

LES THÉORIES  
PHYSICO-CHIMIQUES



LES THÉORIES  
PHYSICO-CHIMIQUES

PAR

LE D<sup>r</sup> A. REYCHLER

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

---

TROISIÈME ÉDITION

ENTIÈREMENT REFONDUE ET COMPLÉTÉE

---

~~BRUXELLES~~

HENRI LAMERTIN, LIBRAIRE-ÉDITEUR

20, RUE DU MARCHÉ AU BOIS, 20

---

SEPTEMBRE 1903



**A Monsieur A. HALLER**

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

*Témoignage d'admiration pour ses  
nombreux et importants travaux.*



## ABRÉVIATIONS (¹).

---

*Ann. chim. phys.* : Annales de chimie et de physique.  
*Bull.* : Bulletin de la Société Chimique de Paris.  
*C. R.* : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris).  
*Recueil* : Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

*Ann.* : Annalen der Chemie und Pharmacie.  
*Ber.* : Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.  
*Centralblatt* : Chemisches Centralblatt.  
*Pogg. Ann.* : Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.  
*Wied. Ann.* : Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie. (Depuis 1900 : Annalen der Physik).  
*Z.* : Zeitschrift für physikalische Chemie.

---

(¹) Les abréviations servent aux indications bibliographiques.

*Exemples* :

*Bull.* [3] **21**, 341 (1899) signifie : Bulletin de la Société Chimique, troisième série, tome 21, page 341, année 1899.

*Ber.* **34**, 2679 (1901) signifie : Berichte d. D. chem. Ges., 34<sup>me</sup> année d'existence, page 2679, année 1901.

Éventuellement l'un ou l'autre des renseignements peut faire défaut, mais les chiffres entre crochets, les gros chiffres, les chiffres ordinaires et les chiffres entre parenthèse gardent toujours leur signification spéciale.

- Chem. News.* : Chemical News.  
*Chem. Soc.* : Journal of the chemical Society (London).  
*Mag.* : Philosophical Magazine.  
*Transact.* : Transactions of the Royal Society (London).  
*Am. ou Am. chem. J.* : American chemical Journal.  
*Am. Soc.* : Journal of the American chemical Society.  
*Fourn. phys. chem.* : Journal of physical chemistry  
(Amérique).

*Gazz.* : Gazzetta chimica Italiana.



# PREMIÈRE PARTIE.

---

## Les théories fondamentales.

### LES LOIS DES COMBINAISONS CHIMIQUES ET L'HYPOTHÈSE ATOMIQUE.

Suivant l'exemple de *Boyle* (1) et de *Lavoisier* (2) nous appelons *élémentaires* les corps que la chimie se montre impuissante à décomposer en constituants plus primordiaux. Les substances soumises à nos recherches ne méritent que rarement cette appellation. Dans l'immense majorité des cas elles résultent de l'union de deux ou plusieurs *éléments*, et constituent des *combinaisons chimiques*.

La formation des combinaisons a lieu d'après des lois bien définies.

1° *La loi des poids*. — Le poids d'une combinaison est égal à la somme des poids des éléments qui se sont unis pour la former (*Lavoisier*, 1770 à 1794).

2° *La loi de la constance des proportions*. — Pour former

---

(1) *Sceptical chymist*, 1661.

(2) *Nomenclature chimique* de LAVOISIER, BERTHOLLET, FOURCROY, 1787.

une substance déterminée il faut toujours les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions (*Lavoisier, Berthollet, Proust*).

3° *La loi des proportions multiples*. — Lorsque deux éléments peuvent s'unir en plusieurs proportions différentes pour former des composés distincts, il y a rapport simple entre les diverses quantités de l'un de ces éléments qui s'unissent à une même quantité de l'autre (*Dalton 1804*).

Ces lois, que l'on connaissait déjà au commencement du XIX<sup>e</sup> siècle, sont encore toujours l'expression des faits observés. Elles trouvent leur meilleure interprétation dans l'*hypothèse atomique*. — Celle-ci fut proposée par *Dalton* (1), et se laisse résumer de la manière suivante. La matière se compose en dernière analyse de particules extrêmement petites, que nous appelons *atomes* et dont nous admettons autant d'espèces qu'il y a de corps chimiquement indécomposables (c'est-à-dire d'*éléments*). Chaque variété d'atomes est caractérisée par des propriétés spécifiques et surtout par un poids déterminé. — Les atomes peuvent éventuellement rester isolés ; mais ils peuvent aussi se grouper en particules plus grandes, qui reçoivent le nom de *molécules* et constituent les véritables individus chimiques de certains corps élémentaires (2) et de tous les corps composés.

Dans cet ordre d'idées nous comprenons aisément la raison d'être des lois formulées ci-dessus.

1° Le poids d'une molécule est nécessairement égal à la somme des poids des atomes qui la composent. Or, il suffit d'appliquer cette considération à une agglomération de molécules, c'est-à-dire à un poids déterminé d'une combinaison pour retrouver la première loi fondamentale.

2° Pour former une molécule spécifiée (l'individu chimique d'une substance), il faut toujours  $m$  atomes d'une espèce,  $n$  atomes d'une deuxième espèce et éventuellement  $p$  atomes

(1) DALTON, *New system of chemical philosophy* (1808). L'hypothèse atomique date de 1804.

(2) Nous savons actuellement que la molécule de beaucoup de métaux ne renferme très probablement qu'un seul atome.

d'une autre espèce encore,  $m$ ,  $n$  et  $p$  étant des nombres constants. Il faut donc toujours les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, ainsi que le veut la deuxième loi.

3° Lorsqu'à  $m$  atomes d'un élément A peuvent s'unir  $n$ ,  $2n$ ,  $3n$  atomes d'un élément B, avec formation de substances différentes, il est évident que les quantités de B, qui se combinent à une quantité constante de A, sont entre elles comme  $1 : 2 : 3$ , c'est-à-dire en rapport simple.

L'hypothèse atomique peut donc être considérée comme une conséquence immédiate des lois qui régissent la formation des combinaisons chimiques.

#### LES ÉQUIVALENTS OU NOMBRES PROPORTIONNELS.

La notion des *équivalents* est aussi ancienne que l'hypothèse atomique. Elle fut introduite dans la science par *Richter* (1791-1802), et trouva son origine dans la vérification d'une quatrième loi fondamentale : *les quantités en poids de différents éléments qui s'unissent à une quantité constante d'un élément déterminé, pris comme terme de comparaison, nous disent aussi (directement ou après multiplication par quelque nombre simple) les poids proportionnellement auxquels ces éléments s'unissent entre eux.*

Une application tout à fait générale de cette loi nous est fournie par le *système des équivalents* de *Gmelin*, système dont le grand rôle historique mérite bien une remémoration <sup>(1)</sup>. Les principales constantes utilisées par *Gmelin* se trouvent réunies dans le tableau suivant.

---

(1) Je ne dirai rien des *équivalents* de *Wollaston* (1814), qui n'eurent qu'un succès éphémère. Quant au système développé dans le texte, il correspond en quelque sorte au moyen âge de notre science. Il servit de base au célèbre traité de chimie générale de *Gmelin* et se survit encore actuellement dans les rééditions du plus répandu de tous les traités de chimie analytique, notamment dans l'excellent ouvrage de *Fresenius*.

Table d'équivalents (1).

ÉLÉMENTS	SYMBOLES	ÉQUIVALENTS	ÉLÉMENTS	SYMBOLES	ÉQUIVALENTS
Oxygène	<b>O</b>	8	III		
I			Soufre	<b>S</b>	16,03
Hydrogène	<b>H</b>	1,008	Sélénium	<b>Se</b>	39,55
Lithium	<b>Li</b>	7,03	IV		
Magnésium	<b>Mg</b>	12,18	Carbone	<b>C</b>	6
Calcium	<b>Ca</b>	20	Silicium	<b>Si</b>	14,2
Sodium	<b>Na</b>	23,05	Étain	<b>Sn</b>	59,2
Manganèse	<b>Mn</b>	27,5	V		
Fer	<b>Fe</b>	28,0	Bore	<b>B</b>	11
Cobalt	<b>Co</b>	29,5	Azote	<b>N</b>	14,04
Nickel	<b>Ni</b>	29,4	Phosphore	<b>Ph</b>	31,0
Cuivre	<b>Cu</b>	31,8	Arsenic	<b>As</b>	75,0
Zinc	<b>Zn</b>	32,7	Antimoine	<b>Sb</b>	120
Potassium	<b>K</b>	39,15	Or	<b>Au</b>	197,2
Strontium	<b>Sr</b>	43,8	Bismuth	<b>Bi</b>	208,5
Cadmium	<b>Cd</b>	56,2	VI		
Baryum	<b>Ba</b>	68,7	Fluor	<b>Fl</b>	19
Platine	<b>Pt</b>	97,4	Chlore	<b>Cl</b>	35,45
Mercure	<b>Hg</b>	100,1	Brome	<b>Br</b>	79,96
Plomb	<b>Pb</b>	103,5	Iode	<b>I</b>	126,85
Argent	<b>Ag</b>	107,93			
II					
Aluminium	<b>Al</b>	13,55			
Chrome	<b>Cr</b>	26,1			

(1) Les anciens chiffres ont été corrigés d'après une table moderne de « poids atomiques ».

Je ferai remarquer tout d'abord que les chiffres ci-dessus sont basés sur des recherches de nature analytique, et ne sauraient avoir la prétention d'exprimer les poids relatifs des atomes. Ils n'en permettent pas moins de « formuler » d'une manière très simple la composition quantitative de toutes les substances connues.

Le terme de comparaison dont parle la loi de *Richter* est l'*oxygène*, et la justification de ce choix réside en cette circonstance que l'oxygène est de tous les éléments celui qui forme des combinaisons bien étudiées avec le plus grand nombre d'autres. — Et si l'on met  $O = 8$ , cela provient de ce que l'admission de cette base entraîne pour l'hydrogène (c'est-à-dire pour le plus léger de tous les éléments, pour celui qui peut intervenir dans une action chimique par le poids relatif le plus faible) un nombre proportionnel très voisin de l'unité : l'eau renferme en effet 8 parties d'oxygène pour approximativement 1 partie d'hydrogène.

Quant aux autres chiffres du tableau, leur interprétation n'offre aucune difficulté. Ceux de la subdivision I nous disent par combien de grammes les éléments correspondants peuvent se combiner à la quantité constante de 8 grammes d'oxygène. En d'autres termes, ils nous indiquent la composition quantitative des oxydes du type  $MO$ , tels que l'eau ( $HO$ ), la lithine ( $Li O$ ), la magnésie ( $Mg O$ ), la chaux ( $Ca O$ ), etc.

Les subdivisions II à V se rapportent respectivement aux types  $Al_2 O_3$ ,  $SO_2$  (et  $SO_3$ ),  $CO_2$ ,  $NO_2$  (et  $NO$ ). Elles nous disent par combien de grammes les éléments désignés peuvent s'unir avec  $n$  fois 8 grammes d'oxygène,  $n$  étant égal à  $3/2$ , 2, 3 ou 5.

La subdivision VI indique par combien de grammes les éléments halogènes peuvent se combiner à 1 gramme d'hydrogène, c'est-à-dire remplacer 8 grammes d'oxygène (\*).

---

(\*) La nécessité de l'admission de plusieurs types d'oxydes est facile à comprendre. — Le type  $MO$  (subdivision I du tableau) trouve des représentants nombreux et n'appelle pas de commentaires. — Quand au type  $M_2 O_3$  (subdivision II) : le fer et le manganèse forment non seulement les oxydes ferreux et manganeux,  $Fe O$  et  $Mn O$ , mais aussi des combinaisons plus oxygénées correspondant aux formules  $Fe_2 O_3$  et  $Mn_2 O_3$ . Et comme

Tous les chiffres du tableau se trouvent donc en relation très étroite avec le nombre que nous avons choisi pour représenter un équivalent d'oxygène. Or, et c'est ici que nous trouvons l'application de la quatrième loi fondamentale, ces mêmes chiffres nous permettent de formuler la composition quantitative non seulement des oxydes, mais aussi des chlorures, des sulfures, et de toutes les combinaisons possibles. Comme exemples je citerai les formules par équivalents de quelques substances bien connues :

Acide chlorhydrique	$\text{H Cl.}$
Chlorure de calcium	$\text{Ca Cl.}$
Eau	$\text{HO.}$
Ammoniaque	$\text{NH}_3.$
Acide sulfurique	$\text{SO}_3, \text{HO}$ ou $\text{HSO}_4.$
Sulfate d'ammoniaque	$\text{SO}_3, \text{NH}_4 \text{O}$ ou $\text{NH}_4 \text{SO}_4.$
Acide nitrique	$\text{NO}_5, \text{HO}$ ou $\text{NHO}_6.$
Nitrate cuivrique	$\text{NO}_5, \text{Cu O}$ ou $\text{Cu NO}_6.$
Acide phosphorique	$\text{PO}_5, 3 \text{HO}$ ou $\text{H}_3 \text{PO}_6.$
Phosphate de soude	$\text{PO}_5, \text{HO}, 2 \text{Na O},$ ou $\text{Na}_2 \text{HPO}_6.$
Et ainsi de suite.	

#### LA DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la détermination des équivalents repose sur des recherches expérimentales, recherches qui ont illustré le nom de beaucoup de chimistes et qui, après avoir

ces oxydes ferrique et manganique forment des dérivés salins très semblables à ceux de l'alumine et de l'oxyde chromique, on écrit également  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ . — En ce qui concerne les types  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  (subdivision III), la similitude des oxydes et des sulfures entraîne la similitude des formules  $\text{HO}$  et  $\text{HS}$ ,  $\text{Na O}$  et  $\text{Na S}$ ,  $\text{Mn O}$  et  $\text{Mn S}$ , etc. L'équivalent du soufre prend dès lors la valeur 16, et les anhydrides sulfuroux et sulfurique deviennent nécessairement  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ . Ces formules pourraient d'ailleurs être déduites de l'étude des sulfites et des sulfates. — L'existence des autres types (IV, V et VI) se laisse motiver par des considérations du même genre.

perduré pendant tout un siècle, sont encore loin d'être définitivement clôturées <sup>(1)</sup>.

Pour fixer le chiffre de l'hydrogène, *Berzelius* et *Dulong* (1819), opérèrent la synthèse de l'eau d'après un procédé classique. Tout le monde sait que lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge il se forme de la vapeur d'eau ; et que l'oxygène, qui entre dans la composition de cette dernière, provient de l'oxyde métallique. En opérant dans des appareils qui permettent d'évaluer la perte de poids  $g$  du corps oxydant et la quantité  $G$  de l'eau produite, on obtient tous les renseignements nécessaires au calcul de l'équivalent cherché. Car le poids de l'hydrogène brûlé est  $G - g$ , et l'équation

$$(G - g) : g = H : 8$$

nous dit que

$$H = \frac{8(G - g)}{g}$$

*Berzelius* trouva  $H = 0,9997$ , et ce chiffre fut confirmé par *Dumas* ainsi que par *Erdmann* et *Marchand* ( $H = 1$ ). Mais des travaux plus récents ont démontré que ces premiers essais ne sont pas à l'abri de toute critique et que l'équivalent de l'hydrogène est quelque peu supérieur à l'unité. *Cooke* et *Richards*, qui pesèrent l'hydrogène employé et l'eau produite, trouvèrent  $H = 1,0069$  ; et *Keiser* qui perfectionna la méthode en pesant l'hydrogène à l'état d'hydrure de palladium, proposa successivement les valeurs 1,0031 et 1,0076. — *J. Thomsen*, en utilisant de l'hydrogène dégagé par l'action de l'aluminium sur une solution de potasse caustique, aboutit au chiffre 1,0082. — Je ne saurais dans ce traité rendre compte de toutes les études qui ont été faites, et me borne à citer encore le travail de *Morley*. D'après cet auteur, qui du rapport en volume dans lequel se combinent l'hydrogène et l'oxygène, et de la densité exacte des deux gaz, déduisit le rapport en poids, le chiffre le plus probable est

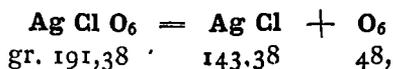
(1) Les recherches en question sont le plus souvent de nature analytique, éventuellement aussi synthétiques. — Parmi les chimistes qui se sont distingués à les faire je citerai : BERZELIUS, DUMAS, STAS, MARIGNAC, PENNY, ERDMANN et MARCHAND, PELOUZE, CLÈVE, NILSON, PETTERSON, RAMSAY, SEUBERT, NOYES, RICHARDS.

1,00762. — Une commission désignée par la *Société chimique de Berlin* proposa en 1898 d'admettre par approximation :  $H = 1,01$ .

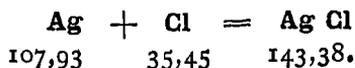
Pour ce qui concerne les autres éléments, les déterminations les plus précises, et les plus instructives, ont été faites par le chimiste belge **J. S. Stas** (1860-1865) <sup>(1)</sup>. Je vais essayer de les résumer rapidement.

1° *L'argent et le chlore*. — Quoique l'oxyde d'argent soit difficile à bien purifier, il peut servir à démontrer que le nombre proportionnel de l'argent doit être voisin de 108 (si, bien entendu, l'on admet la formule  $Ag O$ ). En effet, lorsqu'on décompose cet oxyde par une calcination suffisamment énergique, on doit en employer 116 grammes pour obtenir 108 grammes d'argent résiduel. Cette quantité de métal correspond donc à 8 grammes d'oxygène.

Un procédé très exact consiste à chauffer le *chlorate d'argent* de manière à le décomposer en oxygène et *chlorure*. Rapporté à un équivalent-gramme d'oxygène, le résultat de l'opération revient à ceci : gr. 31,897 de chlorate fournissent 8 grammes d'oxygène et gr. 23,897 de chlorure. — Mais nous savons d'autre part que cette même quantité de chlorure peut être obtenue en partant de gr. 17,988 d'argent métallique (soit qu'on chauffe le métal dans un courant de chlore, soit qu'on le dissolve dans de l'acide nitrique pour le reprécipiter ensuite à l'aide d'une solution de chlorure alcalin). Dans gr. 23,897 de chlorure d'argent le métal figure donc pour gr. 17,988 et le chlore pour gr. 5,909. — L'équivalent de l'argent serait donc 17,988. Mais notre étude préliminaire de l'oxyde argentique nous dit que les chiffres ci-dessus doivent être multipliés par 6, et que les réactions étudiées doivent être formulées de cette manière :



et



<sup>(1)</sup> Publications à l'Académie de Belgique : *Recherches sur les lois des proportions chimiques* (traduction allemande, par ARONSTEIN, Leipzig 1867).

Nous tirons de là les équivalents :  $\text{Ag} = 107,93$  et  $\text{Cl} = 35,45$ ; et nous voyons en même temps qu'un équivalent de chlorate renferme six équivalents d'oxygène.

2° *Le brome, l'iode et l'argent.* — Le bromate et le bromure d'argent, ainsi que l'iodate et l'iodure, se prêtent à des recherches analogues à la précédente. *Stas* trouva :  $\text{Br} = 79,96$  et  $\text{I} = 126,85$ , et contrôla par deux nouvelles déterminations le chiffre déjà fixé pour l'argent.

3° *Le soufre.* — Lorsqu'on brûle de l'argent dans de la vapeur de soufre, un équivalent-gramme de métal prend gr. 16,03 de soufre pour former du sulfure  $\text{Ag S}$ . D'où l'on déduit immédiatement  $\text{S} = 16,03$ . — *Stas* confirma d'ailleurs ce premier résultat par l'étude du sulfate d'argent.

