	200	— 3,880
BaCl ² .2H ² O	400	— 4,930
NaBr	200	— 0,150
KBr	200	— 5,080
AzH ⁴ Br	200	— 4,380
NaI	200	+ 1,220
KI	200	— 5,110
AzH ⁴ I	200	— 3,550
AzO ³ Na	200	— 5,060
AzO ³ K	200	— 8,520
AzO ³ AzH ⁴	200	— 6,320
AzO ³ Ag	100	— 6,160
(AzO ³) ² Ba	200	— 5,440
(AzO ³) ² Ba	400	— 9,400
SO ⁴ Na ² + 10H ² O	400	— 18,760
SO ⁴ Na ² + 10H ² O	100	— 18,130
SO ⁴ K ²	400	— 6,380
SO ⁴ (AzH ⁴) ²	400	— 2,330
SO ⁴ Mg + 7H ² O	200	— 2,330
SO ⁴ Mg + 7H ² O	400	— 3,910
SO ⁴ Fe + 7H ² O	400	— 1,510
SO ⁴ Cu + 5H ² O	400	— 2,750
SO ⁴ Cu + H ² O	400	+ 8,720
ClO ³ K	400	— 10,040
Mn ² O ⁸ K ²	400	— 19,180
Cr ² O ⁷ K ²	1 200	— 19,180
Cr ² O ⁷ K ²	800	— 17,030
(CO ² K) ² + H ² O	800	— 7,410
S ² O ³ K ² + 5H ² O	800	— 11,370
CO ³ Na ² , 10H ² O	400	— 16,490
CO ³ Na ² , 10H ² O	800	— 16,490
PO ⁴ Na ² H, 12H ² O	800	— 22,920
Bo ² O ³ + 3H ² O	800	— 10,780

Comme nous le montrerons plus loin dans ce chapitre, les mélanges réfrigérants d'un usage si fréquent dans le laboratoire, doivent leur puissance au changement d'état éprouvé par certains corps, par suite de leur solubilité.

Forme théorique des courbes de solubilité. Équation de M. Le Chatelier. — Les quelques résultats auxquels nous sommes arrivés pour la variation de la chaleur de dissolution vont nous suffire à présent pour discuter la forme théorique des courbes de solubilité.

M. Le Chatelier, au cours de remarquables recherches sur la dissolution, a pu déduire de considérations théoriques, la relation :

$$(1) \quad \frac{ds}{dt} = \frac{-500 L.s}{\delta.t^2},$$

dans laquelle s représente le coefficient de solubilité C_2 , rapporté à 1 molécule (nombre de molécules du corps dissous à saturation dans 1 molécule du mélange), δ , un coefficient spécial à chaque genre de dissolution dépendant du corps dissous et du dissolvant, variant avec la concentration, mais que l'on peut considérer comme constant pour des solutions suffisamment diluées, L , la chaleur de dissolution d'une molécule du corps dans le dissolvant, mesurée en dissolvant, le corps solide dans une solution

déjà extrêmement voisine de la saturation. La représentation graphique de la relation de M. Le Chatelier donne une courbe dont on peut étudier facilement la nature à l'aide de la relation (1). En effet, soit $f(t) = s$, l'équation de cette courbe, $\frac{ds}{dt}$ représente le coefficient angulaire de la tangente et, par suite, le signe de cette tangente peut facilement être déterminée. La courbe passera par un minimum ou un maximum toutes les fois qu'on aura :

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{500 Ls}{\delta t^2} = 0,$$

s et t^2 sont des quantités essentiellement positives. La relation sera satisfaite pour $L = 0$. Or,

Fig. 30

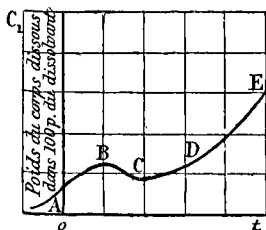
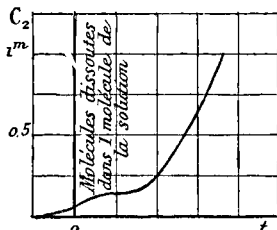


Fig. 31



nous avons vu que L était égal à 0 : 1° à la température d'inversion θ ; 2° à une température θ ,

comprise entre la température d'inversion et le point de fusion du sel solide. Comme à basse température, L est, en général, négatif, $\frac{ds}{dt}$ est positif. Pour une température légèrement supérieure à θ , L devient positif, $\frac{ds}{dt}$ négatif et, par suite, la solubilité est maxima au point θ . Au contraire, le point θ_1 correspond à un minimum. La forme théorique des courbes de solubilité est, par suite, représentée par l'un des deux schémas (*fig. 30* ou *31*), suivant qu'on prend pour coefficient de solubilité C_1 ou C_2 .

Ces résultats théoriques sont tout à fait d'accord avec les données expérimentales. En général, les limites entre lesquelles peuvent être faites les expériences, ne sont pas suffisamment étendues pour pouvoir observer toutes les portions de la courbe, mais, pour certains sels tout au moins plusieurs parties ont été vérifiées. En opérant, au contraire, sur des solutions différentes, on peut arriver facilement à ce résultat.

L'azotate d'argent entre $+ 60$ et 198° donne une droite correspondant à la portion de courbe DE qui se confond avec une droite. Entre $- 7^\circ$ et $+ 60^\circ$, la solubilité, au contraire, est représentée comme nous l'avons vu,

par un segment curviligne. Ce segment correspond à la portion DC de la courbe théorique. Il en est de même avec l'azotate de potasse pour des températures comprises entre $- 30^{\circ}$ et $+ 20^{\circ}$.

Le début de la courbe A est fournie par un grand nombre de corps, le sulfate de soude hydratée par exemple.

Le sulfate de chaux nous présente le maximum B pour la température de 37° , ou sa chaleur de dissolution est nulle.

Le sulfate de soude anhydre, dont la solubilité va en diminuant quand la température s'élève, nous fournit un exemple de corps dont la courbe de solubilité correspond à la fraction descendante de la courbe C.

La partie rectiligne, enfin, nous est fournie par le chlorure de sodium, l'azotate de soude, etc.

Mélanges réfrigérants. — Le phénomène de la dissolution est, dans bien des cas, une source importante de froid, qu'on utilise fréquemment dans les laboratoires pour produire des abaissements de température notable ; tel est le cas, par exemple, de la dissolution de l'azotate d'ammoniaque pulvérisé dans l'eau, d'un mélange de sel ammoniac et d'azotate de potasse pulvérisé.

En considérant l'eau et les sels à 0°, on a :

Composition		Température obtenue
Eau.	1 partie	} — 16
Azotate d'amm. . . .	1 "	
Eau.	16 "	} — 12
Azotate de pot. pulv.	5 "	
Sel ammoniac. . . .	5 "	

Souvent, l'on a avantage à effectuer la dissolution, non pas dans l'eau, mais dans un solvant approprié tel que l'acide chlorhydrique par exemple. Le mélange suivant :

Acide chlorhydrique	5 parties
Sulfate de sodium pulvérisé . . .	8 "

donne une température de — 18°.

Cependant, lorsqu'il s'agit d'obtenir des températures notablement inférieures, on doit employer la neige ou la glace. Dans ce cas, en effet, à la chaleur absorbée par la dissolution, vient s'ajouter un nombre considérable de calories provenant du passage de l'eau, de l'état solide à l'état liquide. On a ainsi, par exemple :

Composition		Température obtenue
Neige à 0°.	1 partie	} — 18°
Sel marin	1 "	
Neige à 0°	2 "	} — 51
Chlorure de calcium crist. pulvérisé . . .	3 "	
Neige à — 18°	1 "	} — 55
Chlorure de calcium crist. pulvérisé . . .	2 "	

Un mélange très intéressant au point de vue théorique est celui fourni par l'action de la neige sur l'acide sulfurique. Ici l'origine du poids produit est dans un changement d'état, comme cela a lieu pour les mélanges précédents, mais ce changement s'accomplit à la faveur d'une action chimique qui dégage de la chaleur. Par exemple, quand on mêle 4 parties en poids de neige et une partie d'acide sulfurique, la neige fond, l'eau de fusion dissout l'acide sulfurique et la température s'abaisse fortement. Pour analyser ce qui se passe, il suffit de savoir : 1° que 1 gramme de glace absorbe $80^{\text{cal}},5$ pour passer de l'état solide à l'état liquide ; 2° que la dissolution d'une molécule d'acide sulfurique, soit 98 grammes dans n molécules d'eau ($n \times 18$ grammes) dégage un nombre de calories :

$$q = \frac{n}{n + 1,59} \times 17920.$$

En appliquant ces données à l'expérience précédente, on trouve que la chaleur absorbée par la neige est de 320 calories, et que la chaleur dégagee par la dissolution de l'acide sulfurique est $\frac{9}{98} = 170^{\text{cal}},4$. Tout compte fait, il y a eu absorption de $149^{\text{cal}},6$, ce qui explique l'abaissement de température. Cet abaissement

peut, du reste, facilement être calculé. La chaleur spécifique d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau, rapportée à un gramme, est donnée par les formules de Pfaundler :

$$C_n = \frac{8,45 + 9,15n}{47 + 9n},$$

pour $n > 5$ et

$$C_n = \frac{16,25 - 7,6n}{49 + 9n},$$

pour $n < 5$.

On en tire donc, pour l'abaissement de température :

$$\frac{-149,6}{5C_n} = -35^{\circ}.$$

Dans la pratique, l'abaissement de température est toujours plus petit et, en tout cas, limité au point de congélation du mélange.

Si, dans le cas particulier que nous venons considérer, l'abaissement de température est considérable, il n'en est plus de même si l'on partait d'autres proportions et pour un rapport déterminé entre les poids de neige et d'acide sulfurique, on pourrait observer un dégagement notable de chaleur. Un mélange, par exemple, de 5 parties d'acide sulfurique et de 1 partie de neige, donne un dégagement de chaleur

de 285 calories, et l'élévation de température qui en résulterait, serait, d'après les formules précédentes, de :

$$\frac{285}{5C'n} = + 131^{\circ},4.$$

CHAPITRE V

FUSIBILITÉ DES MÉLANGES SALINS ET DES ALLIAGES

On sait qu'un grand nombre de sels sont susceptibles de fondre à une température convenable sans se décomposer. Si on considère ces composés au-dessus de leur point de fusion, ils jouissent de toutes les propriétés des corps liquides à la température ordinaire. Comme eux, entre autres, ils sont susceptibles de dissoudre différents corps, en quantités plus ou moins notables et la quantité du corps tenu en dissolution peut être considérée comme caractéristique pour chacun d'eux.

Il en est encore ainsi, si on considère non plus des sels, mais les métaux eux-mêmes. Ceux-ci peuvent se dissoudre en proportions plus ou moins grandes, et les phénomènes de dissolu-

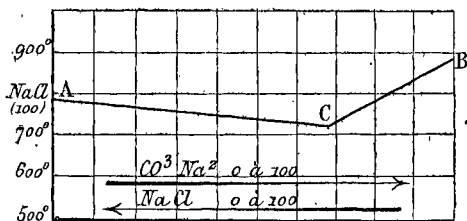
tion et de cristallisation à haute température ont acquis, au point de vue industriel, une grande importance.

Il nous reste donc maintenant à nous occuper des lois qui régissent la dissolution à ces températures élevées et à montrer que, non seulement l'industriel, mais aussi le chimiste de laboratoire peut tirer très grand profit de cette étude.

Courbes de fusibilité des mélanges salins : mélanges eutectiques. — Supposons que nous fondions un certain poids P d'un corps du sel marin, par exemple, et que nous continuions à élever sa température un peu au-dessus de son point de fusion vers 800° , pour fixer les idées. Il sera susceptible alors de dissoudre des quantités plus ou moins grandes d'un autre corps non décomposable à cette température tel que le carbonate de soude ; si nous laissons maintenant refroidir notre solution, il arrivera un moment où une partie du chlorure de sodium commencera à se déposer. Ce dépôt se produira toujours à une température t inférieure à celle de fusion du sel marin et, au moment où il commencera, on pourra considérer la liqueur comme une solution saturée de chlorure de sodium dans le carbonate de soude. Cette température t est celle à laquelle entrerait en fusion

un mélange homogène solide des deux corps présentant la même composition que la partie liquide. En effectuant un grand nombre d'expérience, et en variant d'une façon continue la quantité de carbonate de soude ajoutée, on pourra observer les températures des différents dépôts et, par suite, connaissant la composition de la partie liquide, construire la courbe de solubilité comme on le fait pour les sels. L'expérience montre que, par addition de quantité de plus en plus grande de carbonate de soude, la température à laquelle se produit le dépôt s'abaisse régulièrement jusqu'à une valeur minima. Si on augmente alors la quantité de carbonate de soude ajoutée, on constate que le point

Fig. 32



de fusion s'élève maintenant régulièrement jusqu'à la température de fusion du carbonate de soude. A partir de ce moment, le dépôt n'est plus formé de chlorure de sodium, mais de car-

bonate de soude. Graphiquement, on obtient deux droites se coupant à angle vif : AC et CB (fig. 32). La portion de droite AC correspond aux solutions salines de NaCl dans CO_3Na^2 . De même, la portion de droite BC correspond aux solutions saturées de carbonate de soude dans le chlorure de sodium et peut être construite en partant du carbonate de soude liquide auquel on ajoute des quantités croissantes de chlorure de sodium. Par refroidissement à partir du point A, la liqueur laisse déposer du chlorure de sodium ; par refroidissement à partir du point B, on observera de même un dépôt de carbonate de soude. Au point particulier C, le mélange laissera déposer à l'état solide chacun des deux sels dans les proportions mêmes où ils se trouvent dans le mélange fondu et, par suite la composition du mélange à l'état liquide n'est pas modifiée pendant toute la durée de la solidification. Un tel mélange est appelé *eutectique* et possède la propriété caractéristique d'avoir un point de solidification constant.

M. Le Chatelier a pu construire ainsi les courbes de solubilité se rapportant à différents sels. Il est à remarquer que ces courbes paraissent presque indépendantes de la nature du solvant, le coefficient et la valeur de L de la for-

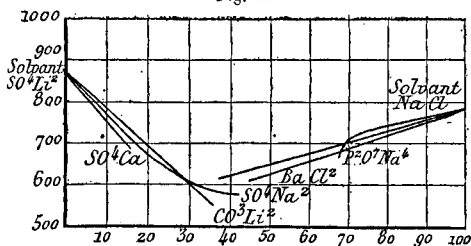
mule

$$\frac{dt}{ds} = \frac{-500 Ls}{\delta t^2},$$

ayant, dans ce cas, des valeurs constantes ou presque constantes (fig. 33).

Lorsqu'un des deux corps en présence peut exister à l'état solide sous différentes variétés allotropiques, chacune d'elles aura une courbe de solubilité. Des exemples en ont été donnés

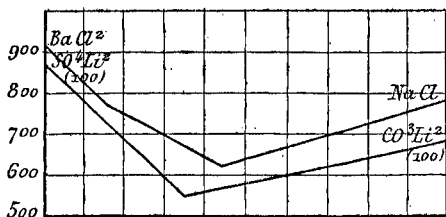
Fig. 33



depuis longtemps par Löwel pour le sulfate de magnésie, par M. Roozeboom pour le chlorure de calcium. Pour ces deux sels, on peut avoir, au moins d'une façon passagère, les deux variétés à la même température; on a donc aussi, à une même température, les deux branches de la courbe de solubilité, mais, le plus souvent, chacune des deux variétés ne peut être conservée que dans des conditions où elle est réellement stable, c'est-à-dire l'une au-dessous, l'autre au-

dessus d'une certaine température. Leurs deux courbes se succèdent alors en donnant un point anguleux à la température de transformation. Les mélanges salins qui renferment du chlo-

Fig. 34



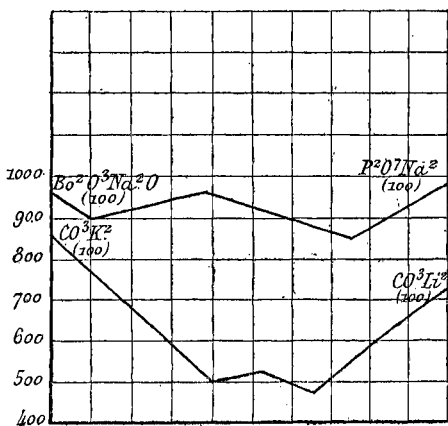
rure de baryum donnent un exemple très net de point anguleux semblable (fig. 34).

Si les sels fondus A et B sont susceptibles de donner naissance à une combinaison double C, on obtient deux autres courbes distinctes pour les systèmes AC et BC qui viennent se superposer aux courbes primitives. C'est ce qu'on observe en opérant sur des mélanges de carbonate de lithine et de carbonate de potasse. On sait, en effet, que, dans ces conditions, il se forme une combinaison bien cristallisée CO^3KLi et le mélange fondu ayant cette composition correspond à un maximum de température de la courbe de fusibilité qui présente alors un point anguleux (fig. 35).

La courbe de solubilité du borate de soude

dans le phosphate disodique montre de même l'existence d'un composé double, le borophosphate de soude; mais ici il semble que le maximum de la température n'a pas lieu exactement

Fig. 35



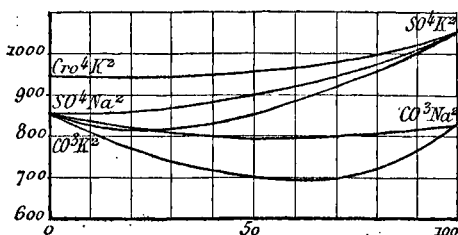
pour la composition du mélange correspondant à la combinaison définie.

Dans le cas de mélanges isomorphes, la composition des cristaux qui se déposent pendant le refroidissement varie d'une façon continue, de telle sorte que la courbe de fusibilité observée peut être considérée comme l'enveloppe d'une infinité de courbes élémentaires qui correspondraient chacune à une composition détermi-

née des cristaux. Ces courbes ne correspondent à un état stable et ne sont, par suite, observables qu'en un seul de leurs points. L'enveloppe est alors représentée par une courbe continue qui, en général, ne s'écarte que peu de la ligne droite joignant les points de fusion des deux corps isolés.

On observe facilement ces phénomènes en opérant sur des mélanges de $\text{CrO}^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{K}^2$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{SO}^4\text{K}^2$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$, $\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{CO}^3\text{K}^2$, $\text{CO}^3\text{K}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$. Les courbes obtenues

Fig. 36



ont alors été représentées par les schémas de la fig. 36.

L'étude des mélanges ternaires isomorphes conduit à des résultats tout à fait comparables. Ceux-ci peuvent être représentés graphiquement de la façon suivante : Considérons un triangle équilatéral ABC (fig. 37) dans lequel la hauteur $AD = 100$. D'après un théorème bien connu un

point M de l'intérieur de ce triangle répond à la relation

$$MA' + MB' + MC' = AD.$$

Il s'ensuit que, si les perpendiculaires MA' , MB' , MC' , représentent la teneur par 100 du mélange ternaire en ses trois constituants chaque mélange correspond à un point particulier du

Fig. 37

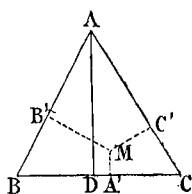
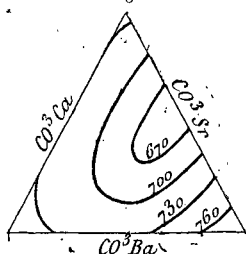


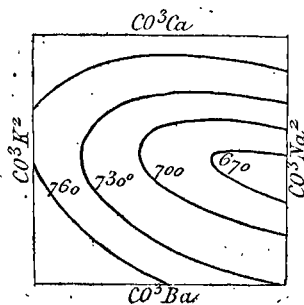
Fig. 38



triangle et à un seul. Si, par ce point, on élève une perpendiculaire au plan du triangle, proportionnelle à la température du mélange correspondant à ce point, le lieu des extrémités de toutes les perpendiculaires ainsi obtenues, sera une certaine surface courbe. Les plans menés parallèlement au plan du triangle couperont cette surface suivant une ligne courbe que représentera la composition des différents mélanges ayant même point de fusion (*fig. 38*). Ce procédé

de représentation est tout à fait général. C'est ainsi que les mélanges quaternaires sont représentés graphiquement en considérant un carré

Fig. 39



de côté = 50. A chaque point de l'intérieur du carré correspond un mélange défini par les perpendiculaires abaissées de ce point sur les quatre côtés. Les mélanges de carbonates de chaux, de baryte,

de soude et de potasse qui ont été étudiées ont donnés des nombres correspondants au schéma de la *fig. 39*.