4° *Le sodium, le potassium et le lithium.* — Une solution nitrique d'un équivalent-gramme d'argent suffit tout juste à précipiter le chlore de gr. 58,50 de chlorure de sodium. Ce poids de chlorure renferme donc gr. 35,45 de chlore, et le chiffre 23,05, égal à  $58,50 - 35,45$ , nous apparaît comme l'équivalent du sodium.

La même méthode appliquée au potassium et au lithium amena les chiffres 39,15 et 7,03.

5° *L'azote.* — Lorsqu'on évapore à sec une solution nitrique de chlorure de potassium on obtient un résidu de chlorure et de nitrate; et, en répétant un certain nombre de fois l'addition d'acide nitrique et l'évaporation subséquente, on finit par déplacer totalement l'un acide par l'autre. Or on constate qu'un équivalent-gramme de chlorure potassique (gr. 74,6) fournit de cette manière gr. 101,19 de nitrate. Soustrayant de cette dernière quantité, qui représente un équivalent-gramme du sel  $\text{K N O}_6$ , la valeur du potassium (gr. 39,15) et celle de l'oxygène (48 grammes), on trouve pour l'azote l'équivalent 14,04. — Telle est la méthode de *Penny* (1839), qui fut contrôlée par *Stas*.

D'une manière plus directe ce dernier chimiste a constaté qu'un équivalent-gramme d'argent fournit par un traitement à l'acide nitrique gr. 169,97 de nitrate d'argent sec et pur. Comme ce sel reçoit la formule  $\text{Ag N O}_6$  <sup>(1)</sup>, la valeur  $169,97 - 107,93 - 48$ , c'est-à-dire 14,04, nous apparaît encore une fois comme l'équivalent de l'azote.

6° *Le plomb.* — *Berzelius* avait déterminé en 1811 le rapport

(1) On remarquera la similitude des formules  $\text{K N O}_6$ ,  $\text{Ag N O}_6$  et  $\text{Ag Cl O}_6$ . — La raison d'être de cette dernière est démontrée.

dans lequel se combinent le plomb et l'oxygène. A cet effet il avait transformé le métal en oxyde, en passant par l'intermédiaire du nitrate. — *Stas* reprit le travail, et se contenta de déterminer que  $g$  grammes de plomb donnent  $G$  grammes de nitrate plombique **Pb N O<sub>6</sub>**. L'équation

$$g : G = \text{Pb} : (\text{Pb} + 14,04 + 48)$$

permet de calculer

$$\text{Pb} = \frac{62,04 g}{G - g} = 103,5.$$

L'œuvre de *Stas* est le meilleur exemple que l'on puisse citer pour donner une idée générale de ce que c'est que la détermination d'un équivalent, et pour montrer comment la recherche d'un nombre peut dépendre de la connaissance préalable de tel autre. Pour ce qui concerne les travaux des autres chimistes, je me contenterai d'indiquer brièvement le principe des méthodes qui ont trouvé les applications les plus nombreuses. Je citerai :

1° La méthode *par réduction*. — De ce que  $G$  grammes d'oxyde **Cu O** donnant par réduction  $g$  grammes de cuivre métallique, il suit que  $g : (G - g) = \text{Cu} : 8$  et que  $\text{Cu} = \frac{8 g}{G - g}$ .

De ce que  $G$  grammes d'oxyde ferrique **Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>** peuvent donner par réduction  $g$  grammes de fer, il résulte que  $g : (G - g) = 2 \text{ Fe} : 24$  et que  $\text{Fe} = \frac{12 g}{G - g}$ .

Le même procédé fut appliqué à la détermination de **Hg** et **Bi**.

2° L'*oxydation*. — De ce que  $g$  grammes de zinc donnent par oxydation  $G$  grammes d'oxyde **Zn O**, il suit que  $\text{Zn} = \frac{8 g}{G - g}$ .

De ce que  $g$  grammes de phosphore rouge correspondent à  $G$  grammes d'anhydride **PO<sub>5</sub>**, on déduit que  $g : (G - g) = \text{P} : 40$  et que  $\text{P} = \frac{40 g}{G - g}$ .

Autres équivalents trouvés d'après cette méthode : **C**, **Sn**, **Bi**.

Les exemples cités au 1° et au 2° font bien voir de quelle manière on tient compte des formules que l'on croit devoir attribuer aux différents types d'oxydes.

3° Le titrage des chlorures (bromures ou iodures) à l'aide d'une

*solution de nitrate d'argent.* — Cette méthode a rendu les plus grands services. Elle fut appliquée par *Stas* à la détermination de **K**, **Na** et **Li**, et par d'autres chimistes à celle de **Cs**, **Rb**, **Mg**, **Cr**, **Mn**, **Co**, **Ni**, **Zn**, **Sr**, **Ba**, **Pb**, **Si**, **Ti**, **Sn**, **P**, **As**, **Al**, **W**.

4° *L'électrolyse.* — La recherche de l'équivalent électro-chimique d'un métal se trouve sous la dépendance de la loi de *Faraday*, et fait l'objet de quelques développements dans la troisième partie de ce livre. Elle sert au contrôle des chiffres déjà trouvés pour **Cu**, **Zn**, **Hg**, **Bi**, etc.

5° *L'analyse ou la synthèse de certains sels.* — Sous cette rubrique se rangent des procédés tellement variés qu'il serait difficile d'en donner une idée générale. Comme exemples on peut citer : la fixation des équivalents de l'argent et du chlore d'après le procédé de *Stas*, la détermination de **Ca** par la calcination du carbonate calcique, la recherche de **Pt** par la décomposition du chloroplatinate d'ammonium, etc.

*Remarque.* — Même après la fixation du terme de comparaison ( $O = 8$ ) le choix des équivalents demeure plus ou moins entaché d'arbitraire. Nous plaît-il, par exemple, d'admettre pour le sodium la valeur  $\frac{23,05}{2}$ , nous en serons quittes pour modifier en conséquence toutes les formules dont cet élément fait partie et d'écrire, non plus **Na Cl**, **Na O**, **Na SO<sub>4</sub>** ..., mais **Na<sub>2</sub> Cl**, **Na<sub>2</sub> O**, **Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>**... En réalité le système de *Gmelin* est agencé de telle manière que les formules soient en général aussi simples que possible et rendent convenablement les analogies ou les dissemblances qui se présentent entre différentes catégories de combinaisons.

\*  
\* \*

En nous basant uniquement sur l'étude de la composition quantitative des corps, nous avons pu établir : 1° *l'hypothèse atomique* et 2° *un système d'équivalents*. En d'autres termes, nous avons appris que les *atomes* existent, et nous connaissons des nombres proportionnellement auxquels les éléments se combinent entre eux. *Mais nous n'avons aucunement le droit de supposer que les équivalents expriment les poids relatifs des atomes.* De ce que l'hydrogène et l'oxygène, par exemple, se combinent dans la proportion de 1 à 8, il ne résulte pas que les poids atomiques respectifs soient indiqués par ces mêmes

chiffres : cette conclusion ne serait justifiée que si nous pouvions assurer qu'une molécule d'eau comprend effectivement un même nombre d'atomes de chacun des deux éléments.

Nous parviendrons cependant à faire *la transition des équivalents aux poids atomiques* : Mais pour réaliser ce progrès nous devons recourir à une hypothèse dont l'origine et la justification se trouvent dans des travaux de nature physico-chimique (1).

### Étude physico-chimique de l'état gazeux.

L'état gazeux est caractérisé par une extrême faiblesse de l'attraction intermoléculaire. Une masse gazeuse n'a ni forme ni volume propre, mais se répand uniformément dans tout l'espace que l'on met à sa disposition.

Pour une masse gazeuse déterminée il existe des relations entre le volume occupé, la température et la pression.

Ces relations trouvent leur expression dans les lois suivantes :

1° *La loi de Mariotte ou de Boyle* (2). — A température constante, le volume d'une masse gazeuse est en raison inverse de la pression qu'elle supporte :

$$pv = p'v' = \text{const.}$$

2° *La loi de Gay Lussac ou de Dalton* (3). — Sous pression constante, une même élévation de température produit

(1) Presque tous les auteurs, dont j'ai remémoré les mérites au courant du chapitre précédent, travaillaient à des époques où florissait la théorie atomique. STAS était dans ce cas, et même BERZELIUS cherchait à reconnaître les poids relatifs des différents atomes. Mais pour en arriver à ce résultat ces illustres savants ont dû procéder comme nous le ferons dans la suite de ce livre, et interpréter leurs résultats quantitatifs à la lumière de quelque théorie auxiliaire.

(2) BOYLE, *Nova experimenta de vi aëris elastica*, London 1662 ; MARIOTTE, *De la nature de l'air*, Paris 1679.

(3) GAY LUSSAC, *Annales de chimie* (Guyton de Morveau), 43 137 ; *Gilbert's Annalen*, 12 ; *Traité de physique de Biot* (Paris 1816).

pour tous les gaz une même augmentation de volume. Tous les gaz ont le même coefficient de dilatation thermique :

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

et

$$\alpha = 0,00367 = \frac{1}{273} \text{ du volume à } 0^\circ \text{ C.}$$

Si on élève la température d'une masse gazeuse sans lui permettre de se dilater, c'est la pression qui augmente :

$$p = p_0 (1 + \alpha t).$$

De la combinaison de ces deux lois résulte l'équation générale de l'état gazeux :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (1).$$

Cette équation résulte directement des considérations suivantes :

Étant  $v_0$  le volume d'une masse gazeuse à  $0^\circ$  et sous la pression normale  $p_0$  (760 millimètres de mercure), le volume à  $t^\circ$  et sous la même pression sera  $v_0 (1 + \alpha t)$ . — Si la pression se trouve réduite à un millimètre de mercure, le volume devient  $v_0 (1 + \alpha t) p_0$ ; et après rétablissement d'une pression de  $p$  millimètres, nous trouvons enfin

$$v = \frac{v_0 (1 + \alpha t) p_0}{p}$$

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

*Transformation de l'équation générale.* — A  $t^\circ$  centigrades la température absolue, comptée à partir de  $-273^\circ$ , est

---

(1)  $p$  = la pression, et  $v$  = le volume, à la température  $t$ ;  $p_0$  = la pression atmosphérique moyenne (760 millimètres de mercure),  $v_0$  = le volume à  $0^\circ$  et sous la pression  $p_0$ .

donc

$$T = 273 + t,$$

$$t = T - 273.$$

Si nous introduisons cette valeur dans l'équation, il vient

$$pv = p_0 v_0 \left[ 1 + \frac{1}{273} (T - 273) \right] = p_0 v_0 \left( 1 + \frac{T}{273} - 1 \right).$$

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

Pour une masse gazeuse donnée  $\frac{p_0 v_0}{273}$  est une constante, de sorte que nous pouvons écrire

$$pv = RT.$$

*N. B.* — La valeur numérique de R dépend de l'unité de volume et de l'unité de pression choisies. Nous aurons à revenir sur ce sujet.

#### LA DENSITÉ D'UN GAZ OU D'UNE VAPEUR.

On exprime la densité d'un gaz ou d'une vapeur par le rapport qui existe, à égalité de température et de pression, entre le poids d'un volume déterminé de ce gaz ou de cette vapeur et le poids d'un égal volume d'air.

Ayant affaire à G grammes de matière gazeuse, si nous observons :

- $v$ , le volume occupé (en centimètres cubes),
- $p$ , la pression (en millimètres de mercure),
- et  $t$ , la température (en degrés centigrades),

nous avons toutes les données requises pour calculer la densité. Il ne s'agit en effet que de chercher le poids  $g$  de  $v$  centimètres cubes d'air, à la température  $t$  et sous la pression  $p$ , et d'établir le rapport  $\frac{G}{g}$ .

Or, nous savons qu'à  $0^\circ$  et sous 760 millimètres de mercure 0,001293 grammes d'air occupent tout juste *un* centimètre cube. D'où nous déduisons qu'à  $t^\circ$  et sous  $p$  millimètres de mercure la même masse d'air prendrait le volume

$$\frac{1 \times (1 + \alpha t) 760}{p} \text{ cc.}$$

de sorte que le poids d'un centimètre cube serait

$$\frac{0,001293 p}{760 (1 + \alpha t)},$$

et que, par conséquent,  $v$  centimètres cubes d'air pèseraient

$$\frac{0,001293 pv}{760 (1 + \alpha t)} = g \text{ grammes.}$$

Mais dans les mêmes conditions de température et de pression, nos  $v$  centimètres cubes de matière gazeiforme pèsent  $G$  grammes.

La densité cherchée est par conséquent

$$d = \frac{G}{g} = \frac{G 760 (1 + \alpha t)}{0,001293 pv}.$$

*Remarques.* — 1° Si toutes les substances gazeiformes obéissaient exactement aux lois de *Mariotte* et de *Gay-Lussac*, la densité relative  $\frac{G}{g}$  serait un caractère constant : pour une substance déterminée, elle serait la même à toute température et sous toute pression. Mais, en réalité, la condition requise n'est remplie que d'une manière approximative, de sorte que la densité d'un gaz ou d'une vapeur est plus ou moins sujette à des fluctuations.

2° De la densité relative d'une substance gazeuse on déduit aisément le poids du centimètre cube (c'est-à-dire la densité prise par rapport à l'eau). Pour un gaz de température  $t$  et de pression  $p$ , ce poids est de  $\frac{0,001293 p}{760 (1 + \alpha t)} \times d$  grammes.

*Détermination expérimentale.*

Les méthodes servant à la détermination de  $G$ ,  $p$ ,  $v$  et  $t$  sont variables. *Dumas*, *Gay-Lussac* et *Hofmann* ont élaboré des procédés classiques décrits dans tous les traités de physique. Dans les laboratoires de chimie, on applique surtout LA MÉTHODE PAR DÉPLACEMENT, DE V. MEYER (1).

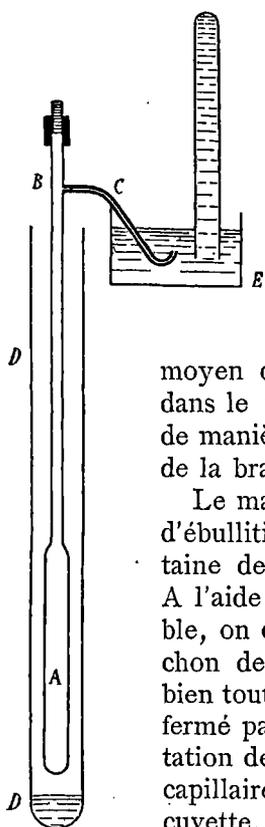


FIG. 1.

Dans la figure 1 ci-contre, A représente un réservoir d'environ 100 centimètres cubes de capacité. Le tube vertical B mesure 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur, tandis que la branche latérale C est capillaire. Après avoir séché cet appareil intérieurement au moyen d'un courant d'air chaud, on l'introduit dans le manchon D, et on dispose la cuvette E de manière à faire plonger dans l'eau l'ouverture de la branche capillaire.

Le manchon renferme un liquide dont le point d'ébullition est supérieur d'au moins une cinquantaine de degrés à celui de la substance étudiée. A l'aide d'un bec de *Bunsen* à flamme bien réglable, on chauffe à l'ébullition le liquide du manchon de telle manière que la vapeur enveloppe bien tout le réservoir A. — Comme le tube B est fermé par un bouchon, le gaz chassé par la dilatation de l'air intérieur se dégage par la tubulure capillaire et sort en bulles à travers l'eau de la cuvette. La fin de ce dégagement correspond au moment où l'équilibre de température se trouve établi dans tout le système. Au-dessus de l'extrémité de la branche capillaire on fixe alors une cloche graduée remplie d'eau. Puis on ouvre un instant le tube B, et

(1) V. MEYER, *B.* 11, 1867 (1878).

on y laisse glisser un poids connu de la substance étudiée. On referme aussitôt l'appareil. — La substance tombée au fond de A se volatilise et chasse de l'air devant elle. Les couches d'air superposées se déplacent de proche en proche, tout en changeant de température, de telle manière que l'air recueilli dans la cloche accuse un volume égal à celui qui serait occupé *par la substance*, prise à l'état de vapeur et à la température de l'eau de la cuvette. — Le dégagement cesse la plupart du temps d'une manière bien nette. On transporte alors la cloche graduée dans un vase profond, rempli d'eau. Égalisant le niveau de l'eau dans ce vase et dans la cloche, on lit le volume gazeux sous la pression atmosphérique du moment. On possède dès lors toutes les données requises pour le calcul :  $G$ ,  $v$ ,  $t$  et  $p$ . Pour être exact, il faut réduire le baromètre à  $0^\circ$ , et déduire de  $p$  la tension de vapeur de l'eau à  $t^\circ$ .

*Détails complémentaires et remarques.*

1° Le poids de substance à employer pour une opération est déterminé par cette considération que la vapeur ne peut remplir au maximum que le tiers inférieur du récipient A, c'est-à-dire environ 30 centimètres cubes.

2° Suivant son degré de volatilité on pèse la substance dans une petite ampoule ouverte ou fermée. Dans ce dernier cas, on ouvre l'ampoule avant de la laisser tomber dans l'appareil.

Certains solides se passent de toute enveloppe et se laissent employer sous la forme de petits cylindres ou de pastilles comprimées.

3° Pour faciliter l'introduction de la substance on modifie fréquemment la partie supérieure du col de l'appareil.

4° Pour amortir le choc de l'ampoule contre le fond de l'appareil, on protège celui-ci par une couche d'amiante.

5° Les bains de chauffe les plus employés sont : le chloroforme, le benzol, l'eau, le xylol commercial, l'aniline, le benzoate d'éthyle, le thymol, le benzoate d'amylole, la diphénylamine, le phénanthrène, le mercure, le soufre, etc.

On peut aussi chauffer au bain d'air (L. Meyer). Pour

opérer à de très hautes températures on construit l'appareil ABC en platine ou en porcelaine, et on chauffe au four *Perrot* (modèle spécial).

6° Pour éviter l'action de l'air sur certaines vapeurs attaquables, on commence quelquefois par remplir l'appareil (de construction modifiée) d'un autre gaz, tel que l'anhydride carbonique, l'azote, ou l'hydrogène.

7° Il est à remarquer que la dilution d'une vapeur par un gaz étranger a pour effet de favoriser la décomposition des « associations moléculaires ». Aussi la méthode de *V. Meyer* conduit-elle fréquemment à des densités plus faibles que celles que l'on trouve d'après le procédé de *Dumas*. Tel est le cas pour le chlorure d'aluminium, le soufre, l'iode à haute température, etc. (voir le petit livre de H. BILTZ, *die Praxis der Molekelgewichts bestimmung*, Berlin, 1898).

#### L'HYPOTHÈSE D'AVOGADRO.

*La loi de Gay Lussac sur les réactions entre gaz* (1).

Lorsque deux gaz s'unissent par combinaison chimique, on observe toujours un rapport simple entre les volumes qui entrent en réaction. Et, si la substance formée est elle-même gazeuse, son volume est en rapport simple avec ceux des gaz primitifs.

A titre d'exemples je rappellerai les réactions suivantes. Un volume d'hydrogène et un volume de chlore forment deux volumes d'acide chlorhydrique. Deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène produisent deux volumes de vapeur d'eau. Trois volumes d'hydrogène et un volume d'azote correspondent à deux volumes d'ammoniaque. Etc.

L'expérience démontre donc de la manière la plus nette qu'il existe un rapport simple entre les volumes gazeux qui entrent en réaction. — Mais, *a priori*, il est extrêmement

(1) *Journal de physique* 60, 129 (1805), *Mémoires d'Arcueil* 2, 207 (1808).

probable qu'il y a aussi rapport simple entre les nombres d'atomes hétérogènes qui se combinent en molécules (1). — Par conséquent il doit y avoir rapport simple entre les nombres d'atomes contenus dans des volumes égaux de différents gaz.

Mais nous ne nous arrêtons pas en si beau chemin. Faisant un pas de plus, nous rencontrons *l'hypothèse d'Avogadro*, d'après laquelle *des volumes égaux de différents gaz, pris à la même température et sous la même pression, renferment des nombres égaux de « particules intégrantes » ou molécules* (2).

L'admission de cette hypothèse entraîne des conséquences du plus haut intérêt.

1° La molécule d'un gaz élémentaire n'est pas nécessairement formée d'un seul atome. Elle comprend le plus souvent plusieurs atomes, et sa divisibilité peut être démontrée expérimentalement. — Nous avons déjà dit que :

$1 \text{ volume d'hydrogène} + 1 \text{ vol. de chlore} = 2 \text{ vol. de gaz chlorhydrique.}$

Mais, d'après *Avogadro*, nous pouvons écrire :

$n \text{ molécules d'hydrogène} + n \text{ mol. de chlore} = 2n \text{ mol. de gaz chlorhydrique.}$

La matière *chlore*, primitivement concentrée en  $n$  molécules se trouve finalement répartie entre  $2n$  molécules, ce qui prouve à toute évidence que la « particule intégrante » du chlore est divisible par 2, et doit être considérée comme renfermant deux atomes. — Inutile de faire observer que le même raisonnement s'applique à *l'hydrogène*.

La réaction

$2 \text{ volumes d'hydrogène} + 1 \text{ vol. d'oxygène} = 2 \text{ vol. de vapeur d'eau, ou}$

(1) Dans le cas du chlore et de l'hydrogène, par exemple, il est vraisemblable que la formation d'une particule de gaz chlorhydrique résulte de l'union d'un petit nombre d'atomes de chlore avec un petit nombre d'atomes d'hydrogène (1 pour 1, 2 pour 1, ou quelque autre rapport simple). — Cette supposition se trouve justifiée surtout par la parfaite cohésion du système théorique dont elle est le point de départ.

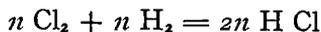
(2) AVOGADRO, *Journal de physique*, 1811 et 1814.

$2n$  molécules d'hydrogène +  $n$  mol. d'oxygène =  $2n$  mol. de vapeur d'eau, démontre d'une manière analogue que la molécule de l'oxygène est divisible par 2.

L'étude du gaz ammoniacque amène la même conclusion pour l'azote. — Et ainsi de suite.

Nous écrivons donc  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  pour exprimer la composition moléculaire des gaz considérés.

2° Cette première déduction nous permet de simplifier les équations chimiques, et d'écrire pour la synthèse de l'acide chlorhydrique :



ou  $Cl_2 + H_2 = 2 H Cl$  ;

et pour celle de l'eau :



ou  $2 H_2 + O_2 = 2 H_2 O$ .

Or ceci est de la plus haute importance. Car la formule  $H Cl$  nous dit que dans une molécule de gaz chlorhydrique le chlore et l'hydrogène sont représentés chacun par *un* atome. La formule  $H_2 O$  démontre d'autre part qu'une molécule d'eau renferme *deux* atomes d'hydrogène pour *un* atome d'oxygène, et que, si nous voulons conserver à l'hydrogène son caractère d'unité approximative <sup>(1)</sup>, nous devons attribuer à l'oxygène le poids atomique 16 <sup>(2)</sup>. — La base de notre système de poids atomiques sera donc  $O = 16$ , et notre unité de poids sera la seizième partie du poids d'un atome d'oxygène.

3° Le poids d'un centimètre cube d'un gaz de poids moléculaire  $M$  est égal à  $\frac{nM}{x}$ ,  $n$  étant le nombre de molécules renfermé dans l'unité de volume (1 centimètre cube) et  $x$  une

(1) Caractère qu'il possédait dans le système des équivalents.

(2) L'eau se compose en effet de 16 parties d'oxygène pour 2 d'hydrogène.

constante de grandeur inconnue <sup>(1)</sup>. Mais rien ne nous empêche de considérer, *dans des conditions égales de température et de pression*, des unités de volume d'une série de gaz ou de vapeurs dont les poids moléculaires respectifs soient  $M, M', M'' \dots$  etc. Comme, d'après l'hypothèse d'*Avogadro*, ces volumes égaux renferment des nombres égaux de molécules, les poids des différents centimètres cubes seront

$$p = \frac{nM}{\alpha}, \quad p' = \frac{nM'}{\alpha}, \quad p'' = \frac{nM''}{\alpha} \dots \text{etc.}$$

d'où il suit que  $p : p' : p'' \dots = M : M' : M'' \dots$

Et comme il est évident que les poids  $p, p', p'' \dots$  sont entre eux comme les densités  $d, d', d'' \dots$  (prises si l'on veut par rapport à l'air), nous obtenons en fin de compte :  $d : d' : d'' \dots = M : M' : M'' \dots$ . C'est-à-dire que *les densités des gaz considérés sont entre elles comme les poids moléculaires*.

#### *La détermination des poids moléculaires.*

Puisque nous exprimons par 16 le poids de l'atome d'oxygène, le poids de la molécule O<sub>2</sub> est 32. — Pour la densité de l'oxygène, par rapport à l'air, nous pouvons admettre le chiffre de *Regnault*, légèrement modifié par *Crafts* : 1,10562.

Si nous comparons à l'oxygène un autre gaz de densité connue  $d$  et de poids moléculaire inconnu  $M$ , nous n'avons qu'à établir l'équation

$$d : 1,10562 = M : 32$$

pour trouver immédiatement

$$M = d \times \frac{32}{1,10562} = d \times 28,95 \text{ (}^2\text{)}.$$

(1) \* est le nombre de fois qu'un gramme est plus pesant que l'unité de poids de notre système atomique (c'est-à-dire que la seizième partie d'un atome d'oxygène).

(2) Le multiplicateur constant serait plus exactement 28,94, mais nous arrondissons le chiffre.

L'hypothèse d'*Avogadro* nous fournit donc le moyen de déterminer le poids moléculaire de toute substance gazeuse ou vaporisable (1).

### Applications.

	$d$	AUTEURS	$M = d \times 28,95$
Hydrogène	0,06949 (2)	Regnault, Crafts.	2,012
Chlore	2,44	Regnault.	70,64
Acide chlorhydrique	1,247	Biot et Arago.	36,10
Vapeur d'eau (vers 100°)	0,623	Regnault.	18,04
Anhydride sulfureux	2,247	Berzelius.	65,05

Remarquons toutefois que la détermination vraiment exacte de la densité d'un gaz ou d'une vapeur est une opération bien difficile et que souvent on se contente d'un résultat approximatif ; de sorte que la valeur déduite pour  $M$  devient elle aussi sujette à caution.

Pour faire la rectification de cette donnée expérimentale on se base sur les considérations suivantes.

Supposons que nous fassions l'étude d'un élément dont

(1) La valeur de la méthode est nécessairement subordonnée à la solidité de sa base théorique. Mais tant de bons arguments s'accablent en faveur de l'hypothèse d'*Avogadro*, que celle-ci devient une quasi-certitude.

En effet, les gaz se compriment et se dilatent tous de la même manière, fait qui dénote une grande similitude ou même une identité de constitution physique, et qui trouve son explication la plus simple si l'on admet que dans des volumes égaux de tous les gaz il y a, dans des conditions déjà stipulées, des nombres égaux de molécules.

D'ailleurs, si les phénomènes chimiques n'avaient pas nécessité l'hypothèse d'*Avogadro*, la théorie cinétique des gaz devait y conduire infailliblement (CLAUSIUS, MAXWELL, O. E. MEYER).

J'ajouterai, comme troisième preuve, que les théories chimiques, qui trouvent leur point de départ dans l'hypothèse susdite, ont introduit de l'unité et de la simplicité dans la science.

(2) D'après THOMSEN la densité de l'hydrogène est 0,069561.

l'équivalent soit  $\mathbf{E}$  et le poids atomique (inconnu)  $\mathbf{E}$ . La composition quantitative d'un oxyde formé par cet élément pourra être représentée de deux manières :

1° Par  $\mathbf{E}_m \mathbf{O}_{m'}$  :  $m$  équivalents de l'élément en question pour  $m'$  équivalents d'oxygène,  $m$  et  $m'$  étant des nombres entiers, connus et généralement très petits ;

2° Par  $\mathbf{E}_n \mathbf{O}_{n'}$  :  $n$  atomes de l'élément  $\mathbf{E}$  pour  $n'$  atomes d'oxygène,  $n$  et  $n'$  étant des nombres inconnus, nécessairement entiers et probablement petits (1).

Comme les deux formules correspondent à la même composition centésimale, il faut que

$$m \mathbf{E} : m' \mathbf{O} = n \mathbf{E} : n' \mathbf{O}.$$

D'où nous tirons :

$$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{E}} = 2 \frac{mn'}{m'n} \quad (2).$$

Or, de la petitesse des nombres  $m$ ,  $m'$ ,  $n$  et  $n'$  il résulte que la valeur du terme  $\frac{2mn'}{m'n}$  est petite également, et que le poids atomique d'un élément (quelconque) se trouve en rapport simple avec l'équivalent de cet élément.

La proposition que nous venons de formuler nous fournit le moyen de corriger les poids moléculaires expérimentaux. S'agit-il d'un corps élémentaire, nous adopterons comme  $\mathbf{M}$  exact le multiple de l'équivalent qui se rapproche le plus du produit  $d \times 28,95$ . Pour le chlore, par exemple, nous aurons :

$$\begin{array}{l} \mathbf{M} \text{ expérimental} : d \times 28,95 = 70,64. \\ \mathbf{M} \text{ exact} : 35,45 \times 2 = 70,90. \end{array}$$

(1) Nous commençons par prévoir cette petitesse. Et la parfaite cohésion des conséquences théoriques de cette prévision confirmera notre hypothèse.

(2) N'oublions pas que le poids atomique  $\mathbf{O}$  est deux fois plus grand que l'équivalent  $\mathbf{O}$ .

En ce qui concerne les poids moléculaires des corps composés, le procédé de correction n'est guère plus compliqué. Voici quelques exemples :

*Acide chlorhydrique.* — M expérimental : 36,10.

Composition par équivalents :  $\text{H Cl} = 1,008$  d'hydrogène + 35,45 de chlore.

M corrigé :  $1,008 + 35,45 = 36,458$ .

*Vapeur d'eau.* — M expérimental : 18,04.

Composition :  $\text{HO} = 1,008$  d'hydrogène + 8 d'oxygène.

M corrigé :  $9,008 \times 2 = 18,016$ .

*Anhydride sulfureux.* — M expérimental : 65,05.

Composition :  $\text{SO}_2 = 16,03$  de soufre + 16 d'oxygène.

M corrigé :  $32,03 \times 2 = 64,06$ .

*Poids moléculaires de quelques éléments connus à l'état de gaz ou de vapeurs.*

Hydrogène . . . . .	2,016	vers	0°
Azote . . . . .	28,08	»	0°
Oxygène . . . . .	32,00	»	0°
Soufre . . . . .	64,12	»	860° et vers 1500°
	triple à quadruple	»	450° — 193°
Chlore . . . . .	70,90	»	200°
	beaucoup moindre	»	1570°
Zinc . . . . .	65,4	»	1000°
Cadmium . . . . .	112,4	»	1040°
Phosphore. . . . .	124,0	»	500° — 1040°
Brome . . . . .	159,92	»	100°
	moindre	»	1500°
Sélénium . . . . .	158,2	»	1420°
Mercure . . . . .	200,3	»	424° — 1500°
Iode . . . . .	253,7	»	185° — 500°
	sensiblement la moitié	»	1700°
Tellure . . . . .	254	»	1440°
Arsenic . . . . .	300	»	860°
Helium . . . . .	4	»	15°
Argon . . . . .	40	»	15°

## LA DÉDUCTION DES POIDS ATOMIQUES.

L'atome d'un élément est la plus petite quantité (de cet élément) qui puisse entrer dans une combinaison.

Pour déterminer un poids atomique on étudie, autant que possible, la composition quantitative et le poids moléculaire de toutes les combinaisons volatiles que l'élément considéré peut aider à constituer. S'agit-il, par exemple, du chlore nous aurons :

	M CORRIGÉ	SUR M PARTIES IL Y A :
Le chlorure de silicium	170,2	28,4 de Si et 141,8 de Cl
Le chlorure liquide de phosph.	137,35	31,0 » P » 106,35 » »
Le chlorure mercurique	271,2	200,3 » Hg » 70,90 » »
Le gaz chlorhydrique	36,46	1,01 » H » 35,45 » »

Nous connaissons encore un grand nombre d'autres composés volatils du chlore, et dans tous les M déterminés l'élément en question se trouve représenté par *une ou plusieurs fois 35,45*. Ce chiffre exprime donc bien le poids atomique du chlore, c'est-à-dire le poids de la particule Cl chimiquement indivisible (1).

Le poids atomique ainsi trouvé pourrait être trop grand, mais ne saurait être trop petit. Il a d'autant plus de chance d'être vrai que sa connaissance est déduite de l'étude de l'un plus grand nombre de composés.

(1) Le lecteur n'aura pas de peine à démontrer par un raisonnement analogue, basé sur la connaissance de quelques combinaisons volatilissables, le bien-fondé de quelques-uns des poids atomiques les plus importants : H = 1,01, O = 16, N = 14,04, C = 12, etc.

Les éléments à poids atomique faible sont ceux qui forment le plus facilement des molécules légères et volatilisables. C'est à eux surtout que s'applique cette façon de chercher le poids de l'atome.

On a pu déterminer ainsi les poids atomiques suivants : H, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Ta, W, Os, Hg, Tl, Pb, Bi. Pour les chiffres je renvoie le lecteur au tableau des poids atomiques (fin de l'ouvrage).

*Remarque* : 1° De la comparaison du tableau des poids atomiques avec celui des poids moléculaires (page 24) il ressort que la molécule d'un élément est très souvent constituée par deux atomes, quelquefois par un, quatre ou huit atomes (Zn, Cd, Hg, — P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, — S<sub>2</sub> et S<sub>8</sub>). — Il convient d'ajouter ici que nous connaissons le poids moléculaire (la densité) des gaz rares : He, A, Ne, Kr, Xe ; mais que ces éléments se distinguent par une apathie exceptionnelle et ne font point de combinaisons, de sorte que notre moyen de déduction du poids atomique ne leur est pas applicable. Nous verrons ultérieurement que c'est le rapport des chaleurs moléculaires C<sub>p</sub> et C<sub>v</sub> (sous pression constante et sous volume constant) qui nous apprend que la molécule de ces gaz ne renferme qu'un seul atome.

2° Nous avons vu comment on peut corriger les poids moléculaires d'après les équivalents. Mais il est évident que nous sommes actuellement en mesure de faire cette rectification d'après les poids atomiques. — Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'une substance organique dont l'analyse élémentaire annonce une formule C<sub>30</sub> H<sub>80</sub>. Si nous trouvons une densité de vapeur voisine de 4,7, nous dirons que la véritable formule est C<sub>10</sub> H<sub>16</sub> et que le poids moléculaire, somme des poids atomiques, est 136,13 (en mettant H = 1,008).

3° Partisans de la théorie atomique, nous abandonnons définitivement les formules par équivalents. Nous n'écrivons plus HO, H SO<sub>4</sub>, H NO<sub>3</sub>..., mais H<sub>2</sub> O, H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, H NO<sub>3</sub>, etc. Pour autant qu'il ne s'agit que d'exprimer la composition quantitative des corps, les deux modes de représentation se valent. Mais au point de vue théorique les formules modernes

ont une signification plus profonde : elles sont mises en rapport avec les poids moléculaires, et les symboles des éléments y désignent des atomes.

#### LES DENSITÉS DE VAPEUR ANORMALES.

I. *Densités trop fortes.* — On les trouve pour certaines substances lorsque celles-ci sont prises à une température trop voisine du point d'ébullition.

*Exemple.* L'acide acétique bout à  $118^{\circ}$ . A  $125^{\circ}$  on lui trouve la densité de vapeur 3,20, tandis que vers  $250^{\circ}$  la densité prend la valeur normale 2,08. — A la plus basse de ces deux températures la vapeur de l'acide acétique semble donc être partiellement formée de molécules « associées » ( $n$  fois  $C_2 H_4 O_2$ ).

II. *Densités considérablement trop faibles,* conduisant à un poids moléculaire plus petit que celui qui correspond à la plus petite formule possible (ne renfermant pas de fractions d'atomes).

*Exemple.* — Le chlorure d'ammonium a la composition  $N_n H_{4n} Cl_n$  et sa formule minima est  $NH_4 Cl$ . Cette dernière correspond au poids moléculaire 53,53 et à la densité de vapeur 1,85. Or Bineau (1) a trouvé 0,89, densité qui annonce le poids moléculaire 26.

Pour mettre ces faits d'accord avec l'hypothèse d'*Avogadro* et avec les poids atomiques adoptés, on admet que le chlorure d'ammonium se dédouble par la vaporisation, et que sa vapeur est un mélange de molécules  $NH_3$  et  $HCl$ . Au nombre doublé des molécules correspond naturellement un volume deux fois trop grand, c'est-à-dire une densité deux fois trop faible.

On connaît toute une série de substances qui se comportent d'une manière analogue. Je citerai : le carbamate d'ammonium,

---

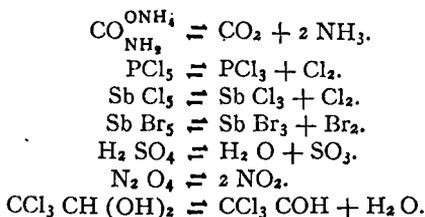
(1) BINEAU, *Annales de chimie et de physique*, 68, 416.

le perchlorure de phosphore, le pentachlorure et le pentabromure d'antimoine, l'acide sulfurique, le peroxyde d'azote, l'hydrate de chloral, etc. La manière d'être de tous ces corps est irrégulière parce que leur vaporisation s'accompagne d'une décomposition plus ou moins complète, d'autant plus avancée que la température est plus élevée (ou la pression plus réduite) (1).

Pour le chlorure d'ammonium la présence des produits de dissociation peut être démontrée par leur diffusion inégalement rapide à travers un tampon d'amiante (expérience classique de *Pebal*). — Pour le perchlorure de phosphore la couleur verdâtre des vapeurs décèle la présence de chlore libre. En volatilisant le corps à une température relativement basse et dans une atmosphère de trichlorure, *Cahours* lui a trouvé une densité normale correspondant à la formule  $\text{PCl}_3$  (2). Cette formule se trouve confirmée par l'existence du pentafluore  $\text{PF}_5$ , volatil sans décomposition.

D'ailleurs, dans presque tous les cas, la densité de vapeur expérimentale d'une substance dissociable ne correspond exactement ni à la formule unitaire ni à la formule dédoublée. Cette densité a une valeur intermédiaire démontrant la présence de molécules non dissociées. Celles-ci ont donc une existence bien réelle, et, si elles ne constituent pas la totalité ni même la plus grande partie de la vapeur, cela provient de

(1) Voici le mécanisme des dissociations rappelées ci-dessus :



Les signes  $\rightleftharpoons$  annoncent des *transformations réversibles* : une dissociation, poussée jusqu'à un certain point, peut être amenée à rétrogradation par un abaissement de la température ou par une augmentation de la pression.

(2) CAHOURS, *Annales de chimie et de physique*, [3] 20, 369 (1848).

ce que la dissociation des substances signalées commence déjà en deça de leur point d'ébullition (1).

On connaît d'autre part plus d'une substance dont la densité ne commence à devenir anormale que notablement au-dessus du point d'ébullition. C'est ainsi que pour les combinaisons de l'amylène avec les hydracides on a pu suivre pas à pas les progrès de la dissociation. Leur densité de vapeur est d'abord normale, puis intermédiaire, enfin deux fois trop petite (correspondant au dédoublement complet de  $C_5H_{11}I$  en  $C_5H_{10}$  et  $HI$  (2)). De même pour l'iode : la molécule  $I_2$  reste indécomposée jusque vers la température de  $500^\circ$ ; mais alors la dissociation commence, et vers  $1500^\circ$  la vapeur de l'iode se compose presque totalement d'atomes isolés.