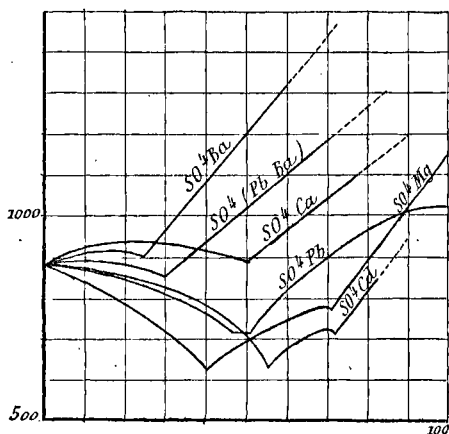
Enfin un dernier cas intéressant est celui où l'on étudie deux corps non isomorphes susceptibles de donner une combinaison double isomorphe avec l'un des constituants.

Dans ce cas, les courbes se composent : 1° d'un segment curviligne se rapportant au mélange isomorphe ; 2° d'une droite correspondant au dépôt d'un des deux sels primitifs (*fig. 40*).

Ces deux lignes se raccordent à angle vif, soit

directement, soit à l'aide d'un nouveau segment

Fig. 40



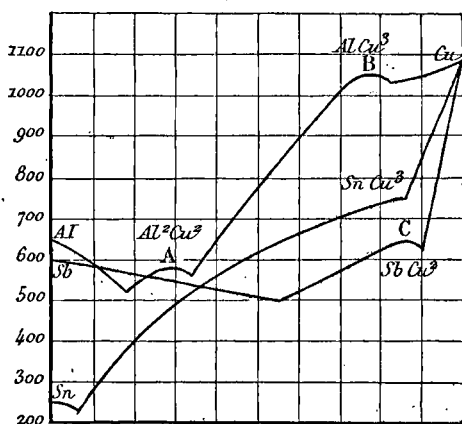
plus ou moins curviligne et correspondant à la combinaison double.

Courbes de fusibilité des alliages métalliques. — L'étude de la fusibilité des alliages a conduit différents auteurs à des résultats intéressants. Disons tout de suite que les alliages métalliques représentant des mélanges sont en tous points comparables aux mélanges salins. Il s'ensuit que la détermination des courbes de solubilité est d'une grande importance, puisque celle-ci indiquera rapidement l'existence ou non de composés chimiques définis.

Tantôt les branches de solubilité se coupent sous un angle vif en un point qui correspond au mélange eutectique, tantôt la courbe est continue et, par suite, caractérise un mélange isomorphe, tantôt enfin la courbe a la forme d'un W, plus ou moins régulier et décele ainsi l'existence d'une combinaison définie.

Dans les alliages du premier groupe, nous pouvons citer les alliages Sn - Zn, Pb - Sb. Un exemple des mélanges isomorphes nous est

Fig. 41



fourni par les systèmes Ag - Au, Bi - Sb, tandis que les alliages à composition définie se rencontrent dans les mélanges Cu-Al, Cu - Sn, Cu-Sb (fig. 41).

En général, les maximums de température A, B, C, ne correspondent pas *exactement* au point où le mélange a la composition du composé chimique défini, comme cela a lieu, du reste, avec le borophosphate dont nous nous sommes occupés précédemment.

Enfin, nous terminerons cette question de la fusibilité en consacrant quelques mots au phénomène connu sous le nom de liquation et qui est une conséquence du mode de solidification des alliages.

Liquation. — On donne le nom de liquation au phénomène suivant :

Lorsqu'on laisse refroidir un alliage, les premières parties qui se solidifient sont un métal pur ou une combinaison (en laissant de côté les mélanges isomorphes), et les dernières un mélange eutectique de composition tout à fait différente, l'écart de température entre le commencement et la fin de la solidification pouvant être très grand. C'est ce que l'on constate nettement dans la solidification des bronzes, alliages d'étain et de cuivre : les premières parties qui se solidifient à la partie supérieure du bain fondu, sont plus riches en cuivre et la solidification se propage en descendant par tranches à compositions variées jusqu'à ce que la partie liquide

correspondre à la composition d'un corps défini qui se prend alors en masse et donne un lingot homogène. Aussi, dans les pièces d'une certaine hauteur, doit-on sacrifier la partie supérieure du lingot appelé *masselotte* qui est hétérogène et manque de cohésion, pour ne conserver que la partie prise en masse à la fin de la solidification.

L'absence totale de liquation n'appartient qu'aux combinaisons définies, aux alliages eutectiques à point de fusion minimum et aux mélanges isomorphes. Les deux premiers ont seuls un point de solidification à température constante; pour les alliages isomorphes, ils se solidifient tantôt à température constante, tantôt à température régulièrement décroissante.

CHAPITRE VI

—

POINTS DE CONGÉLATION DES SOLUTIONS

Historique. — Depuis fort longtemps déjà, on sait que la température de congélation d'une dissolution est toujours inférieure à la température de congélation du solvant.

Dès 1788, Blagden avait démontré qu'un grand nombre de corps solubles dans l'eau produisaient en se dissolvant un abaissement du point de congélation de ce liquide, abaissement proportionnel à la quantité du corps dissous dans un même volume d'eau.

Cette loi, connue sous le nom de loi de Blagden fut confirmée en partie en 1839-1840 par les travaux de Despretz sur le maximum de densité des solutions et leur point de congélation et, plus tard, par ceux de M. Rosetti sur la même question.

Substances	Poids de substance pour 100 d'eau en poids	Température de congélation	Observateurs
<i>Chlorure de sodium</i>	0,5	— 0,32	Rossetti
	1	— 0,65	»
	1,237	— 0,71	Despretz
	2	— 1,27	Rossetti
	2,474	— 1,41	Despretz
	3	— 1,90	Rossetti
	3,711	— 2,12	Despretz
<i>Chlorure de calcium</i>	7,422	— 2,60	Rossetti
	0,6185	— 3,91	»
	1,237	— 4,60	»
	2,474	— 4,30	Despretz
	3,711	— 0,22	»
	7,422	— 0,53	»
		— 1,03	»
		— 3,92	»
		— 5,28	»

<i>Sulfate de potasse</i>	0,6185	— 0,15	Despretz
	1,237	— 0,27	»
	2,474	— 0,55	»
	3,711	— 2,09	»
	7,422	— 4,08	»
<i>Sulfate de soude</i>	0,6185	— 0,17	»
	1,237	— 0,30	»
	2,474	— 0,63	»
	3,711	— 1,30	»
<i>Carbonate de potasse</i>	3,711	— 3,21	»
	7,422	— 2,25	»
<i>Carbonate de soude</i>	3,711	— 2,85	»
	7,422	— 2,20	»
<i>Potasse pure</i>	3,711	— 2,10	»
	7,422	— 4,33	»
<i>Acide sulfurique</i>	1,237	— 0,44	»
	2,474	— 1,09	»
	3,711	— 1,34	»

Comme on le voit par le tableau des p. 112 et 113, certains corps comme le sel marin, la potasse, etc., suivent d'une façon très approchée la loi de Blagden ; mais d'autres, au contraire, comme le chlorure de calcium, les sulfates de potasse et de soude, les carbonates alcalins donnent des abaissements tout à fait irréguliers.

Des recherches plus étendues de Rüdorff, datant de 1862, le conduisirent à formuler les conclusions suivantes :

1° La loi de Blagden est exacte pour certains sels, tel que le chlorure d'ammonium, etc. ;

2° Pour d'autres sels, le rapport $\frac{C}{p}$ de l'abaissement C du point de congélation à la quantité p de sel dissous croît toujours avec p (Ex. : chlorure de calcium, sulfate de soude, etc.) ;

3° Certains sels enfin, le chlorure de sodium par exemple, ne peuvent être rangés dans aucune de ces catégories.

La question fut encore reprise par M. de Coppet en 1871-1872 et par M. Guthrie en 1875-1876. M. de Coppet, en comparant les abaissements provoqués par des sels de même espèce (chlorure, azotate) constata que les abaissements étaient égaux pour les sels d'une même espèce, lorsque les solutions contenaient toutes,

sous le même volume, le même nombre de molécules. M. Guthrie enfin put confirmer, d'une manière générale, les résultats de Rüdorff.

Malgré tous ces travaux, la lumière n'était pas encore faite. Ce sont les belles recherches de M. Raoult qui ont définitivement résolu le problème. Grâce à ce savant, les chimistes sont aujourd'hui en possession d'une méthode d'une extrême simplicité, permettant, en quelques instants, de déterminer la grandeur moléculaire de la plupart des corps.

Cryohydrates et mélanges eutectiques.

— Les solutions au point de vue de leur congélation se comportent, du reste, tout différemment suivant qu'elles sont concentrées ou étendues.

Prenons, par exemple, des solutions concentrées et étendues de chlorure de sodium et refroidissons-les énergiquement.

Si nous opérons sur une dissolution concentrée, nous observerons, à température suffisamment basse, la formation de cristaux. Ces cristaux sont formés par un hydrate de chlorure de sodium NaCl , H^2O . Au fur et à mesure que la température s'abaissera, le dépôt ira s'accroissant en même temps que la liqueur perdra de sa concentration. En portant, comme nous l'avons fait

précédemment pour les mélanges salins, les quantités de sel dissoutes dans cent parties de solution, en ordonnées, et, en abscisses, les températures, nous obtiendrons la courbe de solubilité du chlorure de sodium à basse température dans l'eau. Nous pourrions ainsi construire la courbe jusque vers -22° . A ce moment, la solution possède exactement la composition NaCl , $10\text{H}_2\text{O}$, et, si nous la refroidissons alors plus énergiquement, elle se prendra complètement en masse.

Supposons, au contraire, que nous ayons affaire à une dissolution étendue; par abaissement convenable de température, nous observerons encore la formation de cristaux, mais ces cristaux sont maintenant formés par de la glace pure, sans trace de sel. *Tout se passe comme si, à cette température, la solution était saturée non plus de sel mais de solvant.* Il s'ensuit que, plus la température s'abaisse, le dépôt de glace allant sans cesse en augmentant, la solution se concentre de plus en plus. Cependant lorsque la température atteindra -22° environ, nous serons tout-à-fait incapable de concentrer davantage la liqueur et tout refroidissement n'aura d'autre but que de déterminer sa congélation. A cette température, les cristaux qui se forment ont même composition que la solution et cette

composition comme précédemment est exprimée par la formule $\text{NaCl}, 10 \text{H}_2\text{O}$.

M. Guthrie avait tenté d'expliquer l'ensemble de ces faits en admettant l'existence d'un hydrate de congélation dit *cryohydrate*, de sel marin à 10 molécules d'eau, solide au-dessous de -22° et subissant, à cette température, la fusion aqueuse que certains hydrates définis, le sulfate de soude à $10\text{H}_2\text{O}$ par exemple, ne subissent qu'à température plus élevée.

Le sel marin n'est pas le seul qui ait conduit à l'hypothèse des cryohydrates, M. Guthrie a pu constater des faits semblables avec tous les sels qu'il a étudiés, mais, en général, les rapports entre le sel anhydre et l'eau d'hydratation ne sont plus des rapports moléculaires simples. C'est ainsi que l'iodure de potassium donnerait un cryohydrate à $4^{\text{m}},25$ d'eau, le sulfate de soude en donnerait un renfermant 82,5 molécules d'eau.

Depuis longtemps l'hypothèse des cryohydrates a été abandonnée et les expériences précédentes ont reçu une explication facile basée sur la considération des courbes de solubilité.

Soit AB (*fig. 6*), la courbe de solubilité du sel marin dans l'eau. Comme nous l'avons dit cette courbe ne pourra être observée qu'à partir d'une

température de -22° . A cette température, la composition de la solution saturée correspond à la formule $\text{NaCl}, 10 \text{H}_2\text{O}$, et renferme 24,3 % de sel anhydre. Supposons à présent que, opérant sur des dissolutions étendues, nous nous proposons de construire la courbe représentant la *solubilité de l'eau dans le chlorure de sodium*. Nous noterons, au moment où commencera le dépôt de glace, la température correspondante. Une analyse de la solution nous indiquera à ce moment la composition du mélange, et, les quantités de sel et d'eau étant connues, nous pourrons facilement calculer le coefficient de solubilité. En refroidissant la solution et opérant de même à des températures suffisamment rapprochées, nous aurons graphiquement un certain nombre de points nous permettant de construire la courbe. Cette courbe sera observable depuis 0° jusqu'à -22° . A cette température, la composition du mélange étant encore représentée par la formule $\text{NaCl}, 10 \text{H}_2\text{O}$, le point limite de la courbe se confondra avec l'origine de la courbe de solubilité de chlorure de sodium dans l'eau. Pour tous les points de la courbe AB, il se déposera par abaissement de température des cristaux de sel ; pour tous les points de la courbe AC, il se formera, au contraire, un dépôt de glace. Au point

limite A, qui appartient en même temps à la courbe AB et à la courbe AC, un abaissement de température aura pour résultat de déterminer la formation de cristaux de sel et de glace. De plus, le dépôt se fait à température constante, et à même composition que la partie non solidifiée.

Le mélange tel qu'il existe au point A est donc caractérisé par ce fait qu'il représente de tous les mélanges d'eau et de sel celui dont le point de fusion est le plus bas. Il possède, tout comme les espèces chimiques définies, un point de fusion constant. C'est un mélange eutectique tel que nous l'avons défini p. 100.

De ce qui précède, nous pouvons déduire la conclusion suivante :

Les solutions dans les solvants liquides à la température ordinaire donnent en réalité deux courbes de solubilité distinctes. L'une, la courbe de solubilité ordinaire correspond à la dissolution saturée du corps dissous, l'autre, au contraire, correspond à la dissolution saturée du solvant. Ces deux courbes se rencontrent en un point dont la température coïncide avec celle pour laquelle les solutions aqueuses se prennent en masse.

TRAVAUX DE M. RAOULT

Vérification de la loi de Blagden. — En mesurant les abaissements du point de congélation produits par un grand nombre de substances solides dissoutes soit dans l'eau, soit dans les produits organiques comme la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique, l'acide acétique, etc., M. Raoult a montré que la loi de Blagden était toujours applicable aux dissolutions renfermant moins de $\frac{1}{100}$ de leur poids de sel.

Vérification des travaux de Rudorff. — Pour expliquer les anomalies présentées par certains sels pour lesquels le rapport $\frac{C}{p}$ de l'abaissement C du point de congélation à la quantité p du sel dissous croît toujours avec p , M. Rudorff avait montré que ces sels étaient susceptibles de s'unir à l'eau pour donner des hydrates. En prenant pour mesurer la concentration, non pas le poids du corps anhydre dissous, mais le poids de l'hydrate qui prend tout d'abord naissance, les exceptions disparaissent et la loi de Blagden se vérifie.

Inversement, en supposant exacte la loi de Blagden, on est conduit à considérer, pour certains corps, différents hydrates existant en solution, mais que, jusqu'à présent, on n'a pu isoler.

Loi de Raoult. — En étudiant un grand nombre de solutions étendues (1), M. Raoult est arrivé à formuler la loi suivante :

« Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide capable de se modifier, en abaisse le point de solidification et cela d'autant plus que la solution est plus concentrée ».

Il en résulte que la température à laquelle la congélation d'une dissolution commence est seule fixe et c'est elle qu'il convient de prendre pour le point de congélation.

Soient C, le coefficient d'abaissement du point de congélation d'une solution, P, la quantité de matières dissoutes dans cent parties de dissolvant. Si nous représentons par A, une constante, nous aurons, d'après la loi de Blagden, la relation

$$C = PA \quad \text{d'où} \quad A = \frac{C}{P}.$$

(1) Par solution, étendue, il faut entendre une solution telle que, par refroidissement, elle ne laisse déposer que du *solvant à l'état de pureté*.

La constante A a reçu le nom de coefficient d'abaissement du corps. Si, dans la relation précédente, on fait $P = 1$, on a $C = A$, d'où :

Le coefficient d'abaissement d'un corps est l'abaissement produit par 1 gramme de ce corps dissous dans 100 grammes de solvant.

Si le corps se dissout à l'état d'hydrate, le coefficient d'abaissement est encore donné par la formule précédente, à la condition de désigner par P la quantité de sel hydraté dissous dans cent parties de solvant. En général, il est plus simple de le calculer en fonction du poids du corps anhydre.

Représentons encore par P , la quantité de sel anhydre dissoute dans 100 grammes de solvant. Au contact de l'eau, le sel anhydre s'hydratera et absorbera une certaine quantité d'eau p . Il en résultera une diminution correspondante du poids du solvant. Celui-ci ne sera plus, en réalité, que $100 - p$. La teneur en hydrate pour cent de solvant sera alors

$$\frac{(P + p)_{100}}{100 - p}$$

et le coefficient d'abaissement deviendra

$$A = \frac{C}{\frac{(P + p)_{100}}{100 - p}} = \frac{C(100 - p)}{(P + p)_{100}} = \frac{C(100 - p)}{P \left(1 + \frac{p}{P}\right)_{100}}$$

Si l'on pose $\frac{p}{P} = n$, il vient

$$A = \frac{C(100 - nP)}{P(1 + n)100}.$$

Cette formule donne immédiatement la valeur de A à la condition que n soit connu, c'est-à-dire à la condition que l'on connaisse l'hydrate existant en solution, ce qui n'est pas toujours le cas.

Pour écarter cette difficulté, M. Raoult a proposé de ne considérer que le coefficient d'abaissement apparent donné par la formule

$$A = \frac{C}{P}.$$

Tandis que, pour les corps ne se combinant pas à l'eau, on a, pour A , une valeur indépendante de P , on obtient ici, pour A , des valeurs croissant en même temps que la concentration. Il s'ensuit que si l'on porte, en ordonnées, les valeurs de $\frac{C}{P}$ et, en abscisses, les abaissements du point de congélation, on obtient, dans le premier cas, une droite parallèle à l'axe des x , dans le second, une droite s'écartant graduellement de l'axe des x .

En effet, considérons le coefficient d'abaissement apparent $\frac{C}{P}$ et le coefficient d'abaissement

réel :

$$(1) \quad \frac{C(100 - nP)}{P(1 + n)100} = K.$$

Soit δ , leur différence, nous avons alors :

$$(2) \quad \delta = \frac{C}{P} - K.$$

En éliminant P entre ces deux équations, il vient :

$$\delta = \frac{n}{100} \times C + Kn$$

ou

$$\frac{C}{P} - K = \frac{n}{100} \times C + Kn$$

$$\frac{C}{P} = \frac{n}{100} C + K(n + 1)$$

équation d'une droite faisant, avec l'axe des x , un angle α tel qu'on ait :

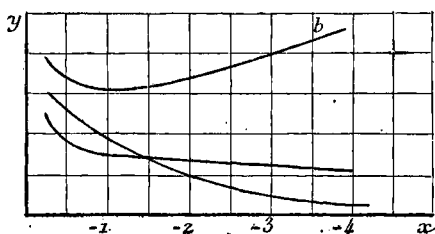
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{n}{100}.$$

M. Raoult a pu construire un certain nombre de ces graphiques d'après des données expérimentales.

Le sel marin, l'acide tartrique ont des coefficients d'abaissement constant. Un grand nombre de corps, au contraire, le sulfate de magnésie, l'acide sulfurique, l'acétate de sodium donnent des graphiques comparable à celui qui est repré-

senté en *b* par la *fig.* 42. Pour d'autres enfin, on observe encore une variation continue du coefficient d'abaissement, mais, au lieu que ce coefficient augmente en même temps que la concentration, il va en décroissant au fur et à

Fig. 42



mesure qu'on opère sur des solutions plus étendues. Tout se passe ici comme si la concentration avait pour effet une condensation progressive des molécules.