Nous reviendrons à l'étude des dissociations dans la quatrième partie de ce traité.

## La chaleur spécifique des éléments à l'état solide.

### LA LOI DE DULONG ET PETIT.

L'application de l'hypothèse d'*Avogadro* nous a dévoilé le poids atomique d'un certain nombre d'éléments, parmi lesquels nous rencontrons surtout les éléments relativement légers et de nature plutôt métalloïdique. A ce point de notre étude, nous ignorons encore le poids atomique de la majeure partie des éléments lourds et métalliques.

*Dulong* et *Petit* ont fait observer que la chaleur spécifique des éléments est en raison inverse de leur poids atomique. En

---

(1) D'après H. B. BAKER (*Journ. chem. soc.*, **65**, 611; **73**, 422) le chlorure d'ammonium *bien sec* ne se dissocie pas vers  $300$  à  $350^\circ$  et possède la densité de vapeur qui convient à la formule  $NH_4Cl$ .

(2) Le symbole  $I$  désigne un élément halogène quelconque :  $Cl$ ,  $Br$  ou  $I$ .

d'autres termes, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique a une valeur constante : *chaleur atomique* <sup>(1)</sup>.

L'application de cette loi doit être limitée aux éléments solides, étudiés à une température suffisamment inférieure à leur point de fusion. Alors, prenant pour unité de chaleur spécifique celle de l'eau liquide et pour unité de poids atomique  $\frac{\text{oxygène}}{16}$ , la chaleur atomique des éléments est généralement comprise entre 5 et 7, voisine de 6,45.

*Exemple :*

Brome solide (vers  $-51^{\circ}$  C.).

Chaleur spécifique = 0,0843, poids atomique connu 79,96.

Chaleur atomique :  $0,0843 \times 79,96 = 6,74$ .

En termes plus concrets, je dirai que pour élever de  $1^{\circ}$  la température d'un atome-gramme (gr. 79,96) de brome solide, il faut 6,74 petites calories.

De même pour un grand nombre d'autres éléments de poids atomique connu (Al, Ph, Ti, Cr, Zn, Ga, Ge; As, Se, Br, Zr, Mo, Cd, In, Sb, Sn, Te, I, W, Os, Hg, Tl, Pb, Bi), la chaleur atomique reste dans les limites fixées. L'atome de ces éléments est donc une particule matérielle à laquelle il faut communiquer une quantité constante de chaleur pour provoquer une même élévation de température.

Passant maintenant aux nombreux éléments pour lesquels l'hypothèse d'*Avogadro* nous refuse tout service, nous prendrons pour poids atomique *le multiple de l'équivalent* qui répond le mieux à la condition : poids atomique  $\times$  chaleur spécifique = 6,45. — Ce mode d'investigation nous a donné les poids atomiques suivants : Li, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ag, La, Ce, Ir, Pt, Au, Th, et U.

Certains éléments à poids atomique peu considérable ont une chaleur atomique beaucoup trop faible, ne cadrant abso-

(1) DULONG et PETIT, *Annales de chimie et de physique*, 1819, tome X, p. 395. La loi de Dulong et Petit fut d'un grand secours à *Berzelius*, pour la détermination de certains poids atomiques.

lument pas avec la loi de *Dulong* et *Petit*. Ce sont *le bore* et *le carbone*. Le silicium et le beryllium vont déjà mieux, le soufre et le phosphore ont une chaleur atomique presque normale. Les métaux légers (K, Na, Li) ont une valeur absolument normale.

La loi de *Dulong* et *Petit*, comme toute loi naturelle, semble n'être applicable qu'entre certaines limites. Elle n'est vraie que pour les solides, à une température suffisamment éloignée du point de fusion. Le cas du carbone paraît démontrer qu'il y a aussi une limite inférieure de température. En effet, la chaleur atomique de cet élément commence par être beaucoup trop petite : vers 11° C. elle se chiffre par 1,35 pour le diamant et par 1,93 pour la graphite et le carbone amorphe. Mais cette chaleur augmente rapidement avec la température, et devient sensiblement constante vers 500 à 600°, après avoir atteint une valeur suffisamment conforme à la loi qui nous occupe (5,5 calories). — Quant au bore, il semble se comporter à peu près comme le carbone ; et le silicium manifeste la chaleur atomique 5,65 déjà vers 200° (1).

*En pratique*, comme la loi de *Dulong* et *Petit* s'est montrée applicable aux éléments lourds, et en général à tous les métaux, on se base sur elle, pour la détermination du poids atomique de ce genre d'éléments, dans tous les cas où l'on ne peut s'appuyer sur l'hypothèse d'*Avogadro* (c'est-à-dire à défaut de combinaisons volatilisables). Pour les éléments métalloïdes, à poids atomique faible, on a toujours recours à l'étude des dérivés gazéifiables.

### CHALEUR MOLÉCULAIRE (2).

La chaleur atomique des éléments se maintient sans modification dans les combinaisons. La *chaleur moléculaire* d'une substance est égale à la somme des chaleurs atomiques des

---

(1) WEBER, *Pogg. Ann.*, 1875, **154**, 367.

(2) REGNAULT, F. NEUMANN, H. KOPP, et autres. Voir H. KOPP, *Ann. Chem. Pharm.* 1864, 3<sup>ter</sup> Suppl. Bd.

atomes réunis en molécule. Nous rencontrons donc ici une *propriété additive*.

Pb Br<sub>2</sub> chaleur moléculaire expérimentale . . . . . 19,98  
 » » calculée :  $6,5 + 2 \times 6,74 = 19,98$ .

De la chaleur moléculaire expérimentale de Pb Cl<sub>2</sub> on a pu déduire la chaleur atomique du chlore : 6,00.

L'étude des chaleurs moléculaires des combinaisons a permis de reconnaître les chaleurs atomiques suivantes :

H . . . . .	2,3	C . . . . .	1,8
O . . . . .	4,0	Si . . . . .	4,0
Fl . . . . .	5,0	P . . . . .	5,4
N . . . . .	5,5	S . . . . .	5,4
B . . . . .	2,7		

Ces chiffres ne sont qu'approximatifs.

## L'Isomorphisme.

La détermination des poids atomiques repose en première ligne sur les deux méthodes dont nous venons d'achever l'étude. Il existe toutefois un troisième moyen d'investigation, un procédé qui est actuellement tombé en désuétude mais qui eut son heure d'importance et même de prépondérance.

*Lorsque deux corps ont la propriété de former des cristaux isomorphes* <sup>(1)</sup>, leurs molécules se composent d'après MITSCHERLICH, d'atomes également nombreux, agencés de la même manière <sup>(2)</sup>. Et cette proposition, qui fut immédiatement adoptée par *Berzelius*, rendit de réels services pour la fixation de certains poids atomiques.

(1) Cristaux appartenant au même système cristallin, et procédant de la même forme primitive ou du moins de deux formes très voisines.

(2) *Berliner Akademie*, décembre 1819; *Annales de chimie et de physique*, **14**, 172 (1820).

Considérant deux substances isomorphes telles que le phosphate acide et l'arséniate acide de potassium, *Mitscherlich* et *Berzelius* raisonnaient de la manière suivante. Dans des quantités équivalentes de ces deux sels (quantités ayant une même teneur en potasse) nous rencontrons de part et d'autre un même nombre d'atomes, et, ce qui plus est, *des quantités d'arsenic et de phosphore qui peuvent « se remplacer isomorphiquement »* et correspondent elles-mêmes à des nombres égaux d'atomes. Connaissant ces quantités et l'un des poids atomiques (*P*, par exemple), l'autre poids atomique est donné par une simple règle de trois.

En appliquant aux substances isomorphes les formules actuellement en usage, on trouve que dans beaucoup de cas la règle de *Mitscherlich* se trouve justifiée.

C'est ce que peuvent servir à démontrer les exemples suivants :

Le corindon ( $\text{Al}_2 \text{O}_3$ ) et l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ).

Les sulfates de Baryum, de strontium et de plomb.

Les sulfates vitriols  $\text{M SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  (pour lesquels M représente Mg, Zn ou Ni).

Les aluns  $\text{M}'''\text{M}'(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}'''$  étant de l'aluminium, du fer ou du chrome,  $\text{M}'$  quelque métal de la série K, Na,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs (1).

Les carbonates analogues à l'aragonite (rhombiques).

Les phosphates et arséniates  $\text{PH}_2\text{KO}_4$ ,  $\text{PH}_2(\text{NH}_4)\text{O}_4$ ,  $\text{As H}_2\text{KO}_4$  et  $\text{As H}_2(\text{NH}_4)\text{O}_4$ , etc. (1).

Mais on connaît aussi des cas nombreux où la théorie de l'isomorphisme se trouve en défaut et nous conduirait, par une application trop audacieuse, à des conséquences inadmissibles. A titre de preuve je citerai les sels que nous avons l'habitude de formuler



et dont l'isomorphisme a conduit *Clarke* (2) aux formules

(1) On remarquera, comme assez extraordinaire, que le groupement  $\text{NH}_4$  puisse remplacer isomorphiquement l'atome K.

(2) CLARKE, *Ann.*, 1838.



formules dont l'adoption nous forcerait à quadrupler le poids atomique du sodium.

La conclusion finale de ce petit chapitre sera donc que l'isomorphisme peut quelquefois servir utilement à la confirmation de poids atomiques déjà connus de par d'autres considérations, mais ne saurait nous fournir à lui tout seul que des indications provisoires, fort sujettes à caution (1).

## La constitution intime des corps.

### L'ATOMICITÉ OU VALENCE (*Kekulé*) (2).

La connaissance du *poids moléculaire* d'un grand nombre de combinaisons, ainsi que du *nombre et de la nature des atomes* constituant la molécule, fait voir que certains éléments ne s'unissent entre eux que deux à deux, et dans le rapport d'un atome de l'un pour un atome de l'autre. La puissance d'attraction d'un atome de ces éléments ne s'exerce donc que sur un seul autre atome, c'est-à-dire dans une direction unique. — Les éléments en question ont reçu la qualification de *monoatomiques* ou *monovalents*.

D'autres éléments peuvent fixer sur un atome de leur propre substance 2, 3, 4, etc. atomes monovalents : leur puissance d'attraction s'étend à 2, 3, 4..... autres atomes,

(1) Un cas intéressant d'isomorphisme compliqué de dimorphisme nous est offert par les couples suivants :

Spath d'Islande ( $\text{Ca CO}_3$  rhomboédrique) et salpêtre du Chili ( $\text{Na NO}_3$ );  
Aragonite ( $\text{Ca CO}_3$  rhombique) et salpêtre ( $\text{KNO}_3$ ).

Les formules des carbonates et des nitrates isomorphes renferment le même nombre d'atomes, mais ne sont certes pas de structure uniforme.

(2) KEKULÉ, *Ann.* **104**, 130; **106**, 129, années 1857, 1858.

s'exerce dans 2, 3, 4..... directions. On les appelle *bi-, tri-, tétravalents*.

Cet état de choses résulte de l'inspection des formules suivantes, *représentant toutes des combinaisons volatiles* :

- I. HBr, HCl, HI, H<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>.
- II. OH<sub>2</sub>, OCl<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub>, SeH<sub>2</sub>, TeH<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>.
- III. BFl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>.
- IV. CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiFl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>.
- V. NbCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>.
- VI. WCl<sub>6</sub>.

L'expérience montre en outre que dans les groupes II à VI, des atomes monovalents peuvent être remplacés par des atomes ou groupements plurivalents, ainsi que le démontrent les formules suivantes :

- Groupe II. O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, etc., O ou S remplaçant H<sub>2</sub>.
- » IV. COCl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, etc. O ou S remplaçant Cl<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub>.

Sans nous prononcer sur les causes de cette puissance d'attraction, nous pouvons considérer les atomes comme doués d'un certain nombre de pôles, par la liaison réciproque desquels il s'établit un enchaînement en molécules ou systèmes en équilibre, dans lesquels tous les pôles sont saturés (1).

#### FORMULES DE STRUCTURE.

Connaissant le poids moléculaire d'une combinaison, le nombre et la nature des atomes qui forment la molécule, ainsi

(1) C'est ici le moment de faire une remarque très intéressante.

Pour les éléments d'atomicité *impaire*, l'*équivalent* (Gmelin) est généralement égal au poids atomique. Tel est le cas pour : H, Cl, Br, I, F, N, P, As, Sb, Bi, K, Na, Li, Ag, etc.

Pour les éléments que l'on *peut* considérer comme étant d'atomicité *paire* (ainsi même pour l'aluminium) l'*équivalent* n'est que la moitié du poids atomique. Tel est le cas pour : O, Se, Te, C, Si, Sn, Ba, Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Cu, Hg, Pb, Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Pt, etc.

que la valence de ces atomes, il est possible de découvrir la *constitution chimique* de cette substance, c'est-à-dire le mode d'enchaînement des atomes.

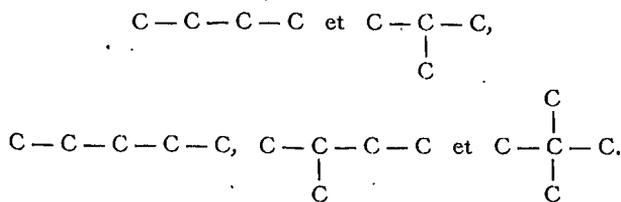
Il faut pour cela déterminer tous les arrangements possibles des atomes dans la molécule, et, dans le cas où ces arrangements sont multiples, faire un choix parmi eux.

a) La première partie du problème est de nature mathématique. La solution est parfois très simple, mais croît en difficulté avec le *nombre* et la *variété* des atomes qui entrent dans la combinaison considérée.

La recherche des arrangements possibles peut devenir d'une complication extrême pour les dérivés du carbone, au sujet desquels il faut tenir compte non seulement de l'enchaînement si variable des atomes de carbone, mais encore des positions que prennent sur la charpente carbonique les atomes de nature diverse qui peuvent entrer dans la molécule.

*Exemple : Les hydrocarbures saturés de la série grasse,*  
formule général  $C_n H_{2n+2}$ .

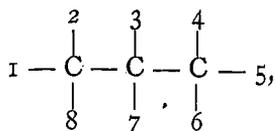
Aussi longtemps que le nombre des atomes de carbone ne devient pas supérieur à trois, chaque formule ne désigne qu'une seule substance : nous ne connaissons qu'un méthane  $CH_4$ , qu'un éthane  $CH_3 - CH_3$  et qu'un propane  $CH_3 - CH_2 - CH_3$ . Mais il existe deux butanes  $C_4 H_{10}$  et trois pentanes  $C_5 H_{12}$ , ainsi que le font prévoir les charpentes



Et pour les formules encore plus riches en atomes de carbone le nombre des structures possibles devient de plus en plus considérable (5 hexanes, 9 heptanes, 18 octanes, etc.).

D'autre part, si au lieu de porter uniquement de l'hydrogène le noyau carbonique porte des éléments de nature variée, le

nombre des structures possibles croît d'une manière excessive. C'est ainsi que la formule



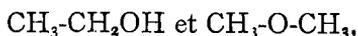
dans laquelle les chiffres désignent huit éléments ou radicaux différents, peut être transposée de plus de deux cents manières.

b) Le second point à résoudre est de nature chimique et expérimentale. Un grand nombre de molécules ne permettent qu'une seule interprétation. Telles sont :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , et bien d'autres encore.

Mais fréquemment une molécule permet plusieurs interprétations. On déduit alors sa véritable constitution de l'étude chimique et physique de la substance, et de l'application des règles suivantes :

1° Lorsque des molécules entrent en réaction, les atomes ou groupements échangés prennent la place les uns des autres ; et de plus, dans les groupements déplacés l'enchaînement des atomes reste tel quel. — On pourra donc déduire la constitution cherchée d'une molécule de la constitution connue des chaînes d'atomes en lesquelles on serait parvenu à la décomposer, ou à l'aide desquelles on aurait réussi à la constituer par synthèse.

*Exemple :* La formule  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  correspond à deux structures :



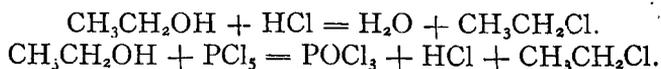
et à deux substances isomères : l'alcool éthylique et l'éther méthylique (1).

Parmi les six atomes d'hydrogène de l'alcool il y en a un

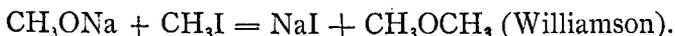
(1) Des substances *isomères* ont la même composition chimique et la même grandeur moléculaire, mais des propriétés différentes (déterminées par des structures différentes).

qui se distingue des cinq autres, et mérite le nom de *typique* : il est remplaçable par certains métaux (notamment par les métaux alcalins) ainsi que par des radicaux acides. Pour mettre ce fait en évidence nous attribuons à l'alcool la formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ , dans laquelle l'un des hydrogènes se trouve effectivement dans une situation toute spéciale.

D'ailleurs, le chlorure d'éthyle ne saurait avoir d'autre structure que  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , et détermine la formule de l'alcool de par les réactions :



Pour l'éther méthylique il ne reste donc que la formule  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ , laquelle convient d'ailleurs parfaitement. Car cet éther ne renferme pas d'hydrogène typique, ce qui se trouve bien exprimé par la formule. En outre, ce corps peut être obtenu synthétiquement, en partant de substances qui ne permettent pour elles-mêmes qu'une seule interprétation :



*Autre exemple.* — *La constitution de l'acide acétique.* Cet acide dérive de l'alcool par voie d'oxydation,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  devenant  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . — Il renferme un hydrogène typique, remplaçable par des métaux ou par des radicaux alcooliques, et faisant probablement partie d'un groupement OH. L'existence de ce groupement est d'ailleurs démontrée par la réaction :



Nous sommes donc en droit d'écrire l'acide acétique sous la forme  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{OH}$ . Mais il reste à nous demander quelle peut bien être la structure du radical acétyle  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ? La réponse à cette question nous est donnée par *Kekulé*, qui a fait observer que la calcination de l'acétate potassique avec de la potasse fournit du carbonate alcalin et du méthane, et que

dès lors les trois H du groupement  $C_2H_3O$  doivent être portés par le même atome de carbone :



D'autres réactions encore sont venues confirmer cette interprétation, notamment la décomposition de l'acide trichloracétique par ébullition avec l'eau :



2° Une autre règle, qui peut devenir le moyen principal dans certains cas où le 1° est d'une application trop difficile, repose sur cette proposition : *les caractères chimiques et physiques d'une substance dépendent de sa structure moléculaire* : des propriétés identiques ou analogues proviennent d'une structure identique ou analogue de certains côtés de la molécule.

*Exemples : La série des alcools.* — La fonction alcoolique primaire peut être étudiée sur l'alcool méthylique (une seule formule possible) ou sur l'alcool éthylique (formule connue). Elle est caractérisée par la formation d'alcoolates, d'éthers simples, d'éthers composés saponifiables ; par certains produits d'oxydation (aldéhydes, acides) ; par l'action du perchlorure de phosphore, etc.

Chaque fois que nous aurons devant nous une substance organique dont la formule brute est compatible avec la présence d'un groupement —  $CH_2 OH$ , nous aurons à la considérer

---

(1) Les conclusions tirées de l'application de la règle  $\delta$  1° sont le plus souvent conformes à la réalité, mais peuvent cependant induire en erreur. Il arrive en effet que des substances soient aptes à changer de structure sous l'influence de certains agents extérieurs ou de certains réactifs ; et lorsque cette anomalie se présente, la découverte de la vérité devient avant tout une affaire de tact, et met la perspicacité du chercheur à la plus rude épreuve. Les chimistes qui ont étudié les dérivés du cyanogène, les acides cétoniques, les corps diazotés, les terpènes et les camphres, ou bien d'autres groupes encore, savent à quoi s'en tenir à ce sujet.....

comme un alcool primaire si les caractères énumérés plus haut se trouvent réalisés.

Remarquons toutefois que de la formule  $C_3H_7OH$  il existe deux corps présentant l'habitus alcoolique. L'un d'eux fournit par oxydation une aldéhyde et un acide, renferme par conséquent le groupement  $CH_2OH$ , et ne saurait avoir d'autre constitution que  $CH_3CH_2CH_2OH$ . C'est l'alcool propylique normal. L'alcool isomère donne par oxydation, non pas de l'acide propionique, mais de l'acétone. Il correspond néces-

sairement à  $CH_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-CH_3$ , la seule formule restante renfermant

un hydroxyle. Le groupement  $—CH(OH)—$  devient ainsi caractéristique de la fonction alcool secondaire.

L'étude des alcools  $C_4H_9OH$  nous conduit à distinguer la fonction alcool tertiaire, caractérisée par la présence du groupement  $—\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}(OH)$ . Pour plus de détails, je renvoie aux traités de chimie organique.

*La série des acides gras.* — L'acide formique ne peut être formulé que d'une seule manière, et la constitution de l'acide acétique est connue. Ces deux acides ( $HCO_2H$  et  $CH_3CO_2H$ ) renferment le groupement  $—CO_2H$ , lequel devient ainsi caractéristique d'une fonction (1). Les corps qui renferment ce groupement forment des sels, des éthers composés saponifiables, des chlorures acides, etc. — Nous connaissons, par exemple, une substance  $C_3H_6O_2$  obtenue par oxydation de l'alcool propylique primaire, et réunissant tous les caractères d'un acide. Elle renferme donc le groupement  $—CO_2H$ , et, dès lors, sa constitution est nécessairement  $CH_3-CH_2-CO_2H$  (acide propionique).

(1). Pour l'acide formique, on pourrait encore imaginer la structure

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$$

Mais le caractère acide nécessite la présence d'un groupement hydroxyle, porteur de l'hydrogène typique, et dès lors la formule devient nécessairement  $HCO-OH$ .

Il conviendrait encore de parler ici des *substances aromatiques*, dérivant du noyau  $C_6H_6$  et présentant par là même certains caractères communs. Mais ce sujet m'entraînerait trop loin, et les exemples cités suffisent pour justifier le principe : *les caractères chimiques d'une substance dépendent de sa structure moléculaire. Des propriétés semblables permettent de conclure à une structure semblable.* Et je puis ajouter que cette règle nous est d'un grand secours pour l'élucidation de la constitution chimique des corps.

L'étude des *propriétés* PHYSIQUES permet aussi de tirer des conclusions quant à la structure moléculaire. Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous étudierons la densité du corps, leur point de fusion, leur point d'ébullition, leur action sur la lumière polarisée, leur réfringence, leur chaleur de formation, leur conductivité électrique, etc.

#### L'ATOMICITÉ DES ÉLÉMENTS EST-ELLE CONSTANTE OU VARIABLE ?

Une hypothèse naît généralement sous sa forme la plus simple et la plus intransigeante. Pendant un temps plus ou moins long elle réussit à rendre compte des faits observés. Par quelque artifice adroit, on parvient même à écarter les premières difficultés. Mais il vient un moment où les exceptions se manifestent tellement nombreuses que l'insuffisance de la théorie devient indéniable. Alors cette théorie doit tomber ou se modifier...

Les choses ne se sont pas passées autrement pour la théorie de l'atomicité. Née de l'étude des combinaisons volatiles les plus simples, appliquée avec génie à l'interprétation des innombrables dérivés du carbone, l'hypothèse de la valence invariable a subi victorieusement les premières épreuves, et a commencé par se montrer susceptible d'une application quasi générale.

On connaissait cependant un certain nombre de substances dans lesquelles des atomicités sont certainement *non saturées* (CO, NO,  $NO_2$ ,...).

Et d'autre part on possédait déjà des combinaisons nombreuses dans lesquelles les éléments de la famille du soufre et de l'azote paraissaient d'une atomicité supérieure à celle qu'on leur attribuait. Je citerai :

Dans la famille du soufre : les iodures et hydroxydes de sulfonium trisubstitué.

Dans la famille de l'azote : les sels d'ammonium<sup>(1)</sup>, l'iodure de phosphonium, les sels d'ammoniums et de phosphoniums à radicaux organiques, le perchlorure de phosphore, etc.

Dans de nombreuses substances il semblait donc y avoir du soufre tétravalent et de l'azote pentavalent.

Mais toutes ces combinaisons appartiennent tout juste à la classe des corps aisément dissociables par la chaleur. Leur densité de vapeur est anormale et répond à celle d'un mélange des produits résultant de la dissociation.

*Kekulé* pouvait donc dire : « Nous ne déduisons l'atomicité des éléments que de l'étude des combinaisons gazeuses. Or les sels d'ammonium n'existent pas à l'état gazeux, pas plus que le perchlorure de phosphore. A l'état gazeux, je ne connais que  $\text{NH}_3$  et  $\text{PCl}_3$  : l'azote et le phosphore sont triatomiques. Quant aux sels d'ammonium (à l'état solide), ce sont des combinaisons additionnelles :  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{NH}_3$ , etc. Et de même, le perchlorure de phosphore solide est une combinaison de  $\text{PCl}_3$  avec  $\text{Cl}_2$ . »

L'artifice était bien trouvé, et pendant longtemps on a continué à admettre l'atomicité constante.

Mais le pentafluorure de phosphore existe à l'état gazeux avec la formule  $\text{PF}_5$ . Le pentachlorure a une densité normale dans des conditions déjà indiquées. Le chlorure d'ammonium a une densité qui ne correspond pas exactement à un mélange de molécules  $\text{NH}_3$  et  $\text{HCl}$ , et une certaine proportion de molécules unitaires  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  se trouve mêlée aux produits de dissociation. Conclusion  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ , etc. constituent des formules unitaires, susceptibles d'existence à l'état gazeux.

---

(1) L'ammonium se comporte absolument comme un radical unitaire, de nature métallique, semblable au sodium ou au potassium, remplaçant isomorphiquement les métaux alcalins. Il existe même probablement un amalgame d'ammonium.

L'azote et le phosphore sont donc non seulement tri- mais aussi pentavalents. — Par analogie, l'iodure de trimethylsulfonium démontre la tétravalence du soufre, de sorte que pour cet élément nous avons déjà les atomicités 2 et 4 (1). — En un mot, les déviations de la théorie primitive se sont montrées tellement évidentes et nombreuses, que l'hypothèse de la constance de l'atomicité est devenue insoutenable.

On s'est donc trouvé dans l'alternative ou de ne plus accorder qu'une confiance relative à cette belle théorie de l'atomicité, ou de modifier la conception et d'admettre une certaine variabilité de la valence.

Mais si nous nous rangeons de ce dernier avis, n'allons-nous pas introduire une confusion déplorable et permettre aux chimistes de cabinet de donner pleine carrière à leur fantaisie, et d'aligner les formules les plus invraisemblables? Heureusement non! car *Mendelejeff* et *L. Meyer* ont démontré, par leur classification périodique, que la variation de l'atomicité n'est pas sans obéir à certaines règles et se montre fonction périodique des poids atomiques.

### La classification de Mendelejeff (1869).

Dans le tableau suivant les éléments se trouvent inscrits d'après l'ordre de grandeur de leurs poids atomiques. En réglant périodiquement la succession des séries horizontales, on a déterminé la formation de colonnes verticales qui constituent de véritables familles naturelles.

Chaque famille se subdivise en deux groupes de plus parfaite analogie. La colonne II, par exemple, comprend les subdivisions Be, Mg, Zn, Cd, Hg, et Ca, Sr, Ba. La colonne V se compose des subdivisions N, P, As, Sb, Bi et V, Nb, Ta. On arrive à une interprétation satisfaisante de cet état de

---

(1) Le perfluorure de soufre, corps gazeux découvert par MOISSAN (en l'année 1900), possède la formule  $SF_6$  et démontre l'hexavalence du soufre.

choses en considérant les séries horizontales 1 et 2 comme des périodes simples, et les couples 3-4, 5-6, 7-8 et 9-10 comme des périodes doubles.

*La classification de Mendelejeff (1).*

N <sup>os</sup>	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	H							
1	Li	Be	B	C	N	O	Fl	
2	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Ni, Co
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
6	Ag	Cd	In	Sn	Sb	(Te)	I	
7	Cs	Ba	(La)	(Ce)	—	—	—	— — —
8	—	—	—	—	—	—	—	
9	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os, Ir, Pt
10	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
11	—	—	—	Th	—	U	—	

Cette classification montre que les différences des propriétés des corps simples correspondent à des différences corrélatives dans les poids atomiques. Les propriétés chimiques et physiques des éléments apparaissent comme des fonctions périodiques des poids atomiques.

Je ne veux insister ici que sur la manière dont LES VARIATIONS DE L'ATOMICITÉ sont réglées par la classification périodique.

(1) Concernant l'histoire de cette classification, voir L. MEYER, *Ber.* 1880, p. 259.

Déduisant l'atomicité des éléments de leurs combinaisons avec l'hydrogène (au besoin avec le chlore ou avec les radicaux hydrocarbonés), on trouve que la valence suit une progression croissante de la première à la quatrième colonne, pour revenir ensuite graduellement à sa valeur primitive.

I	II	III	IV	V	VI	VII
	Mg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FIH
				PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	CIH
LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>			

Les éléments des quatre premiers groupes ne se combinent point à un plus grand nombre d'atomes de chlore (de Br ou d'I). Mais il n'en est pas de même des trois groupes suivants. Ici, lorsque nous considérons les dérivés chlorés, oxygénés ou hydroxylés *au maximum*, l'atomicité continue à s'accroître du premier terme jusqu'au dernier.

I	II	III	IV	V	VI	VII
LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	SCl <sub>4</sub>	IBr <sub>5</sub>
					SFl <sub>6</sub>	IFl <sub>5</sub>
Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> et SO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>	P(OH) <sub>5</sub>	S(OH) <sub>6</sub>	I(OH) <sub>7</sub>

Pour les éléments des dernières colonnes, les formules hydroxylées n'ont pas toutes une existence réelle. Elles perdent une ou plusieurs molécules d'eau, en formant les acides au maximum d'oxydation (1).

(1) Le lecteur pourrait objecter que nous formulons ici des substances dont nous ne connaissons pas (par la densité de vapeur) le véritable poids moléculaire. A cette remarque judicieuse nous répondons que la grandeur moléculaire des substances en question peut être déduite :

1<sup>o</sup> De considérations chimiques. L'acide sulfurique, par exemple, a pour formule H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> parce que l'hydrogène peut y être remplacé par moitié (KHSO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>). Si la formule était double ou triple, l'hydrogène devrait être remplaçable pour un quart ou pour un sixième, ce qui n'est pas le cas.

2<sup>o</sup> De considérations physicochimiques, que nous exposerons ultérieurement (voir les chapitres relatifs à la pression osmotique, à la cryoscopie, etc.)



deviennent :



Juxtaposant en un même tableau ce que nous avons dit de l'atonicité par rapport à l'hydrogène et par rapport aux radicaux électro-négatifs, nous trouvons (pour les différentes colonnes verticales) :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Atonicité par rapport à l'hydrogène . . . .	1	2	3	4	3	2	1
Atonicité pour le chlore ou l'oxygène . . . .	1	2	3	4	5 à 3	6 à 2	7 à 1

En résumé le système de Mendelejeff exprime convenablement les variations périodiques de l'atonicité. Les éléments qui se trouvent réunis dans une même colonne verticale possèdent, règle générale, la même atonicité ; et celle-ci est constante par rapport à l'hydrogène, plus ou moins variable par rapport à l'oxygène et aux éléments électronégatifs (1).

*Remarques.* — 1° On a soutenu, non sans quelque raison, que toutes les familles créées par *Mendelejeff* ne paraissent pas également naturelles. Mais la discussion de cette question nous prendrait trop de place, et nous nous bornerons à signaler la difficulté que soulève le classement du tellure. Comme cet élément appartient à la famille du soufre, il doit être rangé dans la colonne VI et précéder l'iode (col. VII). Il devrait par conséquent avoir un poids atomique inférieur à 126,85

(1) Comparer un article de A. WERNER dans la *Chemische Zeitschrift* de 1903 (page 300).

(poids de l'iode) et ne pas valoir 127 (chiffre amené par les déterminations les plus récentes).

2° Certaines périodes du tableau sont complètes tandis que d'autres présentent des lacunes plus ou moins nombreuses : les places inoccupées correspondent à des éléments encore à découvrir, dont le système périodique permet de prédire non seulement l'existence mais le poids atomique et les propriétés. Le fait a été démontré pour trois éléments inconnus en 1871, éléments que *Mendelejeff* a décrits par anticipation sous les noms d'ékabore, ékaaluminium et ékasilicium, et que depuis leur découverte effective nous appelons le scandium, le gallium et le germanium. — Une confirmation si brillante tend certainement à démontrer que la classification périodique est l'expression d'une loi naturelle.

3° Les gaz rares He, Ne, A, Kr, Xe, se rangent le mieux dans une colonne verticale supplémentaire, précédant la colonne des métaux alcalins (voir le tableau final de ce chapitre). Or, si l'on rapproche ce fait de la manière dont la valence des éléments varie par rapport à l'hydrogène et aux radicaux hydrocarbonés, on en arrive à se demander si les gaz en question ne seraient pas *d'atomicité nulle*. L'hypothèse cadrerait fort bien avec l'apathie réactionnelle de l'argon et de ses congénères et avec cette circonstance que les molécules des gaz rares ne renferment qu'un seul atome.

#### LA CLASSIFICATION DE LOTHAR MEYER (1869).

Ainsi que nous l'avons annoncé plus haut, les *propriétés physiques des éléments*, aussi bien que leur caractère chimique, varient périodiquement avec le poids des atomes. *L. Meyer* a très clairement montré cette dépendance, en faisant intervenir une notion nouvelle pour nous : le *volume atomique*.

L'espace occupé par un atome est évidemment proportionnel au poids atomique et en raison inverse de la densité de l'élément considéré. Le volume atomique sera donc  $\frac{A}{d}$ .

En langage plus concret, nous pourrions dire que ce rapport

représente le nombre de centimètres cubes occupés par un atome-gramme de l'élément dont le poids atomique est  $A$  et la densité  $d$ .

Pour trouver des chiffres comparables entre eux, on ne peut faire entrer en ligne de compte que les densités prises à l'état solide.

Portons maintenant sur une abscisse horizontale des longueurs proportionnelles aux poids atomiques des éléments ; puis, en chacun des points ainsi déterminés, élevons une coordonnée verticale proportionnelle en longueur au volume atomique de l'élément correspondant. Si nous relions par une courbe les extrémités libres de ces coordonnées, nous obtenons une image des changements que subit le volume atomique à mesure que le poids atomique augmente (fig. 2).

La  *périodicité des volumes atomiques*  est des plus évidentes. De même que dans la classification de *Mendelejeff*, nous trouvons ici deux périodes simples (1 et 2), suivies de doubles périodes : 3-4, 5-6, etc. Les dernières périodes sont très incomplètes.

Une première propriété physique nous apparaît donc comme fonction périodique du poids atomique : *la densité des éléments*. D'autres propriétés sont dans le même cas. Nous allons en examiner quelques-unes.

1° *La fusibilité des éléments*. — Les éléments aisément fusibles se trouvent tous sur les branches montantes et sur les sommets de la courbe.

Relativement fusibles (eu égard aux poids atomiques) sont donc les éléments dont le volume atomique est plus grand que celui de l'élément de poids atomique immédiatement inférieur. Peu fusibles sont les éléments qui se trouvent dans les conditions contraires.

Les *points d'ébullition* varient dans le même sens que les points de fusion. Les éléments gazeux ou aisément volatilisables occupent les branches ascendantes et les sommets de la courbe.

Conclusion générale : un volume atomique considérable (relativement au poids atomique) est une circonstance favorable à la fusion et à la volatilisation.

2° *Caractère métallique ou métalloïdique*. — Les deux

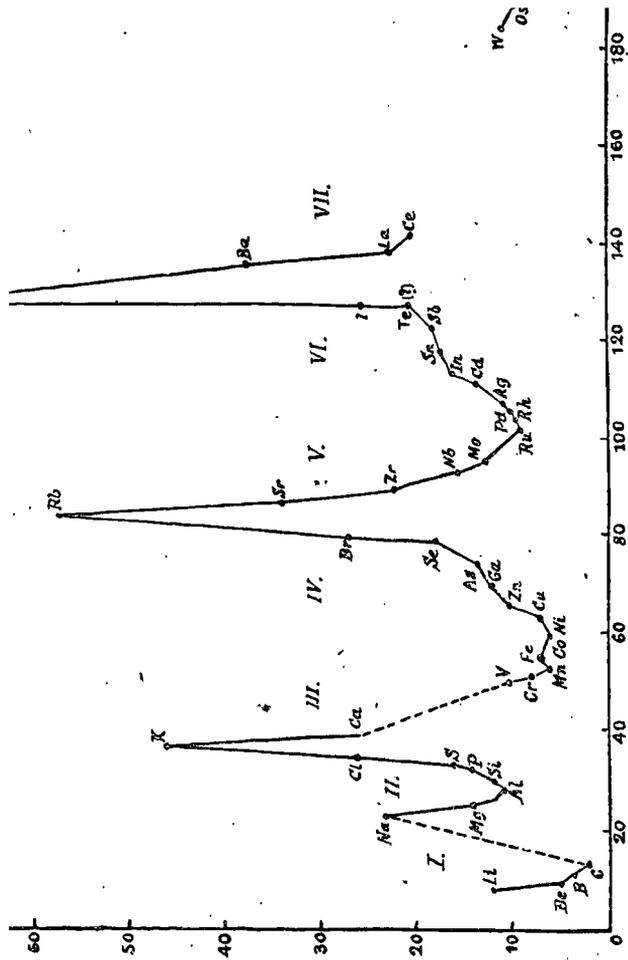


FIG. 2.

petites périodes commencent par une série d'éléments métalliques (sommets et descentes), et finissent par une série d'éléments électro-négatifs.

Les périodes suivantes sont doubles. Elles comprennent chacune deux séries d'éléments métalliques et ductiles, commençant aux sommets et aux points les plus profonds. Ces deux séries sont séparées par deux catégories d'éléments électro-négatifs.

Outre ces propriétés très importantes, on en a étudié une série d'autres qui trouvent leur expression dans la classification de *L. Meyer*. Je citerai : le coefficient de dilatation par la chaleur, le pouvoir réfringent, la conductibilité thermique et électrique, etc.

Je termine cet exposé par une considération générale. Au voisinage des *sommets* de la courbe des volumes atomiques l'antithèse des propriétés chimiques des éléments est extrêmement prononcée, et le passage du caractère métalloïdique au caractère métallique se fait de la manière la plus brusque. Au voisinage des *minima* de la courbe on observe au contraire une variation bien graduée des propriétés chimiques et même la présence de plusieurs éléments qui, suivant leur degré d'oxydation, peuvent former des acides ou des bases. — D'où il semble ressortir que *l'accumulation d'une grande masse de matière en un petit volume est peu favorable au développement d'un caractère chimique très prononcé.*

*Remarque.* — Les éléments gazeux sont difficiles à ranger dans la classification de *L. Meyer*, attendu que nous ne connaissons guère leur volume atomique à l'état solide. Il n'en est pas moins vrai que *les gaz rares*, dont nous avons déjà signalé le caractère apathique, devraient trouver place aux endroits de la courbe où l'antithèse des propriétés chimiques est le plus prononcée : l'hélium avant le lithium, le néon entre le fluor et le sodium, l'argon entre le chlore et le potassium, et ainsi de suite.