Soient, dans ce cas, *P*, le poids de matière dissoute dans 100 grammes d'eau et *C*, l'abaissement ; *q*, le poids de matière non condensée ; *q'*, le poids de matière condensée ; *r* et *r'*, les coefficients d'abaissements à ces deux états, on aura

$$(1) \quad P = q + q'$$

$$(2) \quad C = qr + q'r'$$

r et *r'* devant être constant, d'après la loi de Blagden. On pourra donc poser :

$$(3) \quad r - r' = R$$

(R étant une constante).

Si nous admettons à présent que la quantité q' de matière condensée est proportionnelle à la concentration et, par conséquent, à C, nous pouvons écrire

$$(4) \quad \frac{q'}{P} = C \times P \times Q.$$

(Q étant une constante).

En éliminant q , q' et r' entre les équations (1), (2), (3) et (4), il vient :

$$\frac{C}{P} = -QR C + r$$

équation d'une droite faisant avec l'axe des x un angle dont la tangente ($-QR$) est négatif et qui, par suite, se rapproche de l'axe des x .

En réalité, les graphiques construits comme nous l'avons dit, ne représentent pas des droites, mais des courbes régulières assez semblables à des arcs d'hyperbole (*fig. 42*). La courbure est nettement accentuée vers l'axe des y et tourne sa convexité du côté de l'axe des x . A mesure qu'on s'éloigne de l'axe des y , la ligne devient de plus en plus droite. En général, la partie rectiligne est comprise entre $x = -2^\circ$ et $x = -4^\circ$.

Coefficient d'abaissement à l'origine. — Il résulte de ce qui précède que, dans un grand nombre de cas, le coefficient d'abaissement étant

variable, il est nécessaire pour que celui-ci soit complètement déterminé d'indiquer la concentration correspondante. En général cependant, on convient de considérer ce qu'on appelle le *coefficient d'abaissement à l'origine*.

Le coefficient d'abaissement à l'origine est l'ordonnée du point où la partie rectiligne de la courbe convenablement prolongée coupe l'axe des y . Ce coefficient d'abaissement à l'origine est l'abaissement qu'on observerait pour des concentrations infiniment petites si la loi de variation observée pour des dilutions moyennes était encore applicable, ce qui n'est pas le cas, attendu que les courbes possèdent une partie convexe vers l'axe des x au voisinage de l'origine.

Quoi qu'il en soit la détermination du coefficient d'abaissement à l'origine peut se faire très facilement. Il suffit, pour cela, de mesurer les abaissments C_1 et C_2 correspondants à deux concentrations différentes P_1 et P_2 , choisies de telle façon que C_1 et C_2 soient compris entre -2 et -4° . L'équation de la droite passant par les deux points $\left(C_1 \frac{C_1}{P_1}\right)$ et $\left(C_2 \frac{C_2}{P_2}\right)$ peut-être mise sous la forme

$$\frac{C}{P} = \frac{C_2^2 - C_1^2}{C_2 - C_1} + C + \frac{C_2 \frac{C_2}{P_2} - C_1 \times \frac{C_1}{P_1}}{C_2 - C_1}$$

en faisant, dans cette relation, $C = 0$, on a, pour $\frac{C}{P}$, la valeur :

$$\frac{C}{P} = \frac{C_2 \frac{C_1}{P_1} - C_1 \frac{C_2}{P_2}}{C_2 - C_1}$$

Abaissement moléculaire. — On donne le nom d'abaissement moléculaire d'un corps au produit du poids moléculaire de ce corps par le coefficient d'abaissement relatif au dissolvant envisagé.

Pour les corps suivant la loi de Blagden, on a immédiatement, en désignant par M , le poids moléculaire, par A_0 , l'abaissement à l'origine et par A_m , l'abaissement moléculaire :

$$A_m = MA_0 = M \times \frac{C}{P}.$$

Lorsque $\frac{C}{P}$ n'est pas constant, augmente, par exemple, avec la concentration, on a :

$$A_m = KM'$$

en représentant par K , le coefficient d'abaissement du corps combiné au dissolvant calculé d'après la formule :

$$K = \frac{C(100 - nP)}{P(1 + n)100}$$

et par M' , le poids moléculaire de la combinaison du corps avec le dissolvant.

En désignant comme précédemment (p. 122) par P , la quantité de sel anhydre dissous dans 100 grammes de solvant, par p , la quantité d'eau nécessaire pour la formation de l'hydrate et posant $\frac{C}{P} = n$, on peut écrire :

$$\frac{p}{P} = \frac{M' - M}{M} = n$$

d'où

$$M' = M + nM \quad A_m = KM (1 + n)$$

Si, dans l'équation, (p. 124) :

$$\frac{C}{P} = \frac{n}{100} C + K(n + 1)$$

relative à la partie rectiligne de la courbe, on fait $C = 0$, on aura pour l'abaissement à l'origine :

$$\frac{C}{P} = K(n + 1) \quad \text{d'où} \quad K = \frac{C}{P} (n + 1)$$

et, par suite :

$$A_m = \frac{C}{P(n + 1)} M (1 + n) = \frac{C}{P} M$$

Cette formule montre que, pour avoir l'abaissement moléculaire vrai du corps dissous et combiné au solvant, il faut multiplier l'ordonnée à l'origine $\frac{C}{P}$ par le poids moléculaire du corps.

Dans le cas où $\frac{C}{P}$ diminue quand la concentra-

tion augmente, l'abaissement moléculaire vrai est encore très facile à calculer. Nous avons vu qu'on avait alors (équation p. 126) :

$$\frac{C}{P} = - QRC + r$$

pour $C = 0$, on a :

$$\frac{C}{P} = r$$

d'où il résulte encore, comme précédemment :

$$\Lambda_m = \frac{C}{P} \cdot M$$

$\frac{C}{P}$ représentant le coefficient d'abaissement à l'origine.

On peut donc dire que, dans tous les cas :

L'abaissement moléculaire vrai est égal au poids moléculaire des corps dissous multiplié par le coefficient d'abaissement à l'origine :

On tire de là :

$$M = \frac{\Lambda_m \times P}{C}.$$

Cette formule donne le poids moléculaire d'un corps lorsqu'on connaît Λ_m , les autres valeurs P et C étant facilement déterminées expérimentalement.

D'un grand nombre d'expériences, M. Raoult, a pu déterminer les différentes valeurs de Λ_m pour un certain nombre de solvants.

Abaissement moléculaire dans l'eau. — Les abaissements moléculaires dans l'eau sont toujours voisins des nombres suivants :

$A_m = 35$, pour tous les sels des métaux monovalents à acide monobasique (tels que : acide chlorhydrique, soude, chlorure de sodium, acétate de soude, azotate de soude).

$A_m = 40$, pour tous les sels neutres des métaux monovalents à acides bibasiques (tels que : acide sulfurique, sulfate d'ammoniaque, carbonate de potasse, chromate de potasse).

$A_m = 45$, pour les sels des métaux bivalents à acides monobasiques forts (tels que : chlorure de calcium, azotate de cadmium).

$A_m = 19$, pour les sels des métaux bivalents à acides bibasiques forts (tels que le sulfate, le chromate de magnésie).

$A_m = 130$, pour les chlorures et azotates des métaux trivalents (tels que le chlorure d'aluminium $Al^3 Cl^6$ et l'azotate $Al^3 (AzO^3)^6$).

Enfin, toutes les matières organiques, à l'exception des ammoniums composés et de l'acide oxalique, donnent toutes la même valeur pour A_m :

$$A_m = 13,5$$

Des données précédentes, M. Raoult a déduit la loi générale suivante :

L'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort monobasique ou bibasique est égal à la somme des abaissements moléculaires partiels des radicaux métalliques et des radicaux acides dont il est formé.

On peut calculer facilement ces abaissements moléculaires partiels des radicaux, en comparant les résultats obtenus avec diverses séries de sels dans lesquels on fait varier successivement le métal et le radical acide.

L'expérience montre que si, dans un chlorure ou dans un nitrate, on remplace le potassium K, par exemple, par la quantité correspondante de magnésium $\frac{\text{Mg}}{2}$, l'abaissement moléculaire diminue de 11 dans les deux cas.

De même, si dans un chlorure, on remplace l'atome de chlore par la quantité correspondante $\frac{\text{SO}^4}{2}$ sans changer le métal, l'abaissement moléculaire diminue de 14,5 unités. On peut donc écrire :



Pour déterminer la part qui revient aux éléments électropositifs et électronégatifs, M. Raoult admet qu'il existe un rapport constant entre les

abaissements partiels des radicaux électropositifs et électronégatifs de même valeur ; c'est-à-dire la relation :

$$(3) \quad \frac{K^2}{Cl^2} = \frac{Mg}{SO^4} = \frac{K^2 - Mg}{Cl^2 - SO^4} = \frac{22}{29}.$$

La quatrième relation nécessaire pour résoudre la question est donnée par l'expérience. En mesurant l'abaissement moléculaire du sulfate de magnésie, on trouve 19.

On a donc :

$$(4) \quad SO^4 + Mg = 19.$$

Des équations 3 et 4, on tire tout de suite :

$$Mg = 8 \quad SO^4 = 11.$$

En déterminant de même l'abaissement moléculaire du chlorure de potassium, on aurait une nouvelle relation :

$$(5) \quad Cl^2 + K^2 = 70,$$

qui, combinée avec l'équation (3), donne immédiatement

$$K = 15, \quad Cl = 20.$$

Par ce procédé, M. Raoult a pu déterminer les abaissements moléculaires d'un grand nombre de radicaux acides ou métalliques. Les résultats

auxquels il est arrivé confirment les travaux de M. de Coppet :

Radicaux acides monovalents :

Cl, Br, OH, AzO³. $\Lambda_m = 20$.

Radicaux acides bivalents :

SO⁴, CrO⁴ $\Lambda_m = 11$.

Radicaux métalliques monovalents :

H, K, Na, AzH⁴ $\Lambda_m = 15$.

Radicaux métalliques bi ou polyvalents :

Ba, Mg, Al³. $\Lambda_m = 8$.

Un fait digne de remarque, c'est que les radicaux acides ou métalliques monovalents ont des abaisséments sensiblement doubles de ceux des radicaux de même genre bivalents.

On arrive ainsi, par le calcul, à des nombres très voisins de ceux donnés par l'expérience.

Des mesures directes ont donné :

	Calc.	Obs.
KOH	15 + 20 = 35	37,1
HCl	15 + 20 = 35	35,6
NaCl	15 + 20 = 35	34,4
BaCl ²	8 + 2 × 20 = 48	44,8
AzO ³ H.	15 + 20 = 35	34,5
(AzO ³) ₂ S ₂	8 + 2 × 20 = 48	44,2
CrO ⁴ K ²	2 × 15 + 11 = 41	39,5
CrO ⁴ Mg	2 × 8 + 11 = 27	29,5

La vérification n'a plus lieu si on considère des bases ou des acides faibles. Dans ce cas, les abaissements moléculaires calculés sont notablement supérieurs aux abaissements moléculaires trouvés expérimentalement.

Abaissements moléculaires dans les différents solvants. — Si, à l'eau, on substitue d'autres solvants organiques ou autres, on arrive à des résultats plus simples. En général, les abaissements moléculaires des corps en dissolution étendue se rapprochent de deux valeurs moyennes, variables avec la nature du dissolvant et qui sont entre elles dans le rapport de 2 à 1. Le plus grand des deux abaissements peut être considéré comme normal ; c'est lui qui se présente le plus souvent.

Valeurs de A_m .

Nom du dissolvant	A_m	Observations
Acétoxime	52,9	} Excepté pour les acides minéraux forts.
Acide acétique	39,0	
// caprique	41,7	
// formique	29,0	
// hypoazotique	41,0	
// laurique	44,0	
// palmitique	44,0	

Valeurs de A_m (suite).

Nom du dissolvant	A_m	Observations
Acide phénylpropionique.	82,6	Pour les chlorures minéraux et tous les composés organiques à l'exception des alcools, des phénols et des acides. Pour les alcools les moins élevés dans la série et les acides.
" stéarique.	42,5	
Alcool cétylique.	59,7	
Anéthol.	61,2	
Azobenzène	77,6	
Benzène.	49	
Benzène.	25	
Benzophénone	87,8	
Biphenyle	79,4	
Bromophénol (para)	98	
Bromure d'éthylène	119	
" stannique	278	
Crésol (para)	69,6	
Diphénylamine	88	
Diphénylméthane	65,6	
Étain.	287	
Mercure.	425	
Naphtalène	74	
Nitrobenzine	73	
Phénol	72	
Sodium	90	
Thymol	73,9	
Toluidine (para).	51,1	

APPLICATIONS DE LA LOI DE RAOULT

Détermination des poids moléculaires (cryoscopie). — Comme nous l'avons dit précédemment, p. 130, on a, entre le poids P d'un corps dissous dans 100 grammes de solvant, son poids moléculaire et l'abaissement du point de congélation du solvant, la relation :

$$M = \frac{A_m \times P}{C},$$

dans laquelle A_m désigne le coefficient d'abaissement à l'origine.

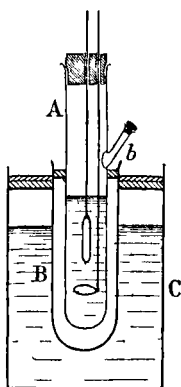
Cette équation sert à déterminer M lorsqu'on opère avec des solvants pour lesquels A_m est connu.

Dans les laboratoires, l'appareil le plus courant est celui représenté par la *fig. 43*.

Le tube laboratoire contenant la solution est formé d'un grand tube à essai, en verre, à parois assez épaisses pour être résistantes ; aux deux tiers environ de sa hauteur, à partir du bas, il est muni d'une tubulure latérale soudée et inclinée de bas en haut. La partie inférieure du tube, au-

dessous de la tubulure *b* a un volume d'en-

F ig. 43



viron 25 centimètres cubes. On peut placer au fond de ce tube A quelques rognures de lames de platine à angles vifs, destinés à empêcher la surfusion du liquide à cryoscooper, mais cette précaution n'est pas absolument nécessaire.

Le tube laboratoire est enveloppé, dans la partie inférieure, au-dessous de la tubulure latérale, d'un second tube en verre plus large, B, maintenu par un bouchon; enfin, cet ensemble plonge dans le vase réfrigérant C, contenant le mélange frigorifique.

Pour faire une détermination, on commence par tarer le tube laboratoire et on y verse environ 15 grammes de dissolvant. Les parois supérieures du tube sont alors soigneusement essuyées au papier buvard, et on pèse l'appareil au centigramme près. On en déduit exactement le poids du liquide. On introduit alors un gros fil de platine recourbé comme l'indique la figure et qui sert d'agitateur, puis on fixe un thermomètre donnant facilement le 50° de

degré, par l'intermédiaire d'un bouchon percé.

En C, on verse alors la solution réfrigérante. Sa température doit être au plus de 2 à 5° inférieure à celle de la solution. Avec l'acide acétique glacial, par exemple, qui fond vers 16°, on emploie comme moyen frigorifique, de l'eau dont on abaisse la température par addition progressive de morceaux de glace. Pour la benzine qui fond à 5°,5, on remplit le vase C avec des morceaux de glace, puis on y verse de l'eau à 0°.

Dans le cas où on opérerait avec l'eau, on emploie comme liquide réfrigérant un mélange de glace et d'eau auquel on ajoute assez de sel marin pour amener la température vers — 2 à — 4°. Il faut, pendant le refroidissement, agiter constamment le liquide et suivre avec grand soin la marche du thermomètre. L'extrémité de la colonne mercurielle descend d'abord rapidement, puis plus lentement. A un certain moment, on la voit alors remonter brusquement et rester stationnaire pendant un temps assez long. On note soigneusement cette température : c'est la température de congélation du solvant.

On peut alors sortir le tube laboratoire du mélange réfrigérant, et lorsque la température est remontée de quelques degrés, recommencer à nouveau l'expérience. Les températures de con-

gélation observées dans les deux expériences doivent être égales, aux erreurs de lecture près.

Par le tube *b*, on introduit maintenant une quantité pesée du corps dont on veut déterminer le poids moléculaire. Cette quantité doit être telle qu'on puisse observer un abaissement d'environ un degré. On procède ensuite à une autre série de déterminations comme nous l'avons expliqué précédemment.

La valeur des poids moléculaires, déduites de la cryoscopie, sont exactes à moins de 1 %.

Détermination de la basicité des acides. — En faisant usage des données de M. Raoult, concernant les abaissements partiels des radicaux acides et des métaux (voir p. 134), on peut déterminer la basicité d'un acide.

En effet, soit Σ , le poids du sel neutre alcalin renfermant un atome de métal alcalin, on aura :

Pour les acides monobasiques :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma = 35.$$

Pour les acides bibasiques :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma = 20.$$

Pour les acides polybasiques :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma < 20.$$

Détermination de l'atomicité d'un métal.

— On aura de même, en désignant par Σ_1 , le poids d'un azotate, d'un chlorure, d'un bromure contenant une molécule d'acide :

Pour les métaux monovalents :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma_1 = 35.$$

Pour les métaux bivalents :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma_1 = 22,5.$$

Pour les métaux polyvalents :

$$\frac{C}{P} \times \Sigma_1 < 22,5.$$

Équilibres chimiques : Partage des bases et des acides. — La loi de Raoult est applicable aux mélanges. Lorsque plusieurs corps, sans action chimique l'un sur l'autre, sont dissous dans un même liquide, chacun agit comme s'il était seul. L'abaissement C du point de congélation est la somme des abaissements partiels que chacun de ces corps produirait isolément à la température de congélation du mélange s'il restait seul, et cela à $\frac{1}{70}$ près.

Si l'on opère sur des solutions de sels susceptibles de réagir en dissolution l'un sur l'autre, il est bien évident que l'on doit tenir compte

dans le calcul, non plus des deux sels primitifs, mais aussi de ceux formés pendant les doubles décompositions. Supposons, par exemple, que nous opérions sur une solution composée de :

Eau	100 gr
Acide chlorhydrique. . .	36 gr,5 (soit 1 mol.)
Acétate de soude	82 gr (soit 1 mol.)

Le phénomène de la dissolution sera accompagné du partage de la soude entre les acides acétique et chlorhydrique. Lorsque l'équilibre sera établi, soit x , la fraction d'acide resté inaltéré et représentons par A_1, A_2, A_3, A_4 , les coefficients d'abaissement correspondants à l'acide chlorhydrique, à l'acétate de sodium, au chlorure de sodium et à l'acétate de soude. L'abaissement observé résultera :

1° De l'abaissement produit par l'acide et l'acétate de soude qui n'ont pas réagi. Ce premier abaissement est égal à :

$$x(36,5 A_1 + 82 A_2).$$

2° De l'abaissement produit par l'acide acétique et le chlorure de sodium provenant de la double décomposition. Cet abaissement est égal à :

$$(1 - x)(58,5 A_3 + 60 A_4).$$

En désignant par C, l'abaissement observé, on aura :

$$C = x(36,5 A_1 + 82 A_2) + (1 - x)(58,5 A_3 + 60 A_4).$$

C, A_1 , A_2 , A_3 et A_4 pouvant être facilement mesurés expérimentalement, on en déduit la valeur de x . M. Raoult a pu, par cette méthode, étudier non-seulement le partage des acides et des bases, mais l'action de l'eau sur les sels doubles, sur l'acide tartrique racémique, etc.

Loi de Nernst. — Lorsque le corps à cryoscopier n'admet pas de dissolvant solidifiable, on peut arriver à la détermination de la grandeur moléculaire en se basant sur les ingénieuses expériences de M. Nernst (1).

Supposons deux liquides A et B, dont l'un, A, ne soit que très peu soluble dans l'autre, B. L'eau et l'éther nous fournissent un exemple de ce genre. Considérons, à présent, un corps soluble dans l'éther et non dans l'eau. L'expérience montre que l'éther tenant en dissolution un corps tel que a se dissout, dans l'eau, en moindre quantité que l'éther pur. L'eau pure se congèle à 0°, l'eau saturée d'éther à un point de congélation déterminée par la loi de Raoult

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 6. 16.

et correspondant à une température de t degrés. Le mélange liquide contenant l'eau, et la solution éthérée du corps a se congèle à une température θ comprise entre 0 et t° . En d'autres termes, la présence dans l'éther, à l'état dissous, d'une quantité d'un corps étranger, a pour résultat le relèvement du point de congélation de mélange d'une quantité $\theta - t$.