*Appendice.* Étant donné que trente années de recherches très actives ont laissé subsister la plupart des lacunes du tableau de *Mendelejeff*, il devient moins vraisemblable que toutes ces lacunes aient leur raison d'être et correspondent

effectivement à des éléments à découvrir (?). Aussi quelques savants ont-ils proposé des classifications très semblables au système primitif mais présentant des vides moins nombreux. Voici notamment un tableau qui est en quelque sorte la synthèse des idées émises par *H. Biltz* et *B. Brauner* (1).

N <sup>os</sup>	O	I	II	III	IV	V	VI	VII
		H						
1	He	Li	Be	B	C	N	O	Fl
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
3	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn, Fe, Co, Ni
4		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru, Rh, Pd.
6		Ag	Cd	In	Sn	Sb	(Te)	I
7	Xe	Cs	Ba	[La, Ce, Pr, etc.]		Ta	W	Os, Ir, Pt
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
9		—	Ra	—	Th	—	U	— — —

On remarquera que ce tableau réunit en un ensemble, semblable aux groupes (Mn, Fe, Co, Ni), (Rh, Ru, Pd) et (Os, Ir, Pt) les métaux des terres rares, c'est-à-dire le lanthane, le cérium, le praséodyme et quelques autres éléments d'individualité douteuse (poids atomiques allant de 138 à 150 pour les termes les mieux connus). — Les gaz rares se trouvent fort bien classés ; et le radium (poids atom. 225 ?) nous apparaît comme un ékabaryum.

L'avenir dira ce qu'il faut penser de ce nouvel arrangement. Mais on peut objecter dès à présent que pour les quatre séries inférieures (6, 7, 8 et 9) la différence entre les poids atomiques de deux éléments superposés, dans une même colonne, cesse d'être approximativement constante.

(1) BILTZ, *Ber. d. D. chem. Ges.*, **35**, 562. — BRAUNER, *Zeitschr. anorg. Chem.*, **32**, 1.

## DEUXIÈME PARTIE.

---

### Étude complémentaire de l'état gazeux.

#### LE VOLUME MOLÉCULAIRE.

A l'état gazeux le volume moléculaire est une *propriété collective*, appartenant à l'ensemble de la molécule.

Une moléculegramme d'un gaz quelconque, pris dans les conditions normales de température et de pression (à 0° et sous 760 millimètres de mercure), occupe invariablement un volume de 22400 centimètres cubes.

En effet, pour un gaz de poids moléculaire M, nous aurons : densité par rapport à l'air :

$$\frac{M}{28,95} \quad (1),$$

poids du centimètre cube :

$$0,001293 \times \frac{M}{28,95},$$

volume occupé par M grammes :

$$\frac{M \times 28,95}{0,001293 \times M} = 22400 \text{ centimètres cubes.}$$

---

(1) Puisque  $M = D \times 28,95$ .

Appliquons maintenant l'équation générale des gaz à une moléculegramme, et voyons ce que devient la constante R.

Nous avons déjà mis cette équation sous la forme

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

R représente donc

$$\frac{p_0 v_0}{273}.$$

Or, pour une moléculegramme de gaz :

$v_0 = 22400$  centimètres cubes (volume à  $0^\circ$  et sous pression normale),

$p_0 = 760$  millimètres de mercure =  $1033$  grammes par centimètre carré de surface.

Donc

$$R = \frac{22400 \times 1033}{273} = 84750 \text{ (chiffre arrondi).}$$

On voit que pour arriver à cette valeur de R le volume  $v_0$  doit être mesuré en centimètres cubes, et la pression  $p_0$  doit être indiquée en grammes par centimètre carré de surface.

Le nombre 84750 joue un rôle très important dans les calculs physicochimiques. Ainsi que nous le verrons tout à l'heure, il représente des gramme-centimètres de travail ou une quantité équivalente de quelque autre forme d'énergie.

#### LA CHALEUR MOLÉCULAIRE DES GAZ.

La *chaleur moléculaire* d'un gaz est le nombre de calories qu'il faut dépenser pour élever d'un degré la température d'une molécule-gramme de ce gaz (1). Elle a des valeurs différentes,

(1) En d'autres termes, c'est la chaleur spécifique multipliée par le poids moléculaire.

$C_p$  et  $C_v$ , suivant que le gaz est pris *sous pression constante* ou *sous volume constant*.

La mesure de  $C_p$  n'offre pas de difficultés extraordinaires et se fait d'après des procédés dont la description se trouve dans tous les traités de physique. Mais, pour des raisons dont il est aisé de prévoir la nature, la détermination directe de  $C_v$  serait quasi impossible : la valeur de cette chaleur moléculaire se déduit de la connaissance préalable de  $C_p$ , jointe à la détermination du rapport  $\frac{C_p}{C_v}$ .

Pour l'air atmosphérique le rapport des chaleurs spécifiques vaut approximativement 1,405 ; ce que démontrent 1° les travaux de *Clément et Désormes* (1), répétés ensuite par d'autres physiciens, et 2° la formule de *Laplace*, d'après laquelle la vitesse du son dans un gaz peut être exprimée en fonction de la pression régnante, de la densité (absolue) du milieu gazeux et du rapport  $k$  des deux chaleurs spécifiques : vitesse =  $\sqrt{\frac{p}{d} k}$ .

Pour étendre les recherches à des gaz autres que l'air, on s'appuie sur les indications fournies par le procédé *Kundt et Warburg* (2).

Dans le tube de verre représenté par la figure 3 on introduit un gaz et une petite quantité de poudre de lycopode ; puis on fait vibrer la baguette  $VV'$ , en en frottant la partie libre avec un linge humide. Le gaz du tube vibre à l'unisson avec la baguette, et, si la distance  $TV$  se trouve convenablement réglée, il s'établit des nœuds de vibration dont les places sont révélées par l'accumulation de la poudre de lycopode en des dépôts régulièrement espacés.

Lorsqu'à l'aide d'un même appareil on fait deux expériences successives, la première sur de l'air atmo-

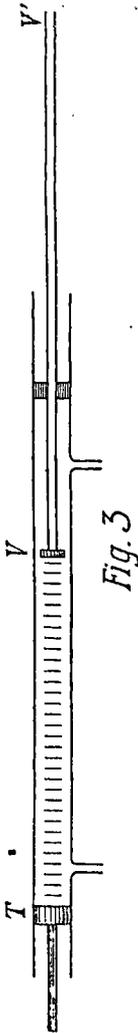


Fig. 3

(1) *Journal de physique*, 89, 333.

(2) *Pogg. Ann.*, 127 et 135.

sphérique et la deuxième sur un autre gaz, les longueurs  $l$  et  $l'$  des *entrenoëuds* sont entre elles comme les longueurs d'onde, c'est-à-dire comme les vitesses  $\varphi$  et  $\varphi'$  du son dans les milieux essayés; de sorte que l'on peut écrire

$$(l : l') \text{ ou } (\varphi : \varphi') = \sqrt{\frac{p}{d}} k : \sqrt{\frac{p'}{d'}} k'.$$

Et comme on a  $p = p'$  et  $k = 1,405$ , il vient :

$$k' = 1,405 \times \frac{l^2}{l'^2} \times \frac{d'}{d}.$$

Remplaçant  $\frac{d'}{d}$  (la densité du gaz étudié prise par rapport à l'air) par  $\frac{M}{28,95}$ , on trouve comme rapport des chaleurs spécifiques ou moléculaires :

$$k' = 1,405 \times \frac{l^2}{l'^2} \times \frac{M}{28,95}.$$

\*  
\* \* \*

Sachant que pour l'air le rapport  $\frac{C_p}{C_v}$  vaut 1,405, *R. Mayer* a pu calculer l'équivalent mécanique de la chaleur et démontrer qu'une gramme-calorie vaut 42700 gramme-centimètres de travail <sup>(1)</sup>. Nous allons suivre le chemin inverse et déduire de cet équivalent thermo-mécanique la différence constante qui doit exister entre les valeurs  $C_p$  et  $C_v$  pour un gaz quelconque.

Considérons *une moléculegramme* de ce gaz, et supposons que nous opérions sous la *pression constante* d'une atmosphère. Si nous élevons la température de 1°, le gaz se dilate de  $\frac{1}{273}$  de son volume à 0°, c'est-à-dire de  $\frac{v_0}{273}$  centimètres cubes.

(1) *Ann* 42 (mai 1842).

Mais, pour ce faire, il doit repousser la pression  $p_0$  (que nous savons être de 1033 gr. par  $\text{cm}^2$  de surface) le long d'un chemin de  $\frac{v_0}{273}$  centimètres (1). Le travail extérieur est donc de  $\frac{p_0 v_0}{273}$  ou 84750 gramme-centimètres, et vaut sensiblement 2 petites calories (plus exactement 1,99 cal.).

Si l'échauffement du gaz se faisait *sous volume constant*, le travail extérieur ne serait pas à faire et la quantité de chaleur à donner serait plus petite de deux calories.

*La chaleur moléculaire d'un gaz est donc de deux calories plus grande sous pression constante que sous volume constant.*

Voici d'ailleurs quelques chiffres :

		Chaleur Moléculaire		Rapport
		pression constante	volume constant	$\frac{C_p}{C_v}$
Hydrogène	H <sub>2</sub>	6,82	4,82	1,415
Azote	N <sub>2</sub>	6,82	4,82	1,415
Oxygène	O <sub>2</sub>	6,96	4,96	1,403
Acide chlorhydrique	HCl	6,76	4,76	1,420
Oxyde de carbone	CO	6,86	4,86	1,411
Chlore	Cl <sub>2</sub>	8,59	6,59	1,304
Ammoniaque	NH <sub>3</sub>	8,60	6,60	1,303
Eau	H <sub>2</sub> O	8,66	6,66	1,300
Anhydride carbonique	CO <sub>2</sub>	9,56	7,56	1,265
Anhydride sulfureux	SO <sub>2</sub>	9,82	7,82	1,256
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	18,55	16,55	1,121
Ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	35,2	33,2	1,060
Térébenthine	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	68,3	66,3	1,030

(1) Un tube d'un centimètre carré de section et de  $\frac{v_0}{273}$  centimètres de longueur contient  $\frac{v_0}{273}$  centimètres cubes.

On remarquera qu'aux molécules les plus simples correspondent les chaleurs moléculaires les plus petites et les rapports  $\frac{C_p}{C_v}$  les plus grands. — La valeur maxima de ce rapport est 1,66 et fut constatée, d'après le procédé *Kundt*, pour la vapeur de mercure et pour les gaz rares (l'argon et ses congénères). Et comme pour le mercure *on sait* que chaque molécule ne renferme qu'un seul atome, on a tout lieu de croire que les gaz rares sont également constitués de la manière la plus simple et que leur poids moléculaire ( $d \times 28,95$ ) est identique à leur poids atomique.

J'ajouterai, à titre de simple renseignement, que les données de ce chapitre se rapportent en général à la température ordinaire, et que, d'après des travaux de *Berthelot*, *Vieille*, *Le Chatelier* et autres <sup>(1)</sup>, la chaleur moléculaire des gaz augmente assez fortement à mesure que la température s'élève. Pour l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et l'oxyde de carbone on aurait la formule :

$$\text{Chal. mol. (à vol. const.)} = 4,76 + 0,00244 t.$$

#### LA THÉORIE CINÉTIQUE DE L'ÉTAT GAZEUX <sup>(2)</sup>.

Je ne veux point négliger en cet endroit de donner un aperçu rapide de ce que l'on appelle la théorie cinétique de l'état gazeux.

Le volume apparent d'une masse gazeuse n'est qu'en minime partie matériellement occupé par les molécules. Celles-ci ne sont pas au repos, mais animées d'un mouvement de translation rectiligne. Avec une vitesse très grande elles parcourent l'espace jusqu'à ce que la rencontre d'une paroi ou d'une autre molécule vienne modifier la direction et même la vitesse du

(1) Voir surtout les *Comptes-Rendus* des années 1881 à 1884.

(2) CLAUDIUS, *Pogg. Ann.* **100**, 353 (1857). *Ueber das Wesen der Wärme*, Zürich 1857.

MAXWELL, *Mag.* [4], **19**, **20**, et **35**.

mouvement, conformément aux lois du choc entre corps élastiques. Ces rencontres sont très fréquentes, de sorte que le chemin parcouru par une molécule est une ligne brisée avec parties rectilignes de faible longueur. — D'après *Maxwell* la force vive  $\frac{mc^2}{2}$  n'est pas absolument la même pour toutes les molécules d'une même masse gazeuse, parce que  $c$  est plus ou moins variable. Mais, pour les besoins du calcul et de la théorie, on peut admettre que les molécules d'une masse gazeuse sont animées d'une même moyenne de force vive.

C'est en vertu de la force vive des molécules qu'un gaz tend à se dilater, à occuper un volume de plus en plus grand ; et ce sont les chocs des molécules contre l'enveloppe qui constituent la pression gazeuse. On peut démontrer que, POUR UNE QUANTITÉ DONNÉE D'UN GAZ, le produit  $pv$  doit être proportionnel au nombre et à la force vive des molécules :

$$pv = \frac{2}{3} n \frac{mc^2}{2} \text{ (1).}$$

Si, à température constante, nous changeons le volume du gaz, le second membre de l'équation n'éprouve aucun changement de sorte que le produit  $pv$  doit garder une valeur constante : *loi de Mariotte*.

Si, à volume constant, nous changeons la température du gaz, nous modifions la force vive des molécules et par conséquent aussi la pression. Et comme cette dernière se montre proportionnelle à la température absolue (*loi de Gay Lussac*), nous sommes conduits à admettre que la force vive des molécules est elle-même proportionnelle à cette température.

Ayons maintenant des volumes égaux de deux gaz quelconques, pris à la même température et sous la même pression,

---

(1) La démonstration sincère de cette équation prendrait trop de place ; et plutôt que de donner une démonstration tronquée je préfère renvoyer le lecteur à l'excellent ouvrage d'OSKAR EMIL MEYER : *Die kinetische Theorie der Gase* (Breslau).

Dans l'équation  $p$  désigne la pression et  $v$  le volume du gaz considéré,  $n$  exprime le nombre,  $m$  la « masse » et  $c$  la vitesse moyenne des molécules.

et mettons les substances au contact l'une de l'autre. Il se produira des phénomènes de diffusion, mais les deux gaz, considérés individuellement, garderont inchangée la somme d'énergie dont ils sont dépositaires. Et de ce maintien de la répartition de l'énergie on a déduit qu'à la même température les molécules de tous les gaz sont animées d'un même quantum de force vive (1).

Mais nous avons pris nos gaz *non seulement à la même température mais aussi sous la même pression*; et nous venons de voir que l'un des facteurs de la pression, notamment la force vive des molécules, est égal de part et d'autre. L'égalité doit donc exister aussi pour l'autre facteur, c'est-à-dire pour le nombre  $n$  des molécules. — Et ainsi se trouve démontrée de par la théorie cinétique *la nécessité de l'hypothèse d'Avogadro*.

Après cet exposé sommaire, il nous reste à faire un intéressant rapprochement. Nous avons vu que la molécule gazeuse est cette particule matérielle qui à la même température possède la même force vive pour tous les gaz, et à laquelle il faut communiquer une même augmentation de température pour provoquer une même augmentation de force vive, quelle que soit la nature du gaz considéré. D'une manière analogue nous avons trouvé *qu'à l'état solide l'atome* de n'importe quel élément est une particule matérielle à laquelle il faut communiquer une quantité de chaleur constante pour élever sa température d'un degré (*Loi de Dulong et Petit*).

*Appendice.* La théorie cinétique nous permet de présenter encore quelques considérations au sujet du rapport  $\frac{C_p}{C_v}$  des chaleurs moléculaires (des gaz et des vapeurs).

Si l'on tient compte des relations  $pv = RT$  et  $pv = \frac{2}{3} n \frac{mc^2}{2}$ , on trouve pour désigner la somme d'énergie contenue dans une molécule-gramme d'un gaz les formules suivantes :

1°  $n \frac{mc^2}{2}$ , 2°  $\frac{3}{2} pv$ , 3°  $\frac{3}{2} RT$  et 4°  $3 T$  calories (puisque R vaut 2 cal.).

(1) L'admissibilité de cette proposition résulte de considérations assez complexes, dont on trouvera l'exposé dans l'ouvrage cité d'OSKAR MEYER.

D'après cette dernière expression l'énergie est proportionnelle à la température absolue et s'accroît de 3 calories par degré de température. Dès lors la « chaleur moléculaire » d'un gaz devrait prendre les deux valeurs que voici :

a) *Sous volume constant* : 3 calories, servant uniquement à augmenter la force vive des molécules ;

b) *Sous pression constante* : 5 calories, le supplément de deux calories correspondant au travail extérieur occasionné par la dilatation.

Donc, le rapport  $\frac{C_p}{C_v}$  devrait être égal à  $\frac{5}{3}$ , c'est-à-dire à 1,66.

Les prévisions théoriques ne sont que partiellement confirmées par l'expérience.

Pour certaines substances de constitution moléculaire ultra simple, notamment pour la vapeur de mercure et pour les gaz rares, on trouve que  $\frac{C_p}{C_v}$  vaut effectivement 1,66. — Mais dès qu'il s'agit de corps dont les molécules renferment deux ou plusieurs atomes les chaleurs moléculaires prennent des valeurs relativement grandes et le rapport  $\frac{C_p}{C_v}$  devient notablement trop petit.

Ces faits semblent indiquer que l'échauffement des gaz plus ou moins complexes réclame un supplément d'énergie, qui ne figure pas dans nos supputations de tout à l'heure. Et il est effectivement bien probable que des atomes réunis en une même molécule sont animés de mouvements intramoléculaires, et qu'à l'augmentation de la vitesse et de l'amplitude de ces mouvements correspond, par degré de température, l'absorption d'une quantité d'énergie  $a$ , variable suivant la nature de la substance considérée (1). — Pour l'immense majorité des cas les valeurs théoriques des chaleurs moléculaires sont donc à calculer de la manière suivante :

a) *Sous volume constant* :  $3 + a$  calories ;

b) *Sous pression constante* :  $3 + 2 + a$  calories.

De sorte que  $\frac{C_p}{C_v}$ , égal à  $\frac{5 + a}{3 + a}$ , devient nécessairement plus petit que 1,66 ; et que l'accord entre les faits et la théorie se trouve parfaitement rétabli.

(1) Il est probable également que le mouvement rectiligne des molécules est compliqué de mouvements de rotation (plus ou moins rapides, suivant la température atteinte).

## TRANSITION ENTRE L'ÉTAT GAZEUX ET L'ÉTAT LIQUIDE.

*La compression des gaz.*

De même que mainte loi naturelle, celle de *Boyle* ou de *Mariotte* n'est qu'une expression plus ou moins approchée des faits observés. Pour s'en convaincre il suffit de jeter un coup d'œil sur le diagramme ci-contre (*fig. 4*), dans lequel les pressions sont marquées en atmosphères sur l'abscisse et les produits  $pv$  sur l'ordonnée, tandis que les courbes représentent pour deux ou trois températures la manière d'être de l'azote et de l'anhydride carbonique.