Le relèvement moléculaire du point de congélation est constant pour deux liquides déterminés. — Dans le cas de l'eau et de l'éther, par exemple, la constante est égale à 3,06; En désignant par M , le poids moléculaire de a , par m , le nombre de grammes de a dissous dans 100 grammes d'éther, par τ , le relèvement du point de congélation de l'eau saturée d'éther, on aura :

$$M = 3,06 \frac{m}{\tau}.$$

CHAPITRE VII

POINTS D'ÉBULLITION DES SOLUTIONS

Historique. — Nous avons vu, dans le chapitre précédent, les remarquables résultats auxquels a conduit l'étude approfondie de la congélation des solutions. L'abaissement du point de congélation d'un solvant ne dépend que de la grandeur moléculaire du corps dissous et de la nature de ce solvant. Que le corps dissous soit solide, liquide ou gazeux, la loi est toujours la même.

L'élévation de la température d'ébullition des solutions salines, a été observé depuis déjà de longues années. Dès 1835, Legrand publiait le résultat de ses recherches sur ce sujet dans les *Annales de Chimie et de Physique*⁽¹⁾. Pour produire une même élévation du point d'ébullition,

(1) *An. de Ch. et de Ph.*, 2^e série, t. LIX, p. 426.

ce savant constata qu'il fallait des poids variables des différents sels. C'est ainsi qu'en cherchant les quantités de sels qu'il fallait dissoudre dans 100 parties d'eau pour observer une élévation de 1 degré du point d'ébullition, il arriva aux résultats suivants :

Élévation de température	Sel marin	Chlorure de potassium	Sulfate de soude	Chlorure de calcium
1°	7,7	9,0	9,3	10,0
2°	13,4	17,1	18,7	16,5
3°	18,3	24,5	28,2	21,6
4°	23,1	31,4	37,9	25,8
5°	27,7	37,8	47,7	29,4
6°	31,8	44,2	57,6	32,6
7°	35,8	50,5	67,7	35,6
8°	39,7	56,9	77,9	38,5
10°	„	„	98,8	44,0
12°	„	„	120,3	49,7
15°	„	„	153,7	58,6
20°	„	„	212,6	73,6

Les expériences de Von Babo ⁽¹⁾, Wüllner ⁽²⁾, Tamman et autres, eurent pour résultat de démontrer que, pour les solutions aqueuses, en

(1) *Berichte der Freiburger naturforschenden Gesellschaft*, t. XVII et XVIII.

(2) *Ann. de Poggendorf*, t. CIII, p. 129, t. CX, p. 564.

représentant par f , la tension de vapeur de l'eau à la température de l'expérience, par f' , la tension de vapeur de la solution aqueuse, le rapport $\frac{f-f'}{f}$ était indépendant de la température.

C'est à M. Raoult que revient encore l'honneur d'avoir généralisé les résultats de ses devanciers, et d'avoir su tirer, d'un grand nombre de recherches, une nouvelle méthode pour la détermination des poids moléculaires, méthode évidemment moins exacte que celle basée sur l'abaissement des points de congélation des solutions, mais pouvant, dans certains cas, rendre de grands services.

Les résultats obtenus avec les dissolutions salines ne sauraient être généralisés comme pour la cryoscopie ; les expériences de Magnus, de Regnault, d'Alluard et de beaucoup d'autres physiciens sur la température d'ébullition des solutions de liquide dans les liquides (mélanges de liquides) montrèrent que, dans la plupart des cas, la loi de variation du point d'ébullition était très difficile à déterminer et paraissait variable suivant les liquides examinés.

On est donc conduit à étudier séparément la loi de variation du point d'ébullition des solutions renfermant des composés fixes, c'est-

à-dire non susceptibles d'entrer en ébullition même à une température bien supérieure à la température d'ébullition du solvant ; 2° les phénomènes observés lors de l'ébullition du mélange de plusieurs liquides. Nous ne nous occuperons que des variations des points d'ébullition des solutions renfermant des composés fixes.

C'est à Wullner qu'on doit les premières données précises sur ce sujet. Elles ont été complétées par M. Raoult qui les a formulées dans la loi suivante :

Loi de Wüllner et de Raoult. — Quel que soit la nature du corps fixe dissous dans un liquide, la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ est proportionnelle à la concentration, si l'on considère des solutions étendues.

En posant $\frac{f-f'}{f} = C$ et désignant par P, la quantité de substances dissoutes dans 100 parties de solvant, et par A, une constante, nous aurons, d'après cette loi :

$$(1) \quad C = PA,$$

d'où

$$A = \frac{C}{P}.$$

Cette formule est applicable, dans la pratique, en considérant comme fixes les composés dont

les points d'ébullition sont supérieurs d'au moins 40° à la température du solvant, et en opérant sur des solutions dont la concentration varie de 5 à 20 %.

Le coefficient A correspond au coefficient d'abaissement dont nous avons parlé en cryoscopie. Comme lui, il est susceptible de prendre des valeurs légèrement différentes suivant la concentration de la liqueur. En portant, en ordonnées, les valeurs de $\frac{C}{P}$ et, en abscisses, celles de P, on obtient, en général, une courbe se confondant, sur une grande longueur, avec une droite. Cette droite prolongée coupe l'axe des y en un point dont l'ordonnée représente le coefficient d'abaissement de tension de vapeur à l'origine A_0 .

L'abaissement correspondant à une molécule de corps dissous est alors donné par la formule :

$$(2) \quad A_m = MA_0,$$

M désignant le poids moléculaire du corps dissous.

Pour des concentrations comprises entre 5 et 20 %, on a approximativement :

$$A_0 = \frac{C}{P}.$$

en substituant dans la formule (2), il vient :

$$(3) \quad A_m = M \cdot \frac{C}{P}.$$

A_m a été déterminé par M. Raoult pour un certain nombre de corps. Il a trouvé par exemple :

Benzène . . .	0,795	Eau	0,185
Éther	0,770	Acide formique.	0,713
Acétone. . . .	0,590	Acide acétique .	0,978
Alcool	0,465		

Cette valeur de A_m étant donnée, on tire immédiatement de la formule (3)

$$(4) \quad M = A_m \frac{P}{C}.$$

Cette formule prend une forme plus commode pour les déterminations expérimentales lorsqu'on substitue aux abaissements de tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition.

Cette substitution peut se faire très facilement en remarquant que, pour de très petits intervalles de température, l'accroissement de la tension de vapeur est proportionnel à la variation de température. En désignant par γ , l'élévation du point d'ébullition pour 1 degré et par θ , la différence de température, on pourra écrire

$$(5) \quad f - f' = \gamma\theta.$$

Or, la formule (4) peut s'écrire

$$M = A_m \frac{Pf}{f - f'},$$

et, en remplaçant $f - f'$, par sa valeur tirée de (5), il vient

$$M = \frac{A_m Pf}{\gamma \theta} = \frac{A_m P}{\theta} \cdot \frac{f}{\gamma}.$$

Pour l'eau, en particulier, le rapport $\frac{f}{\gamma}$ est connu, puisqu'il représente l'accroissement de tension pour un intervalle de température de 1 degré. En désignant par B ce rapport, on a tout simplement

$$M = A_m \cdot B \cdot \frac{P}{\theta},$$

et, en posant $A_m \cdot B = K$,

$$M = K \frac{P}{\theta}.$$

Voici quelques valeurs de K données par M. Raoult :

Eau	K = 5,2
Alcool	11,5
Éther.	21
Chloroforme	36,6
Sulfure de carbone.	23,7
Acétone.	16,8
Acide acétique	25,3
Benzène.	26,7
Acétate d'éthyle.	26,1
Bromure d'éthylène	63,2
Aniline	32,2
Phénol	30,4

Ces valeurs sont les plus fréquentes. Avec certains solvants cependant, on observe comme pour les coefficients d'abaissement des points de congélation diverses valeurs pour K . Ces valeurs dépendent alors du corps dissous.

C'est ce qui arrive, en particulier, avec les dissolutions de certains composés; l'acide benzoïque, par exemple dans la benzine, l'aniline, le nitrobenzène, l'acide valérienique, le thymol dans le sulfure de carbone, donnent, pour K , des nombres trop grands. Tout se passe comme si, en solution, les molécules avaient subi une condensation, comme si deux molécules, par exemple, s'étaient condensées en une. Une anomalie, tout à fait générale, s'observe avec les sels métalliques en solution aqueuse. Comme pour la cryoscopie, l'effet produit peut se calculer en faisant la somme de deux constantes dépendant, l'une uniquement du radical électropositif, l'autre uniquement du radical électronégatif.

Les valeurs des diminutions partielles des tensions produites par les radicaux salins dans 100 grammes d'eau, sous des poids égaux à leurs poids atomiques sont égales à

Radicaux négatifs monovalents (Cl . OH . AzO ³)	0,18
" " bivalents (SO ⁴ . CrO ⁴)	0,09
Radicaux positifs monovalents	0,16
" " bivalents	0,08

Lorsqu'on opère, non plus sur des dissolutions étendues, mais sur des dissolutions concentrées les lois précédemment mentionnées ne s'appliquent plus. L'abaissement de tension de vapeur croît beaucoup plus vite que ne l'exigerait la loi de Raoult.

Ceci ressort nettement du tableau suivant qui donne les températures d'ébullition de quelques solutions salines saturées :

Nom du Sel dissous	Point d'ébullition	Quantité de sel 0/0 d'eau
Acétate de potassium . . .	169°	800
" de sodium	124, 4	209
Azotate d'ammonium	164	209
" de calcium	151	362
" de potassium	116	335
" de sodium	121	224,8
Carbonate de potassium . . .	135	205
" de sodium	104, 6	48,5
Chlorate de potassium	104, 2	61,5
Chlorure d'ammonium	114, 2	89
" de baryum	104, 4	60
" de strontium	117, 8	117,5
" de calcium	179, 5	325
" de potassium	108, 4	59,4
" de sodium	108,4	40,2
Phosphate de sodium	106, 6	112,6
Tartrate neut. de potassium.	114, 7	276,2

APPLICATIONS DE LA LOI DE RAOULT

Les applications sont tout à fait semblables à celles qu'on déduit de la mesure des points de congélation des solutions. Nous nous occuperons ici que de la détermination des poids moléculaires. Celle-ci peut se faire en employant l'une des deux formules que nous avons données précédemment :

$$(1) \quad M = \Lambda_m \frac{P}{C}$$

et

$$(2) \quad M = K \frac{P}{\theta}$$

La formule (1) conduit à la mesure des tensions de vapeur $\left(C = \frac{f - f'}{f}\right)$, la seconde, à la mesure des points d'ébullition (θ étant égale comme nous l'avons vu à la différence de température d'ébullition du solvant pur et du solvant tenant en dissolution le corps dont on cherche le poids moléculaire).

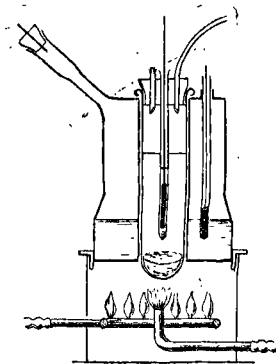
La détermination des poids moléculaires d'après la formule (1) constitue la tonométrie; l'ébullioscopie est la détermination des poids

moléculaires basée sur la détermination de températures d'ébullition.

Tonométrie. — Jusqu'à présent les procédés indiqués par différents auteurs pour la détermination des tensions de vapeur n'ont pas donné de résultat pratique. Aussi doit on toujours opérer à la température d'ébullition et effectuer la détermination des poids moléculaires de la façon suivante :

Ébullioscopie. — L'appareil le plus habituellement employé consiste en une sorte d'éprouvette à gaz d'une longueur de 170 centimètres et de 45 millimètres de largeur (fig. 44). Cette éprouvette peut être en verre ou en métal (cuivre ou platine). Le cuivre doré paraît le métal le plus pratique pour la construction de

Fig. 44



cet appareil. On introduit, dans ce tube, 4 à 5 centimètres cubes de verre grossièrement pilés, puis une certaine quantité du liquide pur employé comme solvant. L'appareil est alors fermé

à l'aide d'un bouchon à trois trous. L'ouverture centrale est destinée à recevoir un tube de verre renfermant une petite quantité de mercure. Ce tube doit descendre à 2 centimètres cubes environ du fond de l'éprouvette, il sert à contenir le thermomètre de précision divisé en centièmes de degré avec lequel on mesure la température d'ébullition.

Quant aux autres ouvertures, l'une livre passage à un tube recourbé qui sera réuni à un réfrigérant ascendant. L'autre sert à l'introduction du corps dont on veut déterminer le poids moléculaire.

Pour protéger l'appareil contre les causes extérieures de refroidissement, on se sert d'une petite étuve annulaire en métal dans laquelle on fait bouillir du dissolvant pur. Cette étuve est reliée également à un réfrigérant ascendant. Elle est chauffé à l'aide d'une série de becs de gaz disposés circulairement au-dessous. L'ébullioscope est placé dans la partie centrale et chauffé directement avec un bunsen. Il doit descendre un peu plus bas que le fond de l'étuve.

L'étuve est munie d'un orifice pour permettre l'introduction d'un thermomètre.

Il est de toute nécessité, pour obtenir des résultats exacts, d'habituer le thermomètre à la

température à laquelle se fera l'observation. On y arrive en le laissant au moins une demi-heure dans l'étuve pendant que le liquide est en pleine ébullition. On ne le retire qu'au moment de faire les mesures pour le plonger dans l'ébullioscope.

Le thermomètre étant habitué à la température qu'il va marquer, on chauffe le liquide à l'ébullition en observant le thermomètre de minute en minute à l'aide d'une lunette quand il reste fixe pendant cinq minutes, on note sa température et la pression barométrique. On a ainsi la première donnée.

On laisse refroidir l'appareil, on ajoute un poids P de substance, on porte à nouveau t à l'ébullition et l'on note comme précédemment la température et la pression. En général, la pression restant constante, la différence θ des températures observées donne tout de suite le poids moléculaire.

On arrive ainsi, d'après M. Raoult, à déterminer les poids moléculaires à moins de 2 % près.

CHAPITRE VIII

—

DISSOLUTION DES GAZ

Coefficient de solubilité. — Lorsqu'un gaz est en contact avec un liquide, il est susceptible dans le plus grand nombre des cas d'entrer en solution. On peut s'en rendre facilement compte en faisant bouillir le liquide. Le gaz dissous se sépare alors sous forme de bulles qu'on peut recueillir et analyser. La quantité de gaz dissoute dépend non seulement de la nature du gaz et de celle du dissolvant, mais encore de la pression sous laquelle s'effectue cette dissolution.

Soit v , le volume qu'aurait, à 0° et pour la force élastique du gaz qui surmonte le liquide, la dissolution étant achevée, la masse d'un gaz susceptible de se dissoudre dans un volume V d'un liquide déterminé; la valeur du rapport $\frac{v}{V}$ est ce qu'on appelle le coefficient de solubilité C du

gaz dans le liquide considéré à la température de l'expérience.

Si l'on suppose que le gaz suit exactement la loi de Mariotte, l'expression du coefficient de solubilité prend une autre forme. Soit h , la force élastique que posséderait le gaz dissous s'il occupait seul le volume du dissolvant, soit v , le volume qu'aurait la même masse de gaz pour la force élastique finale H de ce gaz dans l'atmosphère qui surmonte le liquide ; d'après la loi de Mariotte, on a

$$Vh = vH$$

d'où

$$\frac{h}{H} = \frac{v}{V} = C$$

et

$$v = VC, \quad h = HC.$$

Le coefficient de solubilité d'un gaz peut donc être considéré comme égal au rapport qui existe entre la force élastique qu'aurait la masse de gaz dissoute, si elle occupait seule le volume du dissolvant et la force élastique du gaz qui surmonte le liquide, une fois la dissolution achevée.

Connaissant le coefficient de solubilité d'un gaz, on peut facilement calculer le poids de gaz dissous dans un volume V de solvant sous une pression H .

En effet, soient v , le volume qu'occuperait le gaz dissous sous la pression H qui surmonte le liquide après la dissolution et d , sa densité, on aura, d'après la formule bien connue :

$$p = v \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha t} \times d \times 1,293.$$

Or si C_t représente le coefficient de solubilité à t° , on aura

$$(1) \quad p = VC_t \frac{H}{760} \frac{1}{1 + \alpha t} \times d \times 1,293.$$

Le coefficient de solubilité d'un gaz est indépendant de la force élastique du gaz qui s'exerce à la surface de la solution, pour les gaz peu solubles et suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction. Pour ces derniers, le coefficient de solubilité croît avec la pression. Le coefficient de solubilité d'un gaz est fonction de la température. Il diminue au fur et à mesure que la température s'élève, et il devient, en général, nul avant qu'on atteigne la température d'ébullition du solvant.

La relation (1) montre que la quantité de gaz dissoute est :

- 1° Proportionnelle au volume du dissolvant, ce qui est évident *a priori* ;
- 2° Proportionnelle au coefficient de solubilité ;

3° Proportionnelle à la pression qui surmonte le liquide une fois la dissolution achevée.

Cette dernière propriété des solutions aqueuses a été énoncée pour la première fois par Henry. Elle est connue sous le nom de loi de Henry.

Courbes de solubilité. — Comme la quantité de gaz dissoute est fonction en même temps de la pression et de la température, les courbes de solubilité pourront être construites en supposant, soit la pression, soit la température constantes.

Si l'on cherche, pour une même température, à représenter graphiquement la relation qui relie la

quantité de gaz dissoute dans un volume déterminé de solvant à la pression qui exerce sur le liquide, on obtiendra une droite plus ou moins inclinée sur l'axe des x et partant de l'origine. L'équation de cette droite est

$$p = KC'H;$$

en posant

$$K = \frac{dV}{760} \frac{1}{1 + \alpha t} \times 1,293,$$

le coefficient angulaire de cette droite KC' , est

Fig. 45

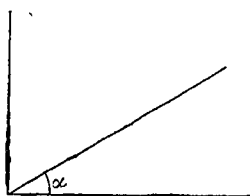
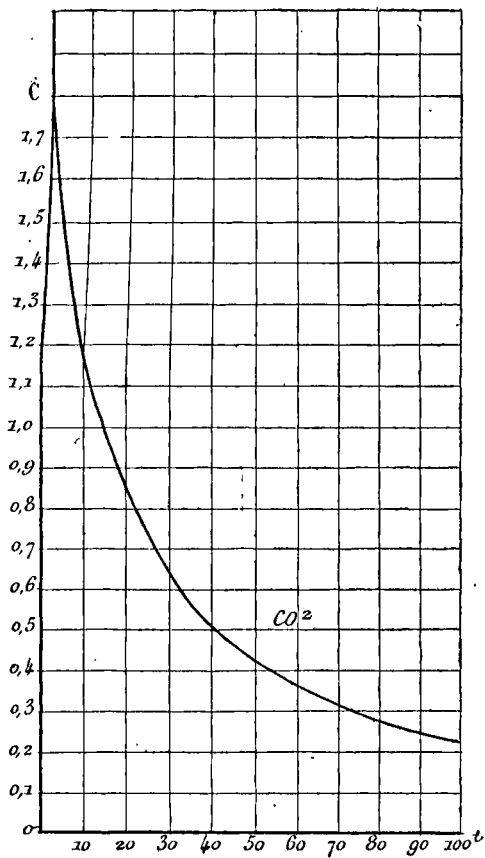


Fig. 46



donc proportionnel au coefficient de solubilité.

On a donc, à une constante près :

$$\operatorname{tg} \alpha = C_i,$$

en représentant par α , l'angle de la droite avec l'axe des x (fig. 45).

En opérant, au contraire, à des pressions invariables, on peut représenter graphiquement

Fig. 47

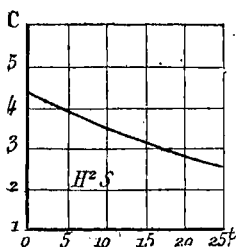
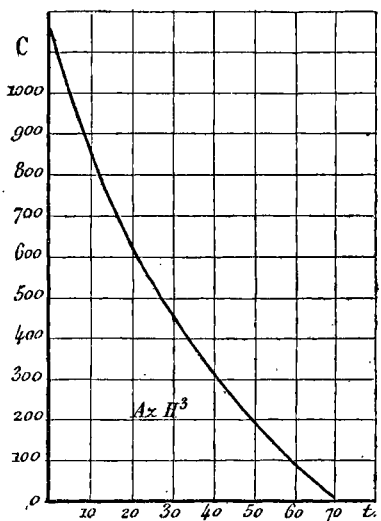
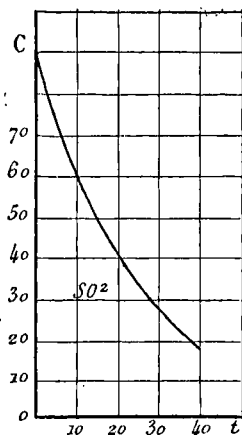


Fig. 48



la relation qui existe entre la quantité de gaz

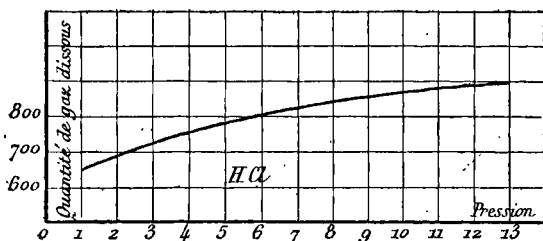
Fig. 49



dissoute ou, ce qui revient au même, le coefficient de solubilité et la température. Dans ce cas, on obtient non plus des droites mais, en général, des courbes de forme parabolique, comme celles qui sont représentées par les *fig.* 46, 47, 48, 49.

Courbes de solubilité anormales.—Lorsqu'on cherche à construire les courbes de solubilité de certains gaz

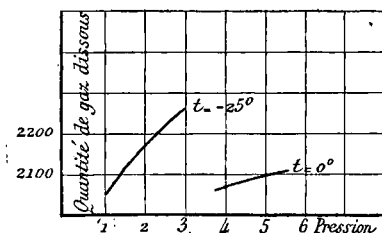
Fig. 50



sous des pressions croissantes, on s'aperçoit très rapidement que le graphique obtenu ne coïncide

pas du tout avec une droite passant par l'origine. Le résultat est très net avec les acides, les hydracides par exemple. L'acide chlorhydrique (*fig. 50*) donne une courbe telle que la quantité du gaz dissoute est presque indépendante de la

Fig. 51



pression. L'acide bromhydrique se comporte tout à fait de même (*fig. 51*).

L'explication de ces anomalies apparentes est d'une extrême simplicité. L'acide chlorhydrique ne se dissout pas seulement au contact de l'eau, mais se combine avec elle et, par suite, la courbe de solubilité ne représente plus un phénomène simple.

Les solutions ainsi obtenues se comportent comme des solutions de sels. C'est ainsi que, vis-à-vis de la plupart des corps, elles possèdent un pouvoir dissolvant plus faible. Nous ne citerons ici que l'exemple bien connu de la solubilité des chlorures, plus faible dans l'acide chlor-

hydrique que dans l'eau pure. Les exceptions que paraissent présenter certains chlorures métalliques, sont dues à ce que ces différents sels sont susceptibles de se combiner avec l'hydra-

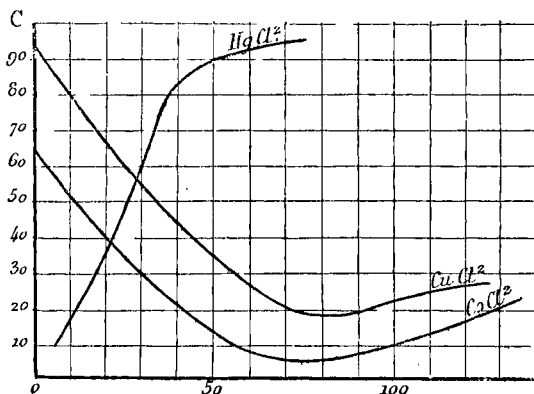


Fig. 52. — En abscisses, est porté le nombre de milli-molécules d'HCl contenus dans 10 centimètres cubes de solution.

En ordonnées, est porté le nombre de $\frac{\text{milli-molécules}}{2}$ de chlorures contenus dans 10 centimètres cubes de solution.
Température = 0.

cide pour donner des chlorhydrates de chlorure. C'est le cas, par exemple, du chlorure mercurique (fig. 52). La solubilité du chlorure de plomb présente un double intérêt. Comme on le voit d'après la fig. 53 cette solubilité est plus grande dans l'eau pure que dans l'eau légèrement chlorhydrique. Mais si l'on opère sur des

solutions de plus en plus riches en HCl, la solubilité passe bientôt par un minimum pour croître ensuite régulièrement. Le bromure se comporte d'une façon tout à fait analogue vis-à-vis de l'acide bromhydrique. L'allure des

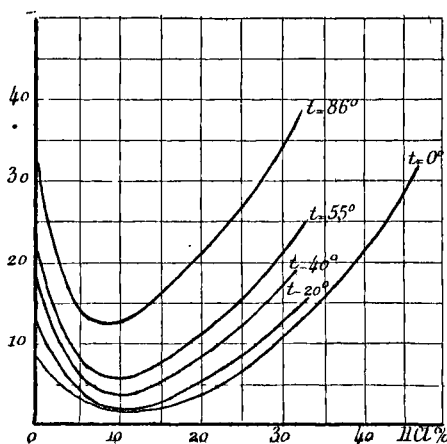


Fig. 53. — Les ordonnées représentent les quantités de sel dissoutes dans 1 kilogramme de liquide, Les abscisses représentent la teneur p. 0/0 du liquide en acide chlorhydrique.

courbes obtenues avec certains autres chlorures (1) est la même que celle de la courbe des chlorures de plomb (fig. 54).

(1) ENGEL. — *Ann., Ch. et Ph.*, 6^e série, t. XII, p. 370. t. XVII, p. 339.

Des anomalies tout à fait comparables se rencontrent lorsqu'on construit les courbes de solu-

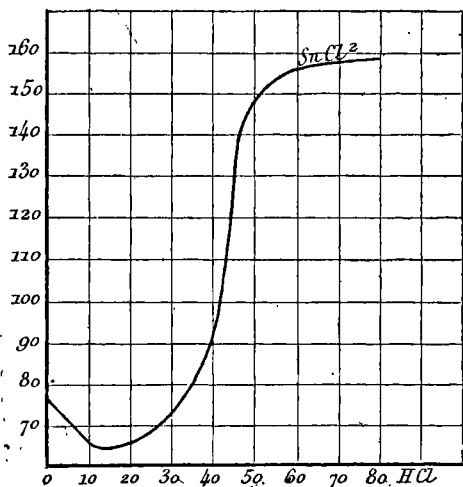


Fig. 54. — En abscisses, est porté le nombre de milli-molécules d' HCl contenus dans 10 centimètres cubes de solution.

En ordonnées, est porté le nombre de $\frac{\text{milli-molécules}}{2}$ de chlorures contenus dans 10 centimètres cubes de solution.

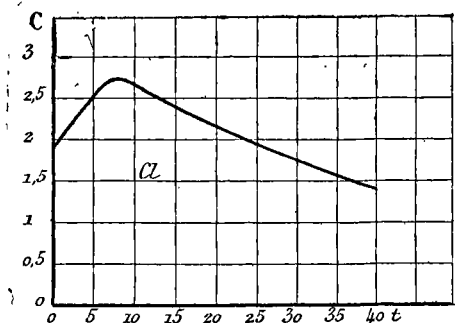
Température = 0.

bilité en prenant, comme abscisses, non plus les pressions, mais les températures.

Le chlore en offre un exemple frappant. La fig. 55 représente cette solubilité pour des températures, variant de 0 à 40°. Comme on le voit la solubilité croît de 0 à 7-8° environ pour dé-

croître ensuite régulièrement quand la température s'élève. Ce maximum de solubilité rappelle ceux qu'on obtient dans l'étude de la solubilité des sels. Comme avec ceux-ci, on admet qu'il correspond à une transformation chimique au

Fig. 55

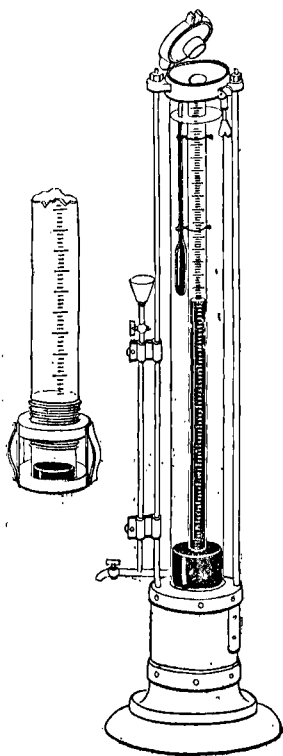


sein de la solution. En particulier pour le chlore, la partie croissante de la courbe de solubilité se rapporte non pas au chlore gazeux, mais à l'hydrate de chlore qui se forme à basse température. Pour des températures supérieures à la température de décomposition de cet hydrate vers 10° la courbe de solubilité redevient tout à fait régulière.

Détermination du coefficient de solubilité des gaz. — On emploie généralement la méthode indiquée par Bunsen :

Dans une éprouvette graduée, placée sur la

Fig. 53



cuve à mercure, on introduit une certaine quantité de gaz. On mesure sa force élastique H , et son volume V . On introduit alors un volume V de solvant sous l'éprouvette, puis quand l'absorption est terminée, ce dont on s'assure en constatant que le gaz ne se dissout après plusieurs agitations, on mesure le volume V' du gaz restant et sa pression H' (égale à la pression finale, moins la tension de vapeur du liquide). La température ayant été maintenue constante pendant toute

la durée de l'expérience, le coefficient de solubilité C est donné par l'équation, facile à déduire

de la loi de Mariotte

$$VH = V'H'(V' + Cv)H'.$$

On en tire

$$C = \frac{VH - V'H'}{H'v}.$$

Le dispositif de la *fig.* 56 représente l'appareil classique de Bunsen.

Solubilité dans le cas des mélanges. — Lorsqu'on opère non plus sur un seul corps gazeux, mais sur un mélange de plusieurs gaz *chaque gaz se dissout comme s'il était seul*. Il résulte de cette loi extrêmement simple que si l'on traite un mélange gazeux par un volume V de solvant, puis à nouveau, la partie non absorbée par un égal volume de liquide, les quantités de gaz dissoutes seront différentes, à moins que tous les corps constituant le mélange aient même solubilité, ce qui n'est jamais le cas dans la pratique.

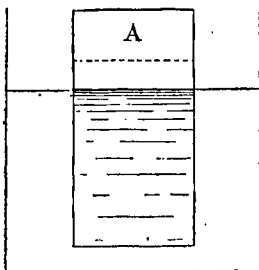
La détermination de la constance de solubilité d'un volume gazeux soumis plusieurs fois de suite à l'influence dissolvante d'une même quantité de liquide constitue une méthode générale et rapide pour s'assurer de l'état de pureté d'un gaz.

CHAPITRE IX

LA PRESSION OSMOTIQUE ET LA LOI DE VAN'T HOFF

Hypothèse de Van't Hoff. — Considérons un vase entièrement clos (*fig. 57*), rempli d'une solution aqueuse d'un corps solide, du sucre de

Fig. 57



canne, par exemple.

Supposons que les parois de ce vase soient perméables à l'eau, mais imperméables aux molécules du corps dissous. Si nous venons à plonger ce vase dans de l'eau pure, de l'eau péné-

trera à l'intérieur ; il en résultera à la surface du liquide, en A, une augmentation de pression ;

lorsque l'équilibre sera établi, cette pression aura une certaine valeur et constituera ce qu'on appelle la *pression osmotique*. Pour avoir une idée de sa grandeur, il nous suffirait, dans l'expérience précédente, d'adapter au vase intérieur un baromètre quelconque.

Les expériences classiques de Pfeffers ont montré qu'en opérant avec une solution de sucre à 1 ‰, on pouvait observer une pression osmotique de 50^{mm},5 de mercure, soit environ $\frac{1}{15}$ d'atmosphère.

Van't Hoff attribue la pression osmotique d'une solution aux chocs des molécules dissoutes contre les parois, imperméables pour elles, du vase semi-perméable qui contient la solution. D'après ce savant, les pressions des gaz et les pressions osmotiques ont la même origine.

Il résulte immédiatement de cette hypothèse que les règles régissant les pressions des gaz sont applicables aux pressions osmotiques. Nous les passerons rapidement en revue.

Loi de Mariotte. — Cette loi, appliquée aux solutions, a été démontrée par Pfeffers. Elle peut s'énoncer très simplement.

Les pressions osmotiques de solutions d'un corps dans un même dissolvant sont, à températures constantes, proportionnelles aux con-

centrations (nombre de molécules de corps dissous dans un même volume de solvant). Elle correspond à l'énoncé suivant de la loi de Mariotte :

Les pressions d'une même masse de gaz, à température constante, sont proportionnelles aux nombres de molécules renfermées dans un même volume.

Si l'on considère plusieurs solutions de concentrations différentes, on appelle *concentrations isotoniques* des concentrations correspondant à la même pression osmotique.

Loi de Gay-Lussac. — La pression osmotique d'une solution est fonction de la température. Le phénomène est régi par une loi identique à celle de Gay-Lussac. En désignant par p_1 et p_2 les pressions correspondantes à des températures absolues T_1 , T_2 , on a la relation :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Cette loi a été vérifiée par les nombreuses expériences de Pfeffers, de Vries, Donders et Hamburger, Soret. Elle peut se déduire, du reste, très facilement des principes de la thermodynamique.

En combinant la loi de Mariotte et la loi de

Gay-Lussac, on arrive avec les gaz à la relation générale :

$$(1) \quad P_g V_g = RT_g,$$

dans laquelle P_g , V_g , T_g désignent la pression, le volume et la température critique d'une masse gazeuse et R , une constante.

On obtient, dans le cas de solutions, une relation tout à fait analogue. Désignons par V_0 , le volume du dissolvant, par π , le poids de corps dissout dans le volume V , par P_0 , la pression osmotique et T_0 , la température correspondante, on aura :

$$(2) \quad P_0 \frac{V_0}{\pi} = KT_0 \quad \text{ou} \quad P_0 V_0 = K\pi T_0,$$

relation dans laquelle K représente une constante.

Si, considérant un corps gazeux à température ordinaire et susceptible de se dissoudre dans l'eau, nous pouvons mesurer expérimentalement les différentes valeurs P_g , V_g , T_g , P_0 , V_0 , T_0 et π , en portant ces valeurs dans les équations (1) et (2) nous en déduirons les valeurs des constantes R et K .

L'expérience a été réalisée par M. Van't Hoff. Ce savant a montré que, pour un corps tel que l'oxygène, susceptible d'exister à l'état gazeux

et à l'état dissous, la pression osmotique et la force élastique du corps gazeux se confondent à égalité de température et de concentration.

En d'autres termes, les constantes R et K des deux relations précédentes sont les mêmes. Il s'ensuit immédiatement que le principe d'Avogadro est applicable aux solutions.

Principe d'Avogadro ou d'Ampère. — A température et à pression osmotique égales, des volumes égaux de diverses solutions, renferment le même nombre de molécules, et ce nombre est celui que contiendrait le même volume d'un gaz à la même température et à une tension égale à la pression osmotique.

APPLICATIONS DE LA LOI DE VAN'T HOFF

Loi de Raoult. — S'appuyant sur la loi des pressions osmotiques, Van't Hoff est arrivé, en appliquant les principes de la thermodynamique, à déterminer l'abaissement moléculaire de congélation. Ce savant a montré qu'en représentant par T, la température de fusion du dissolvant pur, par L, sa chaleur latente de fusion, le coefficient d'abaissement moléculaire A_m était donné par la formule :

$$A_m = \frac{0,1976 T^2}{L}.$$

Cette formule concorde tout à fait avec les expériences de Raoult, comme il résulte du tableau suivant :

Dissolvants	Calculés	Trouvés
Eau	18,9	18,5
Acide acét. $C^2H^4O^2$. .	38,8	38,6
Acide form. CH^2O^2 . .	28,4	27,7
Benzine C^6H^6	53	50
Nitrobenzine. . . .	69,5	70,7

Cependant, une classe nombreuse de corps échappe à la loi simple exprimée par la formule :

$$(1) \quad P_0 V_0 = K \pi T_0.$$

Ce sont les sels métalliques, les acides forts et les bases fortes. Pour que cette formule leur devienne applicable, il est nécessaire de donner à K , une valeur variable avec ces différents corps. Autrement dit, il faut transformer l'expression précédente de la façon suivante :

$$(2) \quad P_0 V_0 = i_0 K \pi T_0,$$

en désignant par i_0 , un facteur de correction variable d'un corps à l'autre. Les valeurs de ce facteur sont faciles à déterminer en comparant

les nombres obtenus d'après la formule générale (1) et ceux donnés par l'expérience.

Les corps qui ne satisfont pas à la loi générale de Van't Hoff sont ceux qui admettent différents coefficients d'abaissements moléculaires dans la formule de Raoult. Nous avons vu précédemment que, tandis que les composés organiques donnaient, en solution aqueuse, des coefficients d'abaissement égaux à 18,5, les sels, les bases et les acides forts conduisaient à des nombres variables (17, 35, 40, 45, 130, suivant les corps considérés).

Si nous regardons, *pour l'eau*, comme abaissement normal, l'abaissement observé avec les composés organiques, soit 18,5, l'abaissement, pour les sels métalliques, pourra être mis sous la forme

$$\Lambda_m = i_s \times 18,5,$$

ou, d'après la relation de Van't Hoff :

$$\Lambda_m = 0,1976 \frac{T^2}{T} \times i'_s.$$

Or, les coefficients i'_s , i_s , établis pour un même corps, le sel marin par exemple, au moyen des pressions osmotiques, d'une part, et au moyen des abaissements moléculaires, d'autre part, ont les mêmes valeurs.

Disons tout de suite que ce coefficient $i'_s = i_s$ se confond avec le coefficient δ de la formule générale de la dissolution donnée par M. Le Chatelier (voir p. 89).

Loi de Wüllner. — Van't Hoff a montré également que la loi de Wüllner s'explique très facilement avec la loi des pressions osmotiques. Nous renverrons le lecteur, désireux de plus amples détails, aux travaux de ce savant (1).

Formule générale des solutions. — D'après les idées de Van't Hoff, la dissolution d'un corps, dans un solvant, est exactement comparable à la vaporisation du même corps dans un espace vide, égal au volume du dissolvant, puisque la pression osmotique et la densité de vapeur du corps occupant le même volume sont identiques. Il en résulte que l'équation des tensions de vapeur

$$\delta \frac{dP}{dT} = -500\lambda \frac{P}{T^2},$$

est applicable à la dissolution, à la condition de remplacer la pression par la concentration qui lui est proportionnelle et la chaleur latente de

(1) VAN'T HOFF. — 1° *Équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué*. Archives Néerlandaises, t. XX; 2° *La Force osmotique*. Revue scientifique, 1894, 1, p. 577.

fusion par la chaleur latente de dissolution. On obtient ainsi, en désignant par L , la chaleur de dissolution, par C , la concentration, la formule :

$$(1) \quad \delta \frac{dC}{dT} = - 500L \frac{C}{T^2}.$$

Cette relation est celle déduite par M. Le Chatelier, des principes de la thermodynamique. Elle est de même forme que celle que le même savant a pu déduire des principes de l'énergétique et que nous avons donnée, p. 89.

CHAPITRE X

—

L'HYPOTHÈSE D'ARRHÉNIUS ET LA THÉORIE DES IONS

Comme nous l'avons vu précédemment, si l'on regarde comme abaissement normal, dans l'eau l'abaissement produit par la plupart des composés organiques $A_m = 18,5$, les abaissements correspondants aux sels métalliques, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre, etc., ont des valeurs, en général, beaucoup plus élevées.

Pour expliquer ces faits, le savant suédois Arrhénius a émis l'hypothèse que, dans la solution aqueuse d'un électrolyte, les molécules salines se trouvent dissociées plus ou moins complètement. Cette dissociation aurait pour but de scinder les molécules absolument comme le ferait le courant électrique. Les *ions positifs* représentent la portion de la molécule allant au

pôle négatif, des ions négatifs la portion de la molécule allant au pôle positif.