*A température constante* les  $pv$  d'une masse gazeuse donnée devraient s'inscrire sur une droite parallèle à l'abscisse (tel serait le cas pour un gaz idéal). Mais, en réalité, une isotherme des produits  $pv$  constitue une ligne courbe, présentant sa convexité à l'abscisse. — Par des pressions modérées une masse gazeuse se resserre généralement plus fort que ne le veut la loi de *Mariotte*, et le produit  $pv$  diminue à mesure que la pression

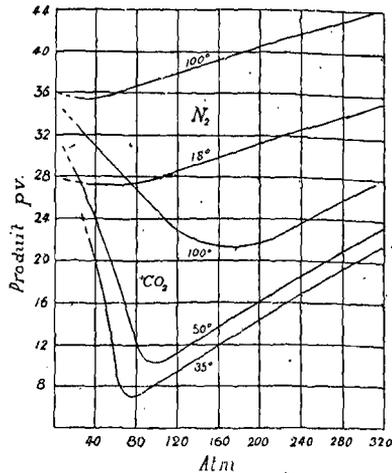


FIG. 4.

augmente. A un moment donné le gaz semble se comporter normalement, en ce sens qu'une certaine augmentation de pression ne modifie pas la valeur de  $pv$ . Mais bientôt la compression recommence à devenir anormale (en sens contraire) : l'accroissement de la pression provoque une trop

petite diminution du volume gazeux, et le produit  $p\nu$  augmente rapidement (1).

Cet état de choses a été étudié par *Amagat* (2) pour l'air, l'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone, le méthane, l'anhydride carbonique et l'éthylène. Pour l'hydrogène on ne connaît que la partie montante des courbes isothermiques, parce que ce gaz se comprime dès l'abord trop faiblement. Aussi *Regnault* l'appelait-il « gaz plus que parfait ».

### *La liquéfaction des gaz, l'état critique.*

Lorsque, à la température ordinaire (et en faisant le nécessaire pour empêcher tout échauffement) nous soumettons un gaz à une pression de plus en plus grande, nous pouvons observer deux cas :

Ou bien 1° le gaz diminue de volume, d'abord plus rapidement que ne le veut la loi de *Mariotte*; puis régulièrement, le produit  $p\nu$  demeurant à peu près constant; enfin de plus en plus lentement. Le gaz finit par se comporter à peu près comme un liquide, et le produit  $p\nu$  augmente rapidement.

Les gaz de cette espèce ont été longtemps considérés comme *permanents*, non liquéfiables.

(1) Si des considérations qui viennent d'être émises nous rapprochons les formules

$$M = d \times 28,95$$

et

$$d = \frac{G \ 760 (1 + \sigma t)}{0,001293 p\nu},$$

nous comprenons immédiatement que le poids moléculaire expérimental d'un gaz fortement comprimé puisse être affecté d'anomalies très grandes. Nous remarquons, en effet, que la valeur trouvée pour  $M$  (à une température déterminée) est en raison inverse du produit  $p\nu$ , et nous savons que ce dernier dépend en une large mesure de la pression régnante. — Pour le gaz  $\text{CO}_2$ , pris à la température de  $50^\circ$ , le *maximum* du poids moléculaire correspond, ainsi que le démontre une des courbes de la figure 4, à une pression voisine de 90 atmosphères.

(2) AMAGAT, *Ann. ch. phys.*, [6] 29 (1893).

Ou bien 2° le gaz diminue de volume, plus rapidement que ne le veut la loi de *Mariotte* (le produit  $pv$  diminue) ; et lorsque la pression a atteint un nombre déterminé d'atmosphères, la matière comprimée ne reste plus homogène mais se sépare en deux couches, l'une gazeuse et l'autre liquide. A une diminution ultérieure de volume ne correspond plus alors une augmentation de pression, mais un accroissement de la couche liquide aux dépens de la couche gazeuse. A un moment donné cette dernière a disparu, et tout l'espace disponible se trouve occupé par du liquide. Dès lors règnent les lois de la compression des liquides : une pression même très forte ne provoque plus qu'une très petite diminution de volume, c'est-à-dire que le produit  $pv$  croît presque proportionnellement à la pression.

Voilà de quelle manière se comportent les gaz *liquéfiabiles*.

En vérité, *tous les gaz sont liquéfiables*, mais tous ne le sont pas à la température ordinaire, ni même à 0°. L'hydrogène et quelques autres gaz ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ ) ont été longtemps regardés comme permanents. On ne parvenait pas à les condenser, même par les pressions les plus fortes.

L'explication de ces phénomènes, déjà entrevue par *Cagniard de la Tour*, fut définitivement fournie par *Andrews* en 1869 : *il y a pour chaque gaz une température critique, au-dessus de laquelle la liquéfaction n'est plus possible, et à laquelle la liquéfaction se fait sous l'influence d'une pression déterminée et sans changement de volume* (1).

Nous trouvons ici une transition, une espèce de confusion, entre l'état liquide et l'état gazeux ; et nous voyons la possibilité de passer de l'un état à l'autre sans qu'il y ait jamais aucune discontinuité de la matière, c'est-à-dire aucune séparation en deux couches.

a) Partant d'une matière gazeuse, voici ce que nous ferons : chauffer à une température supérieure à la température critique, — comprimer, et rendre la pression supérieure à la pression critique, — refroidir, et abaisser la température jusqu'en deçà de la température critique. A un moment donné, la liquéfaction se fait, mais sans séparation en deux couches. Le liquide occupe *tout* le volume terminal du gaz.

---

(1) ANDREWS, *Transact.*, 1869, 1878, etc.

b) Partant d'un liquide, il faudra le soumettre à une pression supérieure à la pression critique, puis élever la température au delà de la température critique. Il ne se fera aucune séparation en deux couches, mais toute la matière deviendra gazeuse. Enfin on laissera le gaz se distendre (en donnant la chaleur nécessaire pour qu'il n'y ait pas condensation partielle), et l'on aura ainsi réalisé le desideratum : un passage absolument graduel et continu de l'état liquide à l'état gazeux.

*Données expérimentales.* — Déjà bien avant la publication du mémoire fondamental d'*Andrews* on avait réussi à liquéfier (et même à solidifier) un certain nombre de gaz, par la combinaison de ces deux moyens : la compression et le refroidissement. On peut lire dans les traités de chimie comment *Faraday* (1823 et 1845) et *Thilorier* (1835) s'y sont pris pour condenser toute une série de substances, telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc. — Lorsque l'étude de l'état critique eut démontré l'influence prépondérante du refroidissement, le chemin se trouva tout indiqué pour arriver à la liquéfaction des gaz dits permanents. Dès 1877 *Pictet* parvint à condenser l'oxygène par un procédé qui ne diffère de celui de *Faraday* que par l'emploi d'un réfrigérant extrêmement énergique : l'acide carbonique liquide bouillant dans le vide (température atteinte :  $-130^\circ$ ). — La même année *Cailletet* sut mettre à profit le refroidissement énergique qui accompagne la détente brusque d'un gaz fortement comprimé (1). Opérant en un tube de verre, il put constater que ce refroidissement suffisait à condenser partiellement, avec production d'un brouillard plus ou moins épais, l'oxygène, l'azote, le méthane et l'oxyde de carbone. Pour l'hydrogène il ne vit que la production d'une légère buée. — En 1883 *Wróblewsky* et *Olczewsky* liquéfièrent l'oxygène en le comprimant dans une éprouvette de verre, refroidie extérieurement par de l'éthylène liquide bouillant dans le vide ( $-136$  à  $-152^\circ$ ). L'azote et l'oxyde de car-

---

(1) Pour se détendre, le gaz doit faire un travail très considérable. Le phénomène se passant adiabatiquement, on peut calculer qu'une chute de pression de 300 atmosphères à 1 atmosphère doit provoquer un refroidissement de plus de 200 degrés (pourvu que le travail concomitant soit maximum).

bonne se laissèrent liquéfier de la même manière. — Enfin grâce aux travaux de *Ramsay* et de *Dewar* et surtout de *Linde* (1895), *Hampson* (1895), *Tripler* (1899), *Ostergren* (1898-1901) et plusieurs autres ingénieurs et chimistes, la liquéfaction de l'air est entrée dans une phase industrielle et vraiment pratique (1).

Les procédés sont essentiellement basés sur ce fait qu'en raison même de l'observation incomplète des lois de Mariotte et de Gay-Lussac une matière aériforme est d'autant plus éloignée de l'état de gaz idéal qu'elle se trouve plus fortement comprimée ; et que par conséquent *l'expansion d'un gaz comprimé doit produire du refroidissement, même en l'absence de tout travail extérieur* (2).

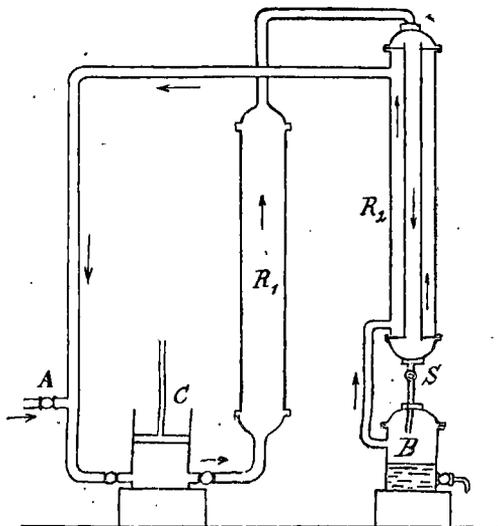


FIG. 5.

Dans l'appareil représenté par la figure 5, l'air provenant soit de l'extérieur (par la valve A) soit du récipient B se trouve à une pression  $p$ . Aspiré par la pompe C, il est ensuite comprimé à  $p'$  atmosphères et refoulé vers le réfrigérant  $R_1$ , auquel il cède sa chaleur de compression. Revenu ainsi à une tempé-

(1) RAMSAY (souvent avec *Travers*), nombreuses publications : *Centralblatt* 1898, II, 81, 624, 852 ; 1899, I, 323, 469 ; 1900, II, 1145 ; 1901, I, 359, 993.

DEWAR, nombreuses publications : *Centralblatt* 1898, I, 175, 1036, et II, 83, 171, 329, 259, 625 ; 1899, I, 819, 915, et II, 747 ; 1901, I, 1192, et II, 677, 720 ; 1902, I, 245, 394.

LINDE, HAMPSON, etc. : voir les brevets.

(2) Le retour à l'état de gaz plus parfait correspond au passage d'une certaine quantité de chaleur à l'état de « chaleur latente ».

rature convenable, il entre dans le tube central de l'appareil  $R_2$ , traverse toute la longueur de ce tube (\*) et s'échappe à travers la soupape de réglage S pour aller reprendre dans le récipient B la pression primitive de  $p$  atmosphères. L'expansion s'accompagne d'une forte chute de température, et l'air froid ainsi produit s'engage dans le circuit extérieur du réfrigérant  $R_2$ , abaisse la température de tout cet appareil et rentre dans la circulation (voir la direction des flèches). Grâce à la continuité de ce manège la température du réfrigérant  $R_2$ , et de l'air fortement comprimé qu'il amène, descend de plus en plus et finit par devenir tellement basse que la détente du gaz provoque une liquéfaction partielle (2). On règle alors le débit des soupapes et le jeu de la pompe, de manière à maintenir les pressions  $p$  et  $p'$ , et le fonctionnement de l'appareil donne lieu à une production continue d'air liquéfié.

La mise en pratique de ce mode opératoire a été réalisée de différentes manières. Telle machine travaille à des pressions relativement faibles,  $p$  et  $p'$  valant par exemple 1 et 50 atmosphères, tandis que telle autre permet l'emploi de pressions beaucoup plus élevées,  $p$  et  $p'$  atteignant par exemple 20 et 200 atmosphères. — Il arrive en outre que l'expansion de l'air fortement comprimé serve à la production de travail mécanique (la mise en rotation d'une turbine). — Mais je ne saurais insister sur ces particularités.

L'air liquéfié n'a pas tout à fait la composition quantitative de l'atmosphère, mais est relativement riche en oxygène. Sous la pression de 760 mm. de mercure il bout vers 180 degrés sous zéro. Soumis à une espèce de distillation fractionnée, il perd plus rapidement de l'azote que de l'oxygène, de sorte que le résidu liquide devient de plus en plus riche en ce dernier gaz et finit même par être de l'oxygène presque pur.

Pour conserver l'air liquide on le reçoit dans un appareil *Weinhold*, semblable à ceux qui sont représentés par la

---

(1) Les tubes concentriques du réfrigérant  $R_2$  sont généralement très longs et contournés en spirale.

(2) Cette détente provoque un refroidissement final, qui met l'air à une température inférieure à son point de vaporisation sous la pression  $p$ .

figure 6, c'est-à-dire dans un vase de verre à doubles parois, argenté, vide d'air entre les parois. Dans un pareil récipient la chaleur de vaporisation ne peut affluer que très lentement, et la conservation prolongée du produit liquéfié devient possible même sous une pression très faible.

Les procédés décrits peuvent évidemment servir à la liquéfaction de l'oxygène, de l'azote, de l'argon, etc. Mais pour liquéfier l'hydrogène *Dewar* a dû commencer par mettre ce gaz à une température voisine de  $-205^{\circ}$  (1) et sous la pression de 180 atmosphères.

En se détendant dans un vase isolant le gaz s'est partiellement condensé en un liquide incolore, dont le point d'ébullition fut trouvé à  $-252^{\circ}$  et le point critique à  $-243^{\circ}$  (la pression critique étant de 15 atm.).

En plongeant dans de l'hydrogène liquide un tube de verre, fermé à sa partie inférieure, *Dewar* vit la partie refroidie de ce tube se remplir instantanément d'air solidifié.

J'ajouterai que par l'ébullition dans un vide relatif *Dewar* est parvenu à solidifier partiellement de l'hydrogène liquide, et que le point de fusion de la substance fut trouvé à  $-257^{\circ}$  ( $16^{\circ}$  au-dessus du 0 absolu de température).

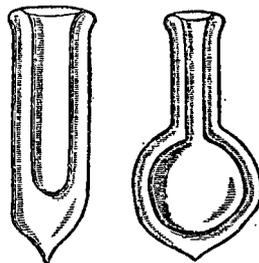


FIG. 6.

Les tableaux des pages 68 et 69 indiquent les constantes critiques d'un certain nombre de substances, dont les unes sont gazeuses à la température ordinaire tandis que les autres sont liquides.

La *température critique* d'un liquide n'est pas bien difficile à observer. Dans un tube de verre de 4 à 5 millimètres de diamètre et d'une épaisseur de parois de 0,75 à 1 millimètre, on met une certaine quantité du liquide à étudier. On étire en

(1) Produite par l'ébullition d'air liquide, sous pression réduite. — Le procédé fut perfectionné récemment par OLCZEWSKI, (*Centralblatt*, 1903, I, 543).

	ÉTAT CRITIQUE (1).			CONDITIONS D'ÉBULLITION	
	TEMPÉRATURE (centigrade).	PRESSION (atmosphères).	DENSITÉ (eau = 1)	TEMPÉRATURE (centigrade).	DENSITÉ (eau = 1).
SO <sub>2</sub>	155°	79	0,553	— 8°	1,46
Cl <sub>2</sub>	146°	93		— 33°,6	
NH <sub>3</sub>	130°	115		— 38°	
HCl	52°	86		— 80°,3	
N <sub>2</sub> O	36°	73	0,411	— 87°	
CO <sub>2</sub>	31°	75	0,293	— 78°	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10°,5	44	0,221	— 105°	
CH <sub>4</sub>	— 82°	55		— 164°	
NO	— 93°,5	71		— 142°	
A	— 117°	52		— 186°	
O <sub>2</sub>	— 119°	50,8	0,650	— 181°	1,135
CO	— 139°	35		— 190°	
N <sub>2</sub>	— 146°	35	0,370	— 194°	0,885
H <sub>2</sub>	— 243°	15		— 252°	0,070

une capillaire recourbée l'extrémité ouverte du tube, de manière à laisser au corps de l'appareil une longueur de 4 à 6 centimètres. Pour finir, on chauffe le liquide à l'ébullition tout en plongeant le bout recourbé de la capillaire dans du mercure. On prolonge la chauffe jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé, puis on laisse l'appareil se refroidir et on ferme la

(1) L'évaluation des très basses températures se fait à l'aide d'instruments spéciaux : thermomètre à hydrogène, thermomètres basés sur la variation de la conductivité électrique de certains métaux.

	ÉTAT CRITIQUE		
	TEMPÉRATURE (centigrade).	PRESSION (atmosphères).	DENSITÉ (eau = 1).
$C_4H_{10}O$ (l'éther).	194°	36	0,246
$C_2H_5OH$	234°	62	0,288
$CHCl_3$	260°	55	
$CS_2$	278°	78	0,354
$C_6H_6$	290°	60	0,354
$CH_3CO_2H$	321°	57	0,408
$H_2O$	365°	200	0,430

capillaire (d'un coup de chalumeau) au moment où la remontée du mercure annonce que la pression intérieure n'est plus supérieure à la pression atmosphérique.

Le tube peut se trouver rempli aux deux tiers de la substance à examiner, le tiers restant étant occupé par la vapeur de cette même substance. Au point de vue de l'exactitude du résultat, il est avantageux qu'*aux approches de la température critique* le liquide occupe sensiblement la moitié du tube.

Pour observer la température cherchée, on suspend le petit appareil (en lui donnant une position inclinée) à côté d'un thermomètre dans un bain de paraffine ou dans une étuve à triples parois métalliques (avec regards obturés par des glaces ou des lames de mica). Au moyen d'un bec de Bunsen, on élève graduellement la température. Aux approches du point critique, on voit le ménisque du liquide perdre de sa netteté ; au point critique même, ce ménisque disparaît complètement et, dans le tube, on remarque généralement des fluctuations irisées. A une température un peu plus élevée, il ne reste que du gaz incolore <sup>(1)</sup>.

(1) A mesure que la température s'élève la concentration du liquide diminue ; et en même temps la pression augmente, ainsi que la concentra-

Si l'on refroidit le système, au point critique on voit souvent reparaître des fluctuations irisées. A un moment donné, on distingue dans la partie inférieure du tube le liquide terminé par un ménisque bien net.

Pour déterminer la *pression critique*, il existe un procédé assez simple, élaboré par M. *Altschul* dans le laboratoire de M. *W. Ostwald*, à Leipzig. Voici en quoi il consiste :

Le cylindre C est en fer et rempli d'oléonaphte. Au moyen d'une vis V, on peut y faire varier la pression. De ce réservoir partent deux tubes capillaires en cuivre, dont l'un est en communication avec un manomètre à huile, et l'autre avec un solide tube de verre, d'environ 40 centimètres de longueur et 1 millimètre de diamètre intérieur.

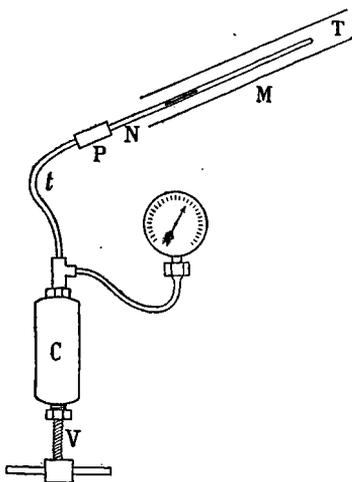


FIG. 7.

Dans la figure 7 ci-jointe, ce tube contient dans sa partie supérieure la substance liquide à étudier, séparée d'avec l'oléonaphte du réservoir de pression par l'interposition d'une couche de mercure d'une dizaine de centimètres. Le tube de verre est fixé à la cire d'Espagne dans un ajutage métallique P porté par le tube de cuivre *t*.

A l'aide de la vis V, on commence par établir une pression un peu inférieure à la pression critique présumée, puis on chauffe, au moyen d'un bec de Bunsen, le manchon de verre glissé au-dessus du tube laboratoire <sup>(1)</sup>. Après quelque temps, on observe la formation de vapeur, par conséquent aussi un

---

tion de la vapeur. La concentration des deux milieux va donc sans cesse en s'uniformisant davantage. A la température critique, la densité de la vapeur devient même égale à celle du liquide et dès lors un ménisque de séparation ne saurait plus exister.