Le sulfate de cuivre SO_4Cu serait ainsi dédoublé en ions positifs Cu et en ions négatifs SO_4 , le chlorure de sodium en ions positifs Na et en ions négatifs Cl.

Ces ions existeraient en solution sous une forme particulière et qu'on ne saurait comparer avec celle qui nous est familière. Les ions chlore, sodium, cuivre, etc., se différencieraient totalement du chlore, du sodium, du cuivre tels qu'ils existent à l'état libre. Ils seraient chargés de quantités énormes d'électricité, quantités égales pour les ions d'un même sel, mais de signes contraires.

En admettant l'hypothèse d'Arrhénius, les anomalies observées dans l'étude des phénomènes de la pression osmotique, de la congélation des solutions, de leur température d'ébullition et bien d'autres encore se trouvent expliqués d'une façon très simple.

Considérons tout d'abord les corps faisant exception à la loi de Van't Hoff. Ces corps, comme nous l'avons vu, sont pour la plupart des sels.

D'après l'hypothèse des ions, on doit admettre que, dans la solution aqueuse d'un électrolyte,

ce ne sont pas les molécules des corps dissous qui règlent seules la pression osmotique, mais à la fois les molécules non dissociées et les ions libres.

Supposons, par exemple, que, sur m molécules de chlorure de sodium, il y en ait $\frac{m}{2}$ dissociées chacune en deux ions $\text{Cl} + \text{Na}$; le nombre des parties agissant chacune comme une molécule serait

$$\begin{aligned} & \frac{m}{2} \text{ molécules non dissociées} \\ & \frac{m}{2} \text{ ions chlore } - \\ & \frac{m}{2} \text{ ions sodium } +. \end{aligned}$$

Soit un total de $\frac{3m}{2}$ molécules correspondant à une pression osmotique 1,5 fois plus grande que sans dissociation.

Le coefficient i , de la formule de Van't Hoff peut aussi se calculer très facilement : ce coefficient doit évidemment représenter le rapport qui existe entre le nombre des molécules dissociées augmentées du nombre des ions résultant de la décomposition, et le nombre des molécules dissoutes.

En désignant par m , le nombre total des mo-

lécules, par n , le nombre de molécules dissociées, par K , le nombre des ions fournis par une molécule, on aura

$$(1) \quad i_s = \frac{(m - n) + Kn}{m} \\ = 1 + \frac{n}{m}(K - 1).$$

Or de la formule (p. 179) nous déduisons :

$$i_s = \frac{A_m}{18,5}$$

en substituant la valeur de i_s donnée par la première équation dans cette dernière, il vient

$$\frac{A_m}{18,5} = 1 + \frac{n}{m}(K - 1).$$

Cette équation ne renferme comme inconnu que le rapport $\frac{n}{m}$ qui exprime la fraction des molécules dissoutes dissociées.

La valeur de ce rapport $\frac{n}{m}$ peut être calculé facilement en se basant sur la conductibilité moléculaire des solutions. En portant les valeurs de ce rapport dans la relation précédente, on obtient des nombres tout à fait concordants avec ceux donnés par l'expérience $\left(i_s = \frac{A_m}{18,5}\right)$.

Voici, par exemple, quelques chiffres :

Désignation	Calculé	Observé
NaCl.	1,85	1,72
AzH ⁴ Cl.	1,82	1,82
SO ⁴ K ²	2,34	2,30
AzO ³ K.	1,80	1,76

Si les électrolytes sont, en solution, dissociés en ions négatifs et en ions positifs, il en résulte que l'abaissement du point de congélation, l'abaissement de la tension de vapeur, la pression osmotique sont des *propriétés additives* dépendant à la fois du nombre des molécules non dissociées et du nombre des ions provenant de la dissociation.

Or, pour les sels à acide fort, monobasique ou bibasique, pour les acides et les bases fortes, la *dissociation* est complète. Dans ce cas, l'abaissement du point de congélation, l'abaissement de la tension de vapeur, etc. peuvent facilement être calculés. Pour les abaissements du point de congélation, par exemple, il nous suffira de faire la somme des abaissements produits par les ions positifs et les ions négatifs. Nous sommes ainsi conduits à la règle formulée par M. Raoult (p. 134),

L'influence des corps dissous sur la solubilité des sels est susceptible d'une explication également très simple dans la théorie des ions.

Si, dans la solution saturée d'un électrolyte partiellement dissocié, nous augmentons le nombre des ions positifs ou négatifs, l'équilibre sera rompu, l'état de dissociation sera modifié. Par suite de l'excès des ions, soit positifs, soit négatifs, il se reformera une quantité nouvelle de sel non dissocié, et celle-ci, la liqueur étant saturée devra se déposer. Le phénomène peut être facilement observé avec le chlorate de potasse. Une solution saturée de chlorate de potasse laisse déposer du sel solide lorsqu'on lui ajoute des ions K ou ClO^3 . Pratiquement, nous ne pouvons pas, bien entendu, ajouter des ions K ou ClO^3 , mais nous sommes à même de les introduire en solution en compagnie d'ions opposés, positifs ou négatifs, en ajoutant, par exemple, un sel de potassium ou un chlorate autre que celui de potassium. Le radical négatif du premier ou le radical positif du second n'exerce aucune influence, car les corps indifférents ne modifient pas la tension de dissociation.

Pour faire l'expérience, on peut ajouter, à 10 centimètres cubes d'une solution froide et saturée de chlorate de potasse, quelques gouttes

d'une solution concentrée de potasse, de chlorure de potassium, ou de chlorate de sodium. On observe immédiatement, ou au bout de quelques minutes la formation d'un dépôt de chlorate.

Le problème peut, du reste, être traité d'une façon plus générale, si nous supposons comme cela est fort probable que, pour les sels de potassium, de sodium, d'ammonium et même d'argent, des solutions équivalentes sont également dissociées.

1° Prenons, par exemple, le cas où à une dissolution saturée d'un électrolyte binaire, on ajoute une solution d'un autre électrolyte ayant, avec le premier, un ion commun.

Soit x , un certain volume de solution saturée correspondant à une concentration p_1 , soit p_2 , la concentration du second électrolyte.

Lorsqu'après le mélange, l'équilibre sera établi, la concentration par rapport au premier électrolyte sera p'_1 et l'on aura

$$p'_1 = \frac{x}{a_1 + b_2},$$

en désignant par x , la quantité du premier sel contenu dans le mélange.

On tire de là :

$$x = p'_1(a_1 + b_2).$$

Pour la concentration du second sel, on aura

$$\frac{p_2 b_2}{a_1 + b_2}.$$

En appliquant ici la loi de Van't Hoff, c'est-à-dire en assimilant pour les électrolytes les pressions osmotiques aux pressions gazeuses, la relation d'équilibre exige qu'on ait

$$p'_1 \left(p'_1 + p_2 \frac{b_2}{a_1 + b_2} \right) = p_1^2.$$

De cette équation, on tire facilement la valeur de p'_1 ; on en déduit alors très facilement la quantité $p_1 a_1 - p'_1 (a_1 + b_2)$ qui représente la quantité de sel déposé.

Cette quantité pourra être négative ou positive. Si on a

$$p_1 a_1 - p'_1 (a_1 + b_2) > 0,$$

c'est-à-dire

$$b_2 \frac{(p_1 p'_1) a_1}{p'_1},$$

une certaine quantité de sel correspondante se dissoudra. Si, au contraire, on a

$$b_2 > \frac{(p'_1 - p_1) a_1}{p'_1},$$

la solution, après addition du second sel, sera

susceptible de dissoudre une nouvelle quantité du premier.

2° Si deux sels solides ayant un ion commun sont en contact avec leurs solutions saturées, on aura, comme précédemment, en désignant par p_1 et p_2 , les solubilités des deux sels isolés, par p'_1 et p'_2 , les solubilités lorsque les deux sels sont en présence :

$$p_1^2 = p'_1(p'_1 + p'_2),$$

et

$$p_2^2 = p'_2(p'_1 + p'_2).$$

Il s'ensuit que la solubilité de chaque sel est plus faible dans le mélange que s'il était seul.

La théorie des ions compte aujourd'hui un grand nombre d'adeptes. Ostwald et Nernst surtout ont étendu les données premières d'Arrhénius. Sous le nom de théorie moderne des solutions, ils ont répandu rapidement une hypothèse fort ingénieuse et, pour la défendre contre les attaques réitérées de MM. Traube, Pickering, etc., ils ont dû multiplier les expériences, interpréter celles de leurs adversaires, et, si cette théorie devait un jour être abandonnée, il faudrait lui savoir gré d'avoir été le point de départ d'un grand nombre de travaux sur des questions délicates, souvent très obscures, mais toujours intéressantes.

TABLE ALPHABÉTIQUE

CONCERNANT

LES SOLUBILITÉS DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS

NOTA. — A moins d'indications contraires, tous les nombres en italique ont trait aux coefficients de solubilité rapportés à 100 p. de solvant. Ceux en caractères ordinaires concernent les coefficients de solubilité rapportés à 100 p. de solution.

	Pages
<i>Aluminium</i> . . .	{ Alun d'ammonium 35
	{ " de potassium 35
	{ " de sodium 24
	{ Sulfate 14, 35
<i>Ammonium</i> . . .	{ Ammoniaque 163
	{ Azotate 24, 70
	{ Bromure 35
	{ Carbonate 24
	{ Chlorure 20, 35, 70
	{ Oxalate 20
	{ Sulfate 13, 70
{ Sulfocyanure 24	
<i>Argent</i>	{ Azotate 30, 38, 66, 67
	{ Sulfate 24
<i>Baryum</i>	{ Azotate 14, 20, 30, 38
	{ Baryte 25
	{ Bromure 24, 30
	{ Chlorate 24, 25, 33, 38
	{ Chlorure 13, 20, 33, 38, 65, 69
	{ Iodure 33
<i>Bore</i>	Acide borique 20
<i>Brome</i>	Acide bromhydrique 165

	Pages
<i>Cadmium</i> . . .	{ Chlorure 30
	{ Iodure 13, 39
	{ Sulfate 39
<i>Cæsium</i> . . .	{ Azotate 25
	{ Carbonate 70
	{ Sulfate 25
<i>Calcium</i> . . .	{ Azotate 25
	{ Bromure 30
	{ Chlorure 33, 39
	{ Iodure 25
<i>Carbone</i> . . .	Acide carbonique 162
<i>Chlore</i> . . .	{ Chlore 169
	{ Acide chlorhydrique 164
<i>Chrome</i> . . .	{ Acide chromique 25
	{ Sulfate 25
<i>Cobalt</i> . . .	{ Chlorure 34
	{ Iodure 34
	{ Sulfate 36
<i>Cuivre</i> . . .	{ Azotate 33
	{ Chlorure (CuCl ²) 30, 44, 166
	{ Sulfate 14, 37, 39, 71
<i>Étain</i> . . .	Chlorure (SnCl ²) 168
<i>Fer</i> . . .	{ Chlorure (FeCl ²) 35
	{ " (Fe ² Cl ⁶) 25
	{ Sulfate ferreux 40, 71
<i>Lithium</i> . . .	{ Azotate 37
	{ Bromure 35
	{ Chlorure 37
	{ Iodure 37
	{ Sulfate 37, 40
<i>Manganèse</i> . .	{ Bromure 35
	{ Chlorure 35
	{ Sulfate 37, 40, 71
<i>Magnésium</i> . .	{ Carbonate 25
	{ Chlorure 35
	{ Sulfate 13, 37, 40, 71, 72

	Pages			
<i>Mercure</i>	Chlorure $HgCl_2$ 13, 35, 43, 71, 166			
<i>Nickel</i>	Sulfate 25			
<i>Or</i>	{ Chloroaurates de cæsium . . . 26			
		" de lithium . . . 26		
		" de potassium . . . 26		
		" de rubidium . . . 26		
		" de sodium . . . 26		
<i>Platine.</i>	{ Chloroplatinates d'ammonium 26			
		" de cæsium . . . 26		
		" de potassium . . . 26		
		" de rubidium . . . 26		
<i>Plomb</i>	{ Azotate 15, 68			
		Chlorure 167		
		Acétate 71		
		Azotate 15, 21, 31, 38, 65, 71		
		Bicarbonate. 15		
		Bichromate 37		
		Bisulfate 26		
		<i>Potassium</i>	{ Bromate 15	
				Bromure. 20, 31, 38
				Chlorate 13, 21, 31, 38, 71
				Chlorure. 13, 21, 38, 39, 65, 69
				Chromate 15, 21
				Ferricyanure 25
Ferrocyanure 30				
<i>Potassium</i>	{ Iodate 35			
				Iodure 21, 31, 39
				Perchlorate. 26
		Permanganate. 26		
		Séléniate. 35		
		Sulfate 13, 21, 37, 40, 64, 71		
		Sulfocyanure 26		
<i>Rubidium.</i>	{ Azotate 27			
		Bromure. 27		
		Chlorate 27		
		Chlorure. 27		

	Pages
<i>Rubidium</i>	{ Iodure 27
	{ Sulfate 30, 40
<i>Sélénium</i>	Acide sélénieux. 36, 40
	Acétate 65, 72
	Arséniate 27
	Azotate 14, 21, 31, 38, 65
	Bicarbonate. 36
	Bichromate. 34
	Borate 14, 35
	Bromate 35
<i>Sodium</i>	{ Bromure. 21, 31, 38
	Carbonate 35
	Chlorure. 13, 21, 31, 39, 64, 68, 72
	Hyposulfite 36
	Iodate. 36
	Iodure 31, 39
	Phosphate 35, 36, 37
	Sulfate 18, 37, 72
	Sulfite. 27
<i>Soufre</i>	{ Acide sulfhydrique 163
	{ Acide sulfureux 164
	Azotate 36, 72
	Bromure. 33, 64
<i>Strontium</i>	{ Chlorure. 33
	{ Iodure. 33
	{ Strontiane 37
	Azotate 27, 30
	Carbonate 27
<i>Thallium</i>	{ Chlorure TlCl 27
	{ Chlorure Tl ² Cl ³ 27
	{ Sulfate 27
<i>Urane</i>	Azotate d'uranyle 72
	Bromure. 33
<i>Zinc</i>	{ Chlorure. 33
	{ Iodure 33
	{ Sulfate 13, 37, 40, 72

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE.	Pages 5
------------------	------------

CHAPITRE PREMIER

<i>Solubilité des solides dans les liquides : coefficient de solubilité : courbes de solubilité</i>	7
Coefficients de solubilité	8
Relations entre les divers coefficients de solubilité	10
Courbes de solubilité d'après Gay-Lussac	12
Courbes de solubilité d'après M. Etard	23
Solubilité dans divers solvants	41
Détermination des coefficients de solubilité	49

CHAPITRE II

<i>Solubilité dans le cas des mélanges</i>	54
Solubilité d'un mélange de sels dans un seul solvant	55
Solubilité d'un sel dans un mélange de solvants	64

	Pages
CHAPITRE III	
<i>Sursaturation</i>	75
CHAPITRE IV	
<i>Phénomènes thermiques accompagnant la dissolution : Forme théorique des courbes de solubilité, Mélanges réfrigérants</i>	81
Température d'inversion	83
Variation de la chaleur de dissolution	86
Forme théorique des courbes de solubilité : équation de M. Le Chatelier	89
Mélanges réfrigérants	92
CHAPITRE V	
<i>Fusibilité des mélanges salins et des alliages.</i>	97
Courbes de fusibilité des mélanges salins : mélanges eutectiques.	98
Courbes de fusibilité des alliages	107
Liquation	109
CHAPITRE VI	
<i>Points de congélation de solution</i>	111
Historique	111
Cryohydrates et mélanges eutectiques	115
Travaux de M. Raoult	120
Applications de la loi de M. Raoult : Cryos- copie etc	137
Loi de Nernst	143
CHAPITRE VII	
<i>Points d'ébullition des solutions.</i>	145

TABLE DES MATIÈRES

197

	Pages
Historique	145
Loi de Wullner et de Raoult	148
Application de la loi de Raoult : Tonomé-	
trie, ébullioscopie.	155

CHAPITRE VIII

<i>Dissolution des gaz</i>	158
Coefficient de solubilité	158
Courbes de solubilité	161
Courbes de solubilité anormales	164
Détermination du coefficient de solubilité.	169
Solubilité dans le cas des mélanges	171

CHAPITRE IX

<i>La pression osmotique et la loi de Van t'Hoff.</i>	172
Hypothèse de Van T'Hoff et ses déductions.	172
Loi de Mariotte	173
Loi de Gay-Lussac	174
Principe d'Avogadro et d'Ampère	176
Application de la loi de Van T'Hoff	176

CHAPITRE X

<i>L'hypothèse d'Arrhénius et la théorie des Ions.</i>	181
--	-----

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG,
Ingénieur de la Marine.

Camille ROCHE,
Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique. Puissance des machines, diagrammes et formules. Indicateurs. Organes. Régulation. Épures. Distribution et changement de marche. Alimentation etc. ; XI-604 pages, avec 412 figures ; 1895..... 20 fr.

TOME II : Volants régulateurs. Classification des machines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints. Montage et essais. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction ; IV-560 pages, avec 281 figures ; 1895. 18 fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

E. DEHARME,
Ing^r principal à la Compagnie du Midi,

A. PULIN,
Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). 15 fr.

CHEMINS DE FER.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. — LA CHAUDIÈRE.

PAR

E. DEHARME,
Ing^r principal à la Compagnie du Midi,

A. PULIN,
Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8 de vi-608 p., avec 131 fig. et 2 pl. ; 1900 (E. I.). 15 fr.

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX, Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches ; 1894 (E. I.).... 20 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de VIII-364 pages, avec 195 figures; 1899 (E. I.). 10 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par C. BRICKA,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages, avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MÉNUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferremets des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clotures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **Al. GOUILLY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

BLANCHIMENT ET APPRÊTS TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,

Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,

Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **A. CRONEAU,**

Ingénieur de la Marine,
Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de na-
vires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages
avec 305 fig. et un Atlas de 14 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouver-
tures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la
coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. —
Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES À TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY,**

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).. 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le con-
trôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique
(économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.
PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par E. BOURRY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES.

Par J. HIRSCH,

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

DEUXIÈME ÉDITION.

Un vol. gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig.; 1898 (E. T. P.).... 18 fr.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par Henri DE LAPPARENT,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIGURES ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes. Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides monobasiques à fonction simple. Acides polybasiques à fonction simple. Acides à fonctions mixtes. Alcalis organiques. Amides. Nitriles. Carbylamines. Composés azoïques et diazoïques. Composés organo-métalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Conservation des matières alimentaires. Volume de 718 pages, avec figures; 1896..... 15 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par **H. LORENZ**,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR.

PAR

P. PETIT,

Prof^r à la Faculté des Sciences de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

J. JAQUET,

Ingénieur civil,

Un volume de IX-186 pages, avec 131 figures; 1898..... 7 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.).

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II (1^{re} partie; 1893); 10 fr. 2^e partie; 1898; 10 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ing^r et Prof^r à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.).... 12 FR.

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES

ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,

Par **P. HUBERT-VALLEROUX**,

Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

TRAITÉ DES FOURS A GAZ

A CHALEUR RÉGÉNÉRÉE.

DÉTERMINATION DE LEURS DIMENSIONS.

Par **Friedrich TOLDT**,

Ingénieur, Professeur à l'Académie impériale des Mines de Leoben.

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA 2^e ÉDITION REVUE ET DÉVELOPPÉE PAR L'AUTEUR,

Par **F. DOMMER**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Un volume grand in-8 de 392 pages, avec 68 figures; 1900 (E. I.). 11 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

PREMIERS PRINCIPES
D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par Paul JANET,

Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur de l'École supérieure d'Électricité.

Troisième édition entièrement refondue. — In-8, avec 169 figures; 1899. 6 fr.

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et
14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE
COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec
150 figures et 1 planche..... 5 fr.
2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- (*) 1^{er} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches... 5 fr.
3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la cha-
leur*; avec 47 figures 5 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures 4 fr.
(*) 2^e fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.
3^e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.
2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

- 3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.
4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1^{er} SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2^e SUPPLÉMENT. — *Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X*; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule; Tome II, 1^{er} et 2^e fascicules; Tome III, 2^e fascicule.

LEÇONS

D'ÉLECTROTECHNIQUE GÉNÉRALE

PROFESSÉES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ.

Par P. JANET,

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 307 FIGURES; 1900..... 20 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.).

Par **Ch. FABRY**,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

MÉTÉOROLOGIE

Par **Alfred ANGOT**,

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103 FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

MANUEL DE L'EXPLORATEUR

PROCÉDÉS DE LEVERS RAPIDES ET DE DÉTAILS
DÉTERMINATION ASTRONOMIQUE DES POSITIONS GÉOGRAPHIQUES,

PAR

E. BLIM,

Ingénieur-chef du service des Ponts
et Chaussées de Cochinchine.

M. ROLLET DE L'ISLE,

Ingénieur hydrographe
de la Marine.

UN VOLUME IN-18 JÉSUS, AVEC 90 FIGURES MODÈLES D'OBSERVATIONS
OU DE CARNETS DE LEVERS; CARTONNAGE SOUPLE; 1899.. 5 FR.

TRAITÉ DE NOMOGRAPHIE.

THÉORIE DES ABAQUES. APPLICATIONS PRATIQUES.

Par **Maurice d'OCAGNE**,

Ingénieur des Ponts et Chaussées,
Professeur à l'École des Ponts et Chaussées,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 177 FIGURES ET 1 PLANCHE; 1899.
Broché..... 14 fr. | Relié (cuir souple)..... 17 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ
DE LA
FABRICATION DES LIQUEURS
ET DE LA
DISTILLATION DES ALCOOLS,

Par **P. DUPLAIS** Aîné,
SEPTIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFONDUE

PAR

Marcel ARPIN,
Chimiste industriel.

Ernest PORTIER,
Répétiteur de Technologie agricole
à l'Institut agronomique.

DEUX VOLUMES IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT; 1900.

TOME I : *Les Alcools*. Volume de VIII-643 pages avec 68 figures 8 fr.
TOME II : *Les Liqueurs*. Volume de 606 pages avec 69 figures..... 10 fr.

LA TÉLÉGRAPHIE SANS FILS,

Par **André BROCA**,
Professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine.

Un volume in-18 jésus, avec 35 figures; 1899..... 3 fr. 50 c.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE D'ÉLECTRICITÉ
AVEC LES PRINCIPALES APPLICATIONS,

Par **R. COLSON**,
Commandant du Génie, Répétiteur de Physique à l'École Polytechnique.

3^e édition entièrement refondue. In-18 jésus, avec 91 fig.; 1900. 3 fr. 75 c.

HISTOIRE ABRÉGÉE
DE L'ASTRONOMIE

Par **Ernest LEBON**,
Professeur au Lycée Charlemagne.

Un volume petit in-8, caractères elzéviens, avec 16 portraits
et une Carte céleste; titre en 2 couleurs; 1899. 8 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LECONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
annexé à l'Université de Liège,

Par **Eric GÉRARD**,
Directeur de cet Institut.

6^e ÉDITION, DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I : *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques; avec 338 figures; 1890.*..... 12 fr.

TOME II : *Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Applications de l'Électricité à la téléphonie, à la télégraphie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage, à la métallurgie et à la chimie industrielle; avec 387 figures; 1900.*..... 12 fr.

LEÇONS DE CHIMIE,

(à l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales),

Par **Henri GAUTIER** et **Georges CHARPY**,
Docteurs ès Sciences,
Anciens Élèves de l'École Polytechnique.

TROISIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE

UN VOLUME GRAND IN-8 DE VI-500 PAGES, AVEC 93 FIGURES; 1900.

Broché..... 9 fr. | Relié (cuir souple).... 12 fr.

ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE,

Par **Edgar-F. SMITH**,

Professeur de Chimie à l'Université de Pennsylvanie.

TRADUCTION D'APRÈS LA DEUXIÈME ÉDITION AMÉRICAINE,
REVUE ET AUGMENTÉE,

Par **Joseph ROSSET**,
Ingénieur civil des Mines.

Un volume in-18 jésus de xvi-203 pages, avec 27 figures; 1900..... 3 fr.

PREMIERS PRINCIPES

DE

GÉOMÉTRIE MODERNE

A l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales
et des Candidats à la Licence et à l'Agrégation,

Par **Ernest DUPORCQ**,
Ancien Élève de l'École Polytechnique, Ingénieur des Télégraphes.

Un volume in-8, avec figures; 1890..... 3 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.

LECONS D'OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

à l'usage des Élèves de Mathématiques spéciales,

Par E. WALLON,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur au Lycée Janson de Sàilly.

Un volume grand in-8, avec 169 figures; 1900 9 fr

LEÇONS SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS

EXPOSÉ DES ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES ENSEMBLES
AVEC DES APPLICATIONS A LA THÉORIE DES FONCTIONS,

Par Émile BOREL,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

Un volume grand in-8; 1898 3 fr. 50 c.

LEÇONS SUR LES FONCTIONS ENTIÈRES,

NOUVELLES LEÇONS SUR LA THÉORIE DES FONCTIONS.

Par Émile BOREL,

Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

Un volume grand in-8; 1900 3 fr. 50 c.

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES NOMBRES

*Congruences. Formes quadratiques. Nombres incommensurables.
Questions diverses.*

Par E. CAHEN,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Professeur de mathématiques spéciales au Collège Rollin.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE VIII-403 PAGES; 1900..... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

THÉORIE

DES

FONCTIONS ALGÈBRIQUES

DE DEUX VARIABLES INDÉPENDANTES,

PAR

Émile PICARD,
Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

SIMART,
Capitaine de Frégate,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I. Volume de vi-256 pages, avec figures; 1897..... 9 fr.

TOME II. (1^{er} fascicule 206 p.) Prix du volume complet pour les souscripteurs;
1900..... 14 fr.

TRAITÉ

D'ALGÈBRE SUPÉRIEURE

Par **Henri WEBER,**

Professeur de Mathématiques à l'Université de Strasbourg.

Traduit de l'allemand sur la deuxième édition

Par **J. GRIESS,**

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure,
Professeur de Mathématiques au Lycée Charlemagne.

PRINCIPES. — RACINES DES ÉQUATIONS.

GRANDEURS ALGÈBRIQUES. — THÉORIE DE GALOIS.

Un beau volume grand in-8 de xii-764 pages; 1898..... 22 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LES MÉTHODES NOUVELLES

DE LA

MÉCANIQUE CÉLESTE,

Par **H. POINCARÉ**,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences,

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Solutions périodiques. Non-existence des intégrales uniformes. Solutions asymptotiques; 1892..... 12 fr.

TOME II : Méthodes de MM. Newcomb, Gylden, Lindstedt et Bohlin; 1894. 14 fr.

TOME III : Invariants intégraux. Stabilité. Solutions périodiques du deuxième genre. Solutions doublement asymptotiques; 1898..... 13 fr.

LEÇONS NOUVELLES

D'ANALYSE INFINITÉSIMALE

ET SES APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES.

Par **Ch. MÉRAY**,

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.

Ouvrage honoré d'une souscription du Ministère de l'Instruction publique.

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I^{re} PARTIE : Principes généraux; 1894..... 13 fr.

II^e PARTIE : Étude monographique des principales fonctions d'une variable; 1895..... 14 fr.

III^e PARTIE : Questions analytiques classiques; 1897..... 6 fr.

IV^e PARTIE : Applications géométriques classiques; 1898..... 7 fr.

TRAITÉ D'ASTRONOMIE STELLAIRE

Par **CH. ANDRÉ**,

Directeur de l'Observatoire de Lyon, Professeur d'Astronomie
à l'Université de Lyon.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I^{re} PARTIE : Étoiles simples, avec 29 figures et 2 planches; 1899..... 9 fr.

II^e PARTIE : Étoiles doubles et multiples..... (*Sous presse.*)

III^e PARTIE : Photométrie, Photographie. Spectroscopie..... (*En préparation.*)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fournier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

MANUEL PRATIQUE DE PHOTOGRAPHIE AU CHARBON,

Par E. BELIN.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1900..... 2 fr.

REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS, MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE. §

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens ... 32 fr.
Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

PRINCIPES ET PRATIQUE D'ART EN PHOTOGRAPHIE,

LE PAYSAGE,

[Par Frédéric DILLAYE.

Un volume in-8 avec 32 figures et 34 photographures de paysages; 1899. 5 fr.

FORMULES, RECETTES ET TABLES POUR LA PHOTOGRAPHIE ET LES PROCÉDÉS DE REPRODUCTION,

Par le D^r J.-M. EDER.

Édition revue par l'auteur et traduite de l'allemand,
Par G. BRAUN fils.

Un volume in-18 jésus de 185 pages; 1900..... 4 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.
Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2^e Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

Les 6 volumes se vendent ensemble..... 72 fr.

LA PHOTOTYPIC POUR TOUS,

ET SES APPLICATIONS DIRECTES

AUX TIRAGES LITHOGRAPHIQUES ET TYPOGRAPHIQUES.

Par L. LAYNAUD.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1900..... 2 fr.

L'OBJECTIF PHOTOGRAPHIQUE,

ÉTUDE PRATIQUE. EXAMEN. ESSAI. CHOIX ET MODE D'EMPLOI.

Par P. MOËSSARD,

Lieutenant-Colonel du Génie,
Ancien Élève de l'École Polytechnique.

Un volume grand in-8, avec 116 figures et 1 planche; 1899..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine
de Bordeaux.

3^e ÉDITION COMPLÈTEMENT REFOUNDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,

Par E. TRUTAT.

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

DIX LEÇONS DE PHOTOGRAPHIE,

Par E. TRUTAT.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES
A L'USAGE DES AMATEURS,**

Par E. TRUTAT.

2^e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE
DE PHOTOGRAVURE EN RELIEF ET EN CREUX,**

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus de xiv-445 p. avec 65 figures et 6 planches; 1900..... 6 fr. 50 c.

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.

CONFÉRENCES FAITES A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE
EN 1899.

Brochures in-8; 1899. — *On vend séparément :*

LA PHOTOCOLLOGRAPHIE, par G. BALAGNY..... 1 fr. 25 c.

LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE, par R. COLSON.. 1 fr.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE PORTRAIT EN PHOTOGRAPHIE, par Frédéric DILLAYE..... 1 fr. 25 c.

LA MÉTROPHOTOGRAPHIE, avec 17 figures et 2 planches, par le Colonel A. LAUSSEDAT..... 2 fr. 75 c.

LA RADIOGRAPHIE ET SES DIVERSES APPLICATIONS, avec 29 figures, par Albert LONDE..... 1 fr. 50 c.

LA CHRONOPHOTOGRAPHIE, avec 23 fig., par MAREY. 1 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE EN BALLON ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE, avec 19 figures, par H. MEYER-HEINE..... 1 fr. 50 c.

LA MICROPHOTOGRAPHIE, avec 3 planches en couleur, par MONPILLARD..... 2 fr. 50 c.

SUR LES PROGRÈS RÉCENTS ACCOMPLIS AVEC L'AIDE DE LA PHOTOGRAPHIE DANS L'ÉTUDE DU CIEL; avec 2 planches, par P. PUISEUX..... 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE DES MONTAGNES, à l'usage des alpinistes, avec 19 figures, par J. VALLOT..... 1 fr. 75 c.

LE RÔLE DES DIVERSES RADIATIONS EN PHOTOGRAPHIE, avec 8 figures, par P. VILLARD..... 1 fr.

LES AGRANDISSEMENTS, avec fig., par E. WALLON. 1 fr. 75 c.

LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAVURE, avec figures, par Léon VIDAL..... (Sous presse.)

28648. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, Paris
P. n^o 183.

EXTRAIT DU CATALOGUE
(Mars 1900)

VIENT DE PARAÎTRE

LA PRATIQUE DERMATOLOGIQUE

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BÉNAUD, ERNEST BESNIER, BODIN, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER, DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE, LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN, RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES.

4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ 3600 pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du Tome II. 140 fr.
Les volumes paraîtront à des intervalles assez rapprochés pour que l'ouvrage soit complet à la fin de l'année 1901.
Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER. 1 fort vol. in-8^o avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs. — Richement cartonné toile. . . 36 fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomyose. — Adénomes. — Alopecies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatitis polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

Le Tome II contiendra les articles : Eczéma, par ERNEST BESNIER. — Électricité, par BROCCQ. — Électrolyse, par BROCCQ. — Eléphantiasis, par DOMINICI. — Eosinophilie, par LEREDDE. — Epithélioma, par DARIER. — Eruptions artificielles, par THIBIERGE. — Érythème, par BODIN. — Érythrodermie, par BROCCQ. — Favus, par BODIN. — Folliculites, par HUDELO. — Furunculose, par BAROZZI. — Gale, par DUBREUILH. — Greffe, par BAROZZI. — Herpès, par DU CASTEL. — Ichtyose, par THIBIERGE. — Impétigo, par SABOURAUD. — Kératodermie, par DUBREUILH. — Kératose pileuse, par VEYRIÈRES. — Langue, par BÉNAUD. — Lèpre, par MARCEL SÉE. — Leucokératose, par BÉNAUD. — Lichens, par BROCCQ.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE
FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER
KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT.
PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. 150 fr.

TOME I. — 1 vol. grand in-8° de 912 pages avec 218 figures 18 fr.

RECLUS. — Inflammations, traumatismos, maladies virulentes.

BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures 18 fr.

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures 18 fr.

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GERARD MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures 18 fr.

DELENS. — L'œil et ses annexes.

GERARD MARCHANT. — Nez, fosses

nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires.

TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures 20 fr.

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.

HARTMANN. — Plancher buccal, glan-

des salivaires, œsophage et pharynx.

WALTHER. — Maladies du cou.

PEYROT. — Poitrine.

PIERRE DELBET. — Mamelle.

TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 218 figures 20 fr.

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.

BERGER. — Hernies.

JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.

HARTMANN. — Estomac.

FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.

HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.

QUÉNU. — Mésentère. Rate. Pancréas.

SEGOND. — Foie.

TOME VII. 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pages, 297 fig. dans le texte 25 fr.

WALTHER. — Bassin.

FORGUE. — Urètre et prostate.

RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.

RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.

TUFFIER. — Rein. Vessie. Urètres. Capsules surrénales.

TOME VIII. 1 fort vol. gr. in-8° de 971 pages, 163 fig. dans le texte 20 fr.

MICHAUX. — Vulve et vagin.

PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.

SEGOND. — Annexes de l'utérus,

ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.

KIRMISSON. — Maladies des membres.

CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD

BABINSKI, BALLET, P. BLOCCQ, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, GEORGES GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU, NETTER, OËTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBIERGE, THOINOT, FERNAND WIDAL.

Traité de Médecine

DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

BOUCHARD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Institut.

BRISSAUD

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.

En souscription. **150 fr.**

TOME I^{er}

1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte. **16 fr.**

Les Bactéries, par L. GUIGNARD, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'École de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse**, par A. CHARRIN, professeur remplaçant au Collège de France, directeur du laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition**, par PAUL LE GENDRE, médecin de l'hôpital Tonnin. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux**, par G. -H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 894 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Fièvre typhoïde, par A. CHANTEMESSE, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. WIDAL, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. THOINOT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. GUINON, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle**, par E. BOIX, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diphthérie**, par A. RUAULT. — **Rhumatisme**, par OËTINGER, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par TOLLEMER, ancien interne des hôpitaux.

TOME III

1 vol. grand in-8° de 702 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies cutanées, par G. THIBIERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. THIBIERGE. — **Maladies du sang**, par A. GILBERT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. RICHARDIÈRE, médecin des hôpitaux de Paris.

TOME IV

1 vol. grand in-8° de 680 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies de la bouche et du pharynx, par A. RUAULT. — **Maladies de l'estomac**, par A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas**, par A. MATHIEU. — **Maladies de l'intestin**, par COURTOIS-SUFFIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine**, par COURTOIS-SUFFIT.

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut

Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

6 volumes grand in-8^o, avec figures dans le texte.

Prix en souscription jusqu'à la publication du t. V. 412 fr.

TOME I

1 vol. grand in-8^o de 1018 pages avec figures dans le texte : 18 fr.

Introduction à l'étude de la pathologie générale, par G.-H. ROGER. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux, par G.-H. ROGER et P.-J. CADOT. — Considérations générales sur les maladies des végétaux, par P. VUILLEMIN. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie, par MATHIAS DUVAL. — L'hérédité et la pathologie générale, par LE GENDRE. — Predisposition et immunité, par BOURCY. — La fatigue et le surmenage, par MARFAN. — Les Agents mécaniques, par LEJARS. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son. par LE NOIR. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante, par D'ARSONVAL. — Les Agents chimiques : les caustiques, par LE NOIR. — Les intoxications. par G.-H. ROGER.

TOME II

1 vol. grand in-8^o de 940 pages avec figures dans le texte : 18 fr.

L'infection, par CHARRIN. — Notions générales de morphologie bactériologique, par GUIGNARD. — Notions de chimie bactériologique, par HUGOUNENQ. — Les microbes pathogènes, par ROUX. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses, par CHANTÉMÈSE. — Des maladies épidémiques, par LAVERAN. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes, par RUFFER. — Les parasites, par R. BLANCHARD.

TOME III

1 vol. in-8^o de plus de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : 28 fr.

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal, par E. JAMBLING. — Les troubles préalables de la nutrition, par Ch. BOUCHARD. — Les réactions nerveuses, par Ch. BOUCHARD et G.-H. ROGER. — Les processus pathologiques de deuxième ordre, par G.-H. ROGER.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques, par G.-H. ROGER. — De la fièvre, par LOUIS GUINON. — L'hypothermie, par J.-F. GUYON. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires, par E. GLEY. — Les désordres de la circulation dans les maladies, par A. CHARRIN. — Thrombose et embolie, par A. MAYOR. — De l'inflammation, par J. COURMONT. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires, par M. LÉVUË. — Les altérations anatomiques non inflammatoires, par P. LE NOIR. — Les tumeurs, par P. MENETRIER.

TOME IV

1 vol. in-8^o de 719 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Évolution des maladies, par DUCAMP. — Séméiologie du sang, par A. GILBERT. — Spectroscopie du sang. Séméiologie, par A. HÉNOQUE. — Séméiologie du cœur et des vaisseaux, par R. TRUPIER. — Séméiologie du nez et du pharynx nasal, par M. LERMOYER et M. BOULAY. Séméiologie du larynx, par M. LERMOYER et M. BOULAY. — Séméiologie des voies respiratoires, par M. LEBRETON. — Séméiologie générale du tube digestif, par P. LE GENDRE.

Pour paraître prochainement

TOME V

Par MM. ARNOZAN, CHABRIÉ, CHARRIN, CHAUFFARD, DÉJÉRINE, PIERRE DELBËT, HALLÉ.

Traité élémentaire de Clinique Thérapeutique

Par le D^r Gaston LYON

Ancien chef de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris

TROISIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

1 volume grand in-8° de VIII-1332 pages. Relié peau. 20 fr.

TRAITÉ DE PHYSIOLOGIE

PAR

J.-P. MORAT

Professeur à l'Université de Lyon.

Maurice DOYON

Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec figures en noir et en couleurs.

En souscription 50 fr.

- I. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. DOYON; Calorification, par P. MORAT. 1 vol. gr. in-8° avec 173 figures en noir et en couleurs. 12 fr.
- II. — **Fonctions de nutrition (suite et fin)** : Respiration, excrétion, par J.-P. MORAT; Digestion, Absorption, par M. DOYON, 1 vol. gr. in-8°, avec 167 figures en noir et en couleurs. 12 fr.

LES MÉDICAMENTS CHIMIQUES

Par Léon PRUNIER

Pharmacien en chef des Hôpitaux de Paris,
Professeur de pharmacie chimique à l'École de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine.

2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte 30 fr.

On vend séparément :

- TOME I. Composés minéraux. 1 vol. grand in-8° avec 137 figures dans le texte 15 fr.
- TOME II. Composés organiques. 1 vol. grand in-8° avec 41 figures dans le texte 15 fr.

Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

J. GRANCHER

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

J. COMBY

Médecin
de l'hôpital des Enfants-Malades.

A.-B. MARFAN

Agrégé,
Médecin des hôpitaux.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . . 90 fr.

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER

Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY

Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE

O. Amoëdo. — Branca. — B. Cunéo. — P. Fredet. — P. Jacques.
Th. Jonnesco. — E. Laguesse. — L. Manouvrier. — A. Nicolas.
M. Picou. — A. Prenant. — H. Rieffel. — Ch. Simon. — A. Soulié.

5 volumes grand in-8°. *En souscription* : 150 fr.
Chaque volume est illustré de nombreuses figures, la plupart tirées en
plusieurs couleurs d'après les dessins originaux de
MM. Ed. CUYER et A. LEUBA.

ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1^{er} MARS 1900

TOME PREMIER

(Volume complet.)

Embryologie; Ostéologie; Arthrologie. *Deuxième édition.* Un volume
grand in-8° avec 807 figures en noir et en couleurs 20 fr.

TOME DEUXIÈME

- 1^{er} Fascicule : **Myologie.** Un volume grand in-8° avec 312 figures. 12 fr.
- 2^e Fascicule : **Angéiologie (Cœur et Artères).** Un volume grand
in-8° avec 145 figures en noir et en couleurs 8 fr.
- 3^e Fascicule : **Angéiologie (Capillaires, Veines).** Un volume grand
in-8° avec 75 figures en noir et en couleurs 6 fr.

TOME TROISIÈME

(Volume complet.)

- 1^{er} Fascicule : **Système nerveux (Méninges, Moelle, Encéphale).**
1 vol. grand in-8° avec 201 figures en noir et en couleurs . . . 10 fr.
- 2^e Fascicule : **Système nerveux (Encéphale).** Un vol. grand in-8°
avec 206 figures en noir et en couleurs. 12 fr.
- 3^e Fascicule : **Système nerveux (Les Nerfs. Nerfs crâniens.
Nerfs rachidiens).** 1 vol. grand in-8° avec 205 figures en noir
et en couleurs. 12 fr.

TOME QUATRIÈME

(Volume complet.)

- 1^{er} Fascicule : **Tube digestif.** Un volume grand in-8°, avec
158 figures en noir et en couleurs 12 fr.
- 2^e Fascicule : **Appareil respiratoire; Larynx, trachée, poumons,
plèvres, thyroïde, thymus.** Un volume grand in-8°, avec
121 figures en noir et en couleurs. 6 fr.
- 3^e Fascicule : **Annexes du tube digestif; Dents, glandes salivaires, foie,
voies biliaires, pancréas, rate. Péritoine.** 1 vol. grand in-8° avec
nombreuses figures en noir et en couleurs.

IL RESTE A PUBLIER :

Les Lymphatiques qui termineront le tome II. Les Organes génito-uri-
naires et les Organes des sens seront, afin d'éviter des volumes d'un manie-
ment difficile, l'objet d'un tome V qui contiendra, en outre, un chapitre d'*Indica-
tions anthropométriques* et la *Table alphabétique des matières* de l'ouvrage.

L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL

Dr CRITZMAN, directeur

Suite de Monographies cliniques

SUR LES QUESTIONS NOUVELLES

en Médecine, en Chirurgie et en Biologie

La science médicale réalise journellement des progrès incessants; les questions et découvertes vieillissent pour ainsi dire au moment même de leur éclosion.

C'est pour obvier à ce grave inconvénient, auquel les journaux, malgré la diversité de leurs matières, ne sauraient remédier, que nous avons fondé un recueil de Monographies dont le titre, *L'Œuvre médico-chirurgical*, nous paraît bien indiquer le but et la portée.

Chaque monographie est vendue séparément. 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix à forfait et payable d'avance de 10 francs pour la France et 12 francs pour l'étranger (port compris).

MONOGRAPHIES PUBLIÉES

- N° 1. **L'Appendicite**, par le Dr FÉLIX LEGUEU, chirurgien des hôpitaux (*épuisé*).
 N° 2. **Le Traitement du mal de Pott**, par le Dr A. CHIFFAULT, de Paris.
 N° 3. **Le Lavage du Sang**, par le Dr LEJARS, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux, membre de la Société de chirurgie.
 N° 4. **L'Hérédité normale et pathologique**, par le Dr CH. DEBIERRE, professeur d'anatomie à l'Université de Lille.
 N° 5. **L'Alcoolisme**, par le Dr JAQUET, privat-docent à l'Université de Bâle.
 N° 6. **Physiologie et pathologie des sécrétions gastriques**, par le Dr A. VERHAEGEN, assistant à la Clinique médicale de Louvain.
 N° 7. **L'Eczéma**, par le Dr LEREDDE, chef de laboratoire, assistant de consultation à l'hôpital Saint-Louis.
 N° 8. **La Fièvre jaune**, par le Dr SANARELLI, directeur de l'Institut d'hygiène expérimentale de Montévidéo.
 N° 9. **La Tuberculose du rein**, par le Dr TUFFIER, professeur agrégé, chirurgien de l'hôpital de la Pitié.
 N° 10. **L'Oothérapie. Traitement de certaines maladies par des extraits d'organes animaux**, par A. GILBERT, professeur agrégé, chef du laboratoire de thérapeutique à la Faculté de médecine de Paris, et P. CARNOT, docteur ès sciences, ancien interne des hôpitaux de Paris.
 N° 11. **Les Paralysies générales progressives**, par le Dr KLIPPEL, médecin des hôpitaux de Paris.
 N° 12. **Le Myxœdème**, par le Dr THIBIERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié.
 N° 13. **La Néphrite des Saturnins**, par le Dr H. LAVRAND, professeur à la Faculté catholique de Lille.
 N° 14. **Le Traitement de la Syphilis**, par le Dr E. GAUCHER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.
 N° 15. **Le Pronostic des tumeurs basé sur la recherche du glycogène**, par le Dr A. BRAULT, médecin de l'hôpital Tenon.
 N° 16. **La Kinésithérapie gynécologique** (*Traitement des maladies des femmes par le massage et la gymnastique*), par le Dr H. STAFFER, ancien chef de clinique de la Faculté de Paris.
 N° 17. **De la gastro-entérite aiguë des nourrissons** (*Pathogénie et étiologie*), par A. LESAGE, médecin des hôpitaux de Paris.
 N° 18. **Traitement de l'Appendicite**, par FÉLIX LEGUEU, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux.
 N° 19. **Les lois de l'énergétique dans le régime du diabète sucré**, par le Dr E. DUFOURT, médecin de l'hôpital thermal de Vichy.
 N° 20. **La Peste** (*Epidémiologie. Bactériologie. Prophylaxie. Traitement*), par le Dr H. BOURGES, préparateur du laboratoire d'Hygiène à la Faculté de médecine de Paris.
 N° 21. **La Moelle osseuse à l'état normal et dans les infections**, par MM. H. ROGER, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris, médec. des hôpit., et O. JOSUÉ, anc. inter. laur. des hôpit. de Paris.
 N° 22. **L'Entéro-colite muco-membraneuse**, par le Dr GASTON LYON, ancien chef de clinique médicale de la Faculté de Paris.

- Leçons sur les Maladies nerveuses.** *Deuxième série* de l'Hôpital Saint-Antoine, par E. BRISSAUD, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, recueillies et publiées par Henry MEIGE. 1 volume grand in-8° avec 165 figures dans le texte. 15 fr.
- Précis d'anatomie pathologique,** par L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée,* avec 125 figures dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de XII-804 pages, cartonné toile, tranches rouges. 7 fr. 50
- Traité d'Ophthalmoscopie,** par Étienne ROLLET, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien des hôpitaux de Lyon. 1 volume in-8° avec 50 photographies en couleurs et 75 figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges. 9 fr.
- Lunettes et pince-nez,** Etude médicale et pratique, par George J. BULL, docteur en médecine des Facultés de M. Gill (Montréal) et de Paris, avec une introduction par E. JAVAL, membre de l'Académie de médecine, directeur du Laboratoire d'ophtalmologie à la Sorbonne. *Deuxième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-8° avec 66 figures dans le texte. 2 fr.
- Les Enfants assistés de France,** par Henri MONOD, conseiller d'État, directeur de l'Assistance et de l'Hygiène publiques, membre de l'Académie de médecine. 1 volume in-8° 3 fr.
- Consultations médicales sur quelques maladies fréquentes.** *Quatrième édition, revue et considérablement augmentée,* suivie de quelques principes de Déontologie médicale et précédée de quelques règles pour l'examen des malades, par le Dr J. GRASSET, professeur de clinique médicale à l'Université de Montpellier, correspondant de l'Académie de médecine. 1 volume in-16, reliure souple, peau pleine. 4 fr. 50
- Traité de Microbiologie,** par E. DUCLAUX, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique.
- Tome I : Microbiologie générale. 1 volume grand in-8°, avec figures. 15 fr.
- Tome II : Diastases, toxines et venins. 1 vol. gr. in-8°, avec figures. 15 fr.
- Tome III : Fermentation alcoolique. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. 15 fr.

Traité de la Cystostomie sus-pubiennè chez les prostatiques. Création d'un urèthre hypogastrique : application de cette méthode aux diverses affections des voies urinaires, par Antonin PONGET, professeur de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon, ex-chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu, membre correspondant de l'Académie de médecine, et Xavier DELORE, chef de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine (prix d'Argenteuil).* 1 volume in-8°, avec 42 figures dans le texte. 8 fr.

Traité clinique de l'Actinomycose humaine, des pseudo-Actinomycoses et de la Botryomycose, par le professeur A. PONGET et L. BÉRARD, chef de clinique à la Faculté de médecine de Lyon, ancien interne des hôpitaux. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine et par l'Institut.* 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte et 4 planches hors texte en couleurs. 12 fr.

Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale, par le Dr E. KIRMISSON, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. 15 fr.

Manuel de Pathologie externe, par MM. RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. *Édition complète illustrée de 720 figures.* 4 volumes in-8°. 40 fr.
Chaque volume est vendu séparément. 10 fr.

Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu, par Simon DUPLAY, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs Maurice CAZIN, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et S. GLADO, chef des travaux gynécologiques. *Troisième série.* 1 volume grand in-8° avec figures 8 fr.

Éléments de Chimie physiologique, par Maurice ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg (Suisse). *Troisième édition revue et augmentée.* 1 volume in-16, avec figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges 4 fr.

Bibliothèque

d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,
et est vendu séparément : 4 fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

L'Hygiène du Goutteux, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène de l'Obèse, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène des Asthmatiques, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

L'Hygiène du Syphilitique, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.

Hygiène et thérapeutique thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

Les Cures thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène du Neurasthénique, par le professeur PROUST et G. BALLEZ, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène des Albuminuriques, par le D^r SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.

L'Hygiène du Tuberculeux, par le D^r CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du D^r DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.

Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche, par le D^r CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANNELONGUE, membre de l'Institut.

Hygiène des maladies du Cœur, par le D^r VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.

Hygiène du Diabétique, par A. PROUST et A. MATHIEU.

L'Hygiène du Dyspeptique, par le D^r LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

VOLUMES EN PRÉPARATION

Hygiène thérapeutique des maladies de la Peau, par le D^r THIBIERGE.

PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Neuvième édition*.

Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique, par Gaston TISSANDIER. *Cinquième édition*, avec figures dans le texte.

Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série, par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition*, avec 91 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Quatrième série, par Gaston TISSANDIER. *Deuxième édition*, avec 38 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. Cinquième série, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché 2 fr. 25 | Cartonné toile 3 fr.

La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Septième édition des Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

Dictionnaire usuel des Sciences médicales

PAR MM.

DECHAMBRE, MATHIAS DUVAL, LEREBoullet

Membres de l'Académie de médecine.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET COMPLÉTÉE

1 vol. gr. in-8° de 1.800 pages, avec 450 fig., relié toile. 25 fr.

Ce dictionnaire usuel s'adresse à la fois aux médecins et aux gens du monde. Les premiers y trouveront aisément, à propos de chaque maladie, l'exposé de tout ce qu'il est essentiel de connaître pour assurer, dans les cas difficiles, un diagnostic précis. Les gens du monde se familiariseront avec les noms souvent barbares que l'on donne aux symptômes morbides et aux remèdes employés pour les combattre. En attendant le médecin, ils pourront parer aux premiers accidents, et, en cas d'urgence, assurer les premiers secours.

Traité d'Analyse chimique QUANTITATIVE PAR ÉLECTROLYSE

Par **J. RIBAN**

Professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

1 vol. grand in-8°, avec 96 figures dans le texte. 9 fr.

L'analyse quantitative par électrolyse acquiert chaque jour une plus grande importance.

Le livre que l'auteur présente aujourd'hui sur ce sujet a pour but, non seulement d'initier le lecteur à l'analyse chimique par électrolyse, mais encore de lui servir de guide dans ses applications journalières.

Tenu au courant des derniers progrès accomplis, il résume l'état actuel de la science sur la question qui en fait l'objet.

Manuel pratique de l'Analyse des Alcools ET DES SPIRITUEUX

PAR

Charles GIRARD

Directeur du Laboratoire municipal
de la Ville de Paris.

Lucien CUNIASSE

Chimiste-expert
de la Ville de Paris.

1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile. 7 fr.

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON

(1883 - 1899)

Chimie végétale et agricole

PAR

M. BERTHELOT

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

4 volumes in-8° avec figures dans le texte 36 fr.

LA
Distribution d'Énergie Électrique
 EN ALLEMAGNE

PAR

Charles BOS

Député de la Seine
 Ancien Conseiller municipal de Paris
 Ancien Rapporteur des questions
 d'énergie électrique à l'Hôtel de Ville.

J. LAFFARGUE

Ingénieur-Electricien
 Licencié ès sciences Physiques
 Attaché au Service Municipal
 d'Électricité de la Ville de Paris.

*Un beau volume très grand in-8°, illustré de 203 planches et figures
 avec de nombreux tableaux.*

Relié toile. 22 fr.

La Photographie Française

REVUE MENSUELLE ILLUSTRÉE

*des Applications de la Photographie à la Science, à l'Art
 et à l'Industrie,*

Louis GASTINE, DIRECTEUR

ABONNEMENTS :

UN AN. — PARIS, 6 fr. 50. — PROVINCE, 7 fr. — ÉTRANGER, 8 fr.

Prix spéciaux pour les abonnés de LA NATURE

Paris : 5 fr. — Départ. : 5 fr. 50. — Étranger : 7 fr.

Envoi de numéros spécimens à toute personne qui en fait la demande.

Traité de Géologie

Par A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

QUATRIÈME ÉDITION

entièrement refondue et considérablement augmentée.

3 vol. grand in-8°, d'environ 1.850 pages, avec nombreuses figures, cartes et croquis. 35 fr.

La quatrième édition du *Traité de Géologie* ne se distingue pas seulement par le soin que l'auteur a mis à tenir son œuvre au courant de toutes les acquisitions nouvelles de la science, soin dont témoigne suffisamment l'augmentation considérable des chapitres consacrés aux terrains sédimentaires.

Ce qui caractérise essentiellement cette nouvelle édition, c'est la refonte devant laquelle l'auteur n'a pas reculé pour substituer à la considération des *systèmes* géologiques celle des *étages*, divisions beaucoup plus étroites, dont il s'est efforcé de suivre les variations d'une façon méthodique. Pour cela, il a essayé de reconstruire, autant que possible pour chaque étage, les contours probables des anciennes mers. On trouvera ce dessein réalisé par environ 20 planisphères, 30 cartes d'Europe et 25 cartes de France. C'est la première fois qu'une pareille tentative est faite sur une aussi vaste échelle. Si l'hypothèse a nécessairement une grande part dans ces reconstitutions qui ne peuvent être considérées que comme de simples ébauches, on ne saurait méconnaître le grand intérêt qu'elles donnent à l'histoire des périodes, en dépouillant les descriptions géologiques de leur aridité traditionnelle. On reconnaîtra en même temps qu'elles sont de nature à simplifier beaucoup la tâche des étudiants.

Aussi avons-nous la confiance que l'ouvrage ainsi amélioré, augmenté de plus de 200 pages et enrichi d'une centaine de dessins nouveaux, méritera de plus en plus le crédit exceptionnel dont il a joui jusqu'à présent.

Les tertres funéraires d'Avezac-Prat (*Hautes-Pyrénées*), par Ed. PIETTE et J. SAGAZE. 1 album grand in-4°, contenant 4 feuilles de texte et 29 planches lithographiées en couleurs, par J. PILLOY. 25 fr.

L'Anthropologie et la science sociale, *Science et foi*, par Paul TOPINARD, ancien secrétaire général de la Société d'anthropologie de Paris. 1 vol. in-8° écu de 578 pages. 6 fr.

Swedenborg : *Histoire d'un visionnaire au XVIII^e siècle*, par le Dr Gilbert BALLEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, membre de la Société de neurologie et de la Société médico-psychologique. 1 vol. in-16, avec un portrait de Swedenborg. 2 fr. 50

Traité de Zoologie

Par **Edmond PERRIER**

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,
Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle.

ÉTAT DE LA PUBLICATION

FASCICULE I : Zoologie générale. 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte.	12 fr.
FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures.	10 fr.
FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures.	8 fr.
Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 980 figures.	30 fr.
FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte.	16 fr.
FASCICULE V : Amphioxus, Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte.	6 fr.

Cours préparatoire au Certificat
d'Études Physiques, Chimiques et Naturelles (P. C. N.)

COURS ÉLÉMENTAIRE DE ZOOLOGIE.

Par **Rémy PERRIER**

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
Chargé du Cours de Zoologie

Pour le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles.

1 vol. in-8° avec 693 figures. Relié toile : 10 fr.

Traité de Manipulations de Physique

Par **B.-C. DAMIEN**

Professeur de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

et **R. PAILLOT**

Agrégé, chef des travaux pratiques de Physique à la Faculté des sciences de Lille.

1 volume in-8° avec 246 figures dans le texte. 7 fr.

Éléments de Chimie Organique et de Chimie Biologique

Par **W. ŒCHSNER DE CONINCK**

Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, Membre de la Société de Biologie, Lauréat de l'Académie de médecine et de l'Académie des sciences.

1 volume in-16 2 fr.

VIENT DE PARAÎTRE

ÉLÉMENTS DE CHIMIE DES MÉTAUX

A L'USAGE DU COURS PRÉPARATOIRE AU CERTIFICAT D'ÉTUDES P.C.N.

Par le Professeur **W. ŒCHSNER DE CONINCK**

Membre de la Société de Biologie, lauréat de l'Académie de Médecine et de l'Académie des Sciences.

1 volume in-16 2 fr.

LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

Société de Géographie

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

La Société de Géographie a, jusqu'à la fin de l'année 1899, consacré à la publication des comptes rendus de ses séances et des communications de ses membres deux recueils distincts : le *Bulletin trimestriel* et les *Comptes rendus*. La Société a désiré, à partir de 1900, en agrandir le cadre et faire de la 8^e série de ses publications, sous le nom de *La Géographie*, un organe plus complet, et qui devint à proprement parler un journal digne d'elle, digne aussi de l'importance que prend de jour en jour en France la science géographique.

Chaque numéro, du format grand in-8^o, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie.

Dans le nouveau recueil, les explorateurs exposent les résultats techniques de leurs voyages ; les savants, leurs études sur les phénomènes actuels, et leurs recherches dans le domaine des sciences naturelles connexes à la géographie. La nouvelle publication n'est pas un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques. Elle s'efforce de suivre la grande tradition géographique de la France, illustrée par les d'Abbadie, les Duveyrier, les Grandidier, et continuée avec éclat par de jeunes explorateurs. L'étude de la terre, à tous les points de vue et considérée sous tous ses aspects, tel est le programme de la Société de Géographie, tel sera celui de son nouvel organe.

La chronique rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde fait connaître, dans le plus bref délai, toutes les nouvelles reçues des voyageurs en mission par la Société de Géographie, et présente un résumé des renseignements fournis par les publications étrangères : elle constitue, en un mot, un résumé du *mouvement géographique* pour chaque mois.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL

PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr. — ÉTRANGER : 28 fr.

Prix du numéro : 2 fr. 50

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 18083.