(1) Contrairement à ce que montre la figure 7 le manchon M est fermé à sa partie supérieure.

ménisque de séparation entre la vapeur et le liquide rémanent. On chauffe encore un peu, de telle façon que la partie supérieure (T) du tube atteigne une température plus élevée que la température critique, tandis que la partie inférieure (N) reste froide. Dans ces conditions, il y a toujours une partie du tube où la *température critique* est réalisée. — On tourne alors la vis V de manière à augmenter graduellement la pression. Au moment où la *pression critique* est atteinte, le niveau de séparation du liquide et de sa vapeur se trouve porté à l'endroit du tube où règne la température critique. Mais en cet endroit l'état critique est donc complètement réalisé : il y a confusion entre le liquide et sa vapeur, et le ménisque se trouve effacé. La pression qui amène cette disparition du ménisque est donc à considérer comme étant la pression critique.

Pour avoir une indication concernant la *densité (ou le volume) critique*, on peut suivre le procédé de *Cailletet et Mathias* <sup>(1)</sup>. On détermine à des températures  $t, t', t'' \dots$  les densités  $d, d', d'' \dots$  de la substance liquide et les densités (absolues)  $\delta, \delta', \delta'' \dots$  de la même substance prise à l'état de vapeur saturée. Inscrivant les résultats dans un système de coordonnées, on obtient pour chaque température deux points, qui sont d'autant plus rapprochés l'un de l'autre que la température est plus élevée, et qui pour la température critique en arrivent même à coïncider. La courbe qui relie tous les points est de forme paraboïde, et jouit de cette propriété remarquable que les points  $m, m', m'' \dots$  situés (respectivement) à

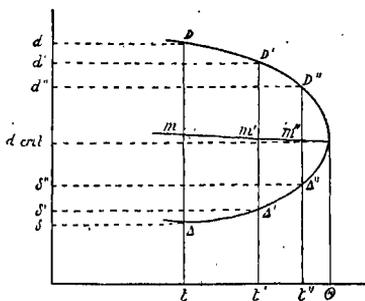


FIG. 8.

égale distance de D et  $\Delta$ , D' et  $\Delta'$ , D'' et  $\Delta'' \dots$  se trouvent tous sur une même droite. Il suffit donc de fixer expérimentalement quelques-uns de ces points pour avoir la direction de la droite, et trouver le lieu de son intersection avec l'ordonnée

(1) CAILLETET et MATHIAS, C. R., 102, 1202 (1886).

de la température critique  $\theta$ . La recherche de la densité critique se réduit dès lors à une simple lecture.

Il existe plusieurs méthodes indirectes pour déterminer les constantes de l'état critique. Je ne signalerai que la relation qui existe entre la température critique d'un corps et sa température absolue d'ébullition :  $T_{cr.} = T_{éb.} \times 2$  lorsque l'ébullition a lieu sous pression très réduite (20 millimètres de mercure), et  $T_{cr.} = T_{éb.} \times 1,55$  lorsque l'ébullition se fait sous pression normale (1 atmosphère).

*Exemple* : pour  $\text{CHCl}_3$ ,

$$T_{éb.} = (273 + 61^\circ) \text{ sous pression normale.}$$

$$T_{cr.} = (273 + 61) \times 1,55 = 518^\circ.$$

L'expérience indique  $533^\circ$  (en température absolue).

#### L'ÉQUATION DE VAN DER WAALS (1).

Pour représenter les phénomènes étudiés aux chapitres précédents, c'est-à-dire la transition entre l'état gazeux et l'état liquide, nous pouvons faire usage d'un système de deux coordonnées rectangulaires, et porter les volumes sur l'abscisse, les pressions sur l'ordonnée. Pour une masse gazeuse maintenue à température constante les valeurs corrélatives de  $p$  et de  $v$  détermineraient les points successifs d'une hyperbole équilatère, si la loi de *Mariotte* était rigoureusement exacte. Dans la figure 9 ci-

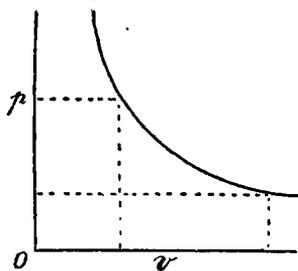


FIG. 9.

contre la courbe représente une pareille hyperbole, c'est-à-dire une *isotherme* idéale des produits  $pv$ , ayant pour équation

(1) V. D. W., *Over de continuïteit van den gas- en vloeitoestand*. Leiden 1873.

$pv = \text{une constante}$ . Mais en réalité les isothermes observées sont sensiblement différentes d'une hyperbole équilatère, ainsi que le démontre la figure 10, qui représente une série d'observations faites par *Andrews* sur l'acide carbonique gazeux (et liquéfié). Dans cette figure les pressions sont marquées en atmosphères (le point O de l'ordonnée correspondant à 45 atm.). L'abscisse indique les volumes en millièmes du volume normal (c'est-à-dire du volume occupé par la masse gazeuse à 0° C. et sous la pression d'une atmosphère).

Étudions l'*isotherme* 13° C.

De A en B la pression augmente et le volume diminue. De B en C la liquéfaction se fait : tandis que la pression reste sensiblement constante le volume diminue graduellement. Ce volume correspond d'ailleurs à un système non homogène de liquide et de gaz. Après liquéfaction complète, une augmentation de pression ne produit plus qu'une très faible diminution de volume, de sorte que le produit  $pv$  croît avec rapidité (courbe CD).

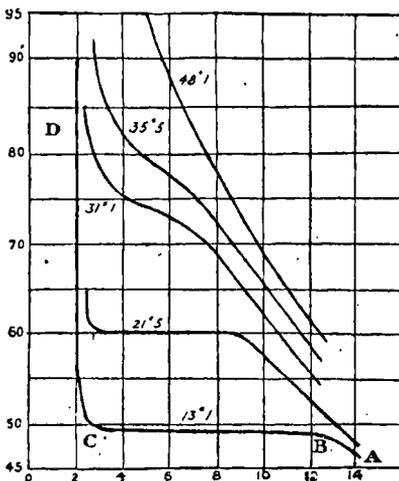


FIG. 10.

A une température plus élevée, à 21°,5 par exemple, la ligne horizontale est plus courte, c'est-à-dire que la période de liquéfaction est réduite. A 31° cette période est nulle, et sous une pression voisine de 75 atmosphères les volumes de CO<sub>2</sub> liquide et de CO<sub>2</sub> gazeux se confondent. L'état critique se trouve alors réalisé : température 31°, pression 74,6 atmosphères, volume d'environ 0,0045.

A une température supérieure à 31° il n'y a plus de liquéfaction, et la courbe se rapporte tout entière à l'état gazeux.

*L'équation de Van der Waals.* — Si la manière d'être des gaz ne se trouve pas exactement représentée par des isothermes hyperboliques et par l'équation  $pv = RT$ , cela tient probablement à deux causes.

1° Le volume apparent d'une masse gazeuse est en partie occupé par la matière même des molécules (1). L'espace libre réservé aux mouvements moléculaires n'est donc pas  $v$  mais  $v - b$ .

2° L'attraction qui règne entre les molécules gazeuses est certainement très affaiblie par la distance ; mais elle n'est cependant point nulle, et pour l'état gazeux, comme pour l'état liquide, il convient de tenir compte d'une tension superficielle et d'un certain degré de cohésion. Il y a donc une force coercitive qui résulte du jeu des attractions moléculaires, et qui collabore avec la pression extérieure pour arrêter l'expansion d'une masse gazeuse et limiter son volume. *Van der Waals* admet que cette force supplémentaire est en raison inverse du carré du volume occupé par la masse gazeuse considérée, et a pour expression générale  $\frac{a}{v^2}$  (2).

Si dans l'équation générale des gaz nous introduisons nos

(1) D'après J. TRAUBE, et d'accord avec les idées de V. D. W., la valeur de  $b$  correspondrait à la somme des volumes atomiques de la substance étudiée. — Voir à ce sujet le chapitre relatif à la densité des liquides.

(2) Pour motiver cette expression on admet généralement qu'il existe pour les gaz, comme pour les liquides, une tension superficielle, les molécules d'une mince couche extérieure devant éprouver de la part de leurs voisins plus profondes des attractions non contrebalancées. Or, si nous rendons le volume total d'une masse gazeuse  $n$  fois plus grand, il y aura dans un volume déterminé de couche superficielle  $n$  fois moins de molécules, dont chacune sera sollicitée par  $n$  fois moins de voisines. L'attraction centripète sera donc  $n^2$  fois moindre, c'est-à-dire en raison inverse du carré du volume occupé. — Ce raisonnement peut paraître incomplet, car il néglige absolument la variation de l'attraction suivant la distance intermoléculaire. Aussi peut-on dire que l'expression  $\frac{a}{v^2}$  se trouve plutôt justifiée *a posteriori*, par les conséquences de l'équation de V. D. W., qu'*a priori*, par un bon raisonnement scientifique.

Le terme  $\frac{a}{v^2}$  peut atteindre des valeurs très considérables, et bien supérieures à la pression extérieure  $p$ . Nous verrons tout à l'heure que pour l'acide carbonique  $a = 0,00874$ . Or, à 21°,5 l'acide carbonique liquéfié, par 60 atm. de pression, se trouve réduit à environ 0,003 de son volume normal.

Par conséquent  $\frac{a}{v^2}$  vaut alors  $\frac{0,00874}{0,000009} = 971$  atmosphères.

valeurs corrigées du volume et de la pression, nous obtenons l'équation de *Van der Waals* :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Ordonnée par rapport à  $v$ , cette équation prend la forme

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Elle est semblable à l'équation du 3<sup>e</sup> degré

$$v^3 - qv^2 + rv - s = 0,$$

c'est-à-dire que, suivant la valeur des variables ( $p$  et  $T$ ), elle fournit pour  $v$  trois racines réelles, ou une racine réelle (et deux imaginaires).

Remarquons d'autre part que, pour utiliser l'équation de *V. d. W.*, nous n'évaluons pas, comme d'habitude, les pressions en grammes par centimètre carré de surface et les volumes en centimètres cubes :  $p$  et  $a$  expriment des atmosphères,  $v$  et  $b$  sont en fonction du volume occupé par la masse gazeuse dans des conditions normales de température et de pression. La constante  $R$  prend dès lors une valeur corrélative.

Il sera quasi superflu d'annoncer que les constantes  $a$  et  $b$  dépendent de la nature du gaz étudié.

*Application.* — Pour mieux comprendre ces théories, prenons un exemple, et revenons aux *observations d'Andrews sur l'acide carbonique*.

On a trouvé que l'équation de *V. d. W.* exprime convenablement la manière d'être de l'acide carbonique gazeux, si l'on met  $a = 0,00874$  et  $b = 0,0023$ . A 0° et sous 1 atmosphère de pression, nous aurons

$$(1 + 0,00874)(1 - 0,0023) = R \times 273.$$

D'où nous tirons pour  $R$  la valeur

$$\frac{1,00642}{273}$$

A la température de  $t$  degrés centigrades, l'équation de l'acide carbonique sera donc :

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right) (v - 0,0023) = \frac{1,00642}{273} (273 + t).$$

Calculant d'après cela les valeurs corrélatives de  $p$  et de  $v$ , on trouve des isothermes qui permettent d'interpréter les résultats obtenus par Andrews.

A une température supérieure à  $32^{\circ},5$ , chaque valeur de  $p$  ne détermine qu'une seule valeur de  $v$  (l'équation n'a qu'une racine réelle), et les isothermes se rapportent tout entières à l'état gazeux. A une température inférieure à  $32^{\circ},5$  et pour certaines valeurs de  $p$ , l'équation donne trois racines réelles,

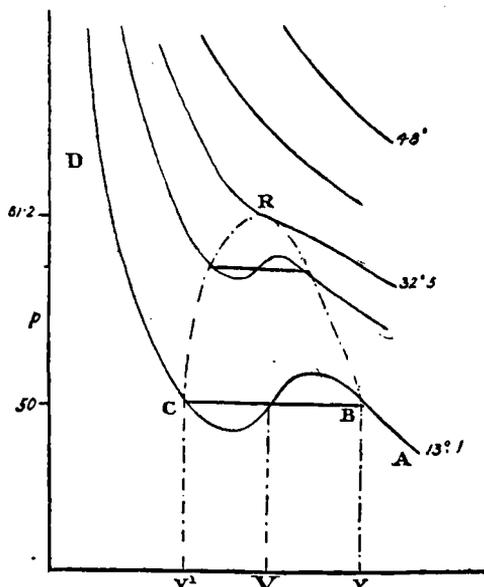


FIG. II.

c'est-à-dire trois volumes différents. Dans la figure schématique, nous voyons en effet qu'à  $13^{\circ}$  et sous une pression voisine de 50 atmosphères, une même masse d'acide carbonique peut occuper un volume  $v$  (à l'état gazeux), un volume  $v'$  (après liquéfaction complète) et un troisième volume  $V$ . Ce dernier correspond à un état instable de la matière, pour lequel une diminution de volume correspondrait à une diminution de pression.

Le volume  $V$  ne se laisse d'ailleurs pas réaliser par de l'acide carbonique homogène.

A  $32^{\circ},5$  et pour une pression voisine de 61 atmosphères, l'équation donne encore trois racines réelles, mais celles-ci

sont devenues égales, et les trois volumes se confondent en un seul : l'état critique se trouve réalisé.

*Calcul des caractéristiques de l'état critique.* — Lorsque l'équation générale du 3<sup>e</sup> degré (voir plus haut) donne trois racines réelles et égales, on a les relations :

$$3v = q$$

$$3v^2 = r$$

$$v^3 = s$$

Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pour une substance prise à l'état critique, l'équation de *V. d. W.* nous donne :

$$3v_{\text{cr.}} = b + \frac{RT}{p},$$

$$3v_{\text{cr.}}^2 = \frac{a}{p},$$

$$v_{\text{cr.}}^3 = \frac{ab}{p};$$

et de ces trois équations nous pouvons tirer les caractéristiques de l'état critique  $v_{\text{cr.}}$ ,  $p_{\text{cr.}}$ ,  $T_{\text{cr.}}$ , exprimées en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $R$  :

le volume critique  $v_{\text{cr.}} = 3b$  ;

la pression  $\gg p_{\text{cr.}} = \frac{a}{27 b^2}$  ;

la température  $\gg T_{\text{cr.}} = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}$ .

Pour l'acide carbonique la température critique ainsi calculée correspond avec assez d'approximation au chiffre expérimental d'*Andrews* : on trouve 32°,5 au lieu de 31°. Pour la pression

et le volume l'accord est moins satisfaisant (61,2 et 0,0069 au lieu de 74,6 et 0,00447) <sup>(1)</sup>.

Pour d'autres substances encore on a pu établir les constantes  $a$  et  $b$ , et calculer la température critique d'une manière suffisamment approchée.

*La théorie des états correspondants.* Lorsque dans l'équation de *V. der W.* on met

$$p = \pi p_{cr.}, \quad v = \varphi v_{cr.} \quad \text{et} \quad T = \theta T_{cr.}$$

c'est-à-dire lorsqu'on considère la pression actuelle  $p$  comme une fraction  $\pi$  de la pression critique  $p_{cr.}$ , et de même le volume et la température comme des fractions  $\varphi$  et  $\theta$  du volume et de la température critiques ; si en même temps on exprime  $a$  et  $b$  en fonction de  $p_{cr.}$  et  $v_{cr.}$  :

$$b = \frac{v_{cr.}}{3}, \quad a = 27 p_{cr.} b^2 = 3 p_{cr.} v_{cr.}^2 ;$$

on obtient après quelques transformations très simples :

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 80.$$

Cette équation est très intéressante parce qu'elle ne renferme plus rien de spécial à une substance donnée et se laisse

---

<sup>(1)</sup> L'équation de *V. d. W.* suffit à donner une interprétation *qualitative* des faits observés par *ANDREWS*. Au point de vue *quantitatif*, elle manque d'exactitude. Le lecteur se rendra compte de cette inexactitude en calculant pour une température donnée les valeurs de  $p$  qui correspondent à différentes valeurs de  $v$ , et en inscrivant l'isotherme ainsi déterminée dans le tableau expérimental de la figure 10. — *CLAUSIUS* a modifié l'équation en y introduisant une constante de plus. Il est parvenu ainsi à calculer avec une approximation plus grande toutes les caractéristiques de l'état critique. — Dans cet exposé nous avons cependant donné la préférence à l'équation primitive de *V. d. W.*, parce qu'elle est relativement simple, qualitativement suffisante, et la première en date.

appliquer indifféremment à tous les corps. Elle fait naître l'idée que pour comparer les propriétés de plusieurs substances liquides ou gazeuses, il serait rationnel de prendre ces substances à *des états correspondants*, c'est-à-dire à des températures  $\theta T_{cr.}$  et sous des pressions  $\pi p_{cr.}$ , telles que  $\theta$  et  $\pi$  aient la même valeur pour tous les corps étudiés. Malheureusement les constantes critiques sont connues pour trop peu de corps pour que l'étude comparative à laquelle nous faisons allusion ait pu être poussée bien loin. Nous avons cependant déjà rencontré une application du principe : le calcul de la température critique d'une substance en fonction de sa température absolue d'ébullition.

## APPENDICE.

Nous venons de résumer *la théorie de l'état critique* telle qu'elle est généralement reçue et se laisse le mieux mettre en rapport avec *l'équation de Van der Waals*. Il nous reste toutefois à relever un fait important.

Supposons que nous voulions déterminer la température critique d'une substance d'après le procédé décrit à la page (67), et que nous opérions de deux manières différentes. Une première fois nous introduisons dans le tube une quantité de matière (liquide) aussi grande que possible, afin que la réalisation de la température critique amène l'évanouissement du ménisque *dans le haut* du petit appareil. Répétant ensuite l'expérience, nous employons une quantité de matière suffisamment petite pour que la disparition du ménisque ait lieu *dans le bas* du tube. — La température critique ne sera que faiblement influencée par cette variation du mode opératoire ; mais nous allons voir qu'il n'en sera pas de même de *la densité moyenne* de la vapeur produite. — Supposons, en effet, que nous maintenions les deux tubes à une température à peine inférieure au point critique : nous conserverons une quantité (grande ou petite) de liquide rémanent, et nous pourrions admettre que dans les deux cas la densité de ce liquide et celle de la couche de vapeur immédiatement surnageante sont très approximativement égales. Mais dans notre première expérience la densité moyenne de toute la vapeur produite différera peu de celle du liquide rémanent, tandis que

dans le deuxième essai cette densité moyenne se trouvera considérablement réduite.

Ces faits ont été constatés par plusieurs auteurs, et ressortent clairement de l'inspection du diagramme par lequel *Amagat* représente la compressibilité de l'acide carbonique (fig. 12). La

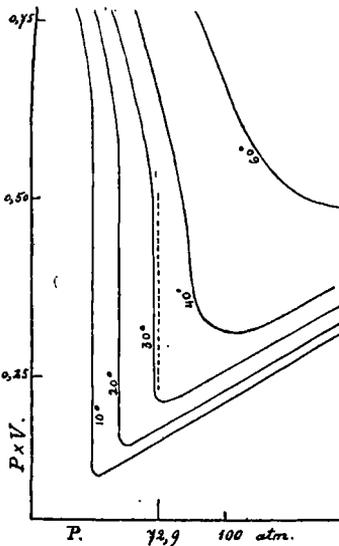


FIG. 12.

courbe où s'inscriraient les constantes de l'état critique serait très semblable à l'isotherme 30° et nous dirait : que dans les conditions critiques une même masse de gaz peut occuper deux volumes très différents et une infinité de volumes intermédiaires.

Les diagrammes obtenus par *Amagat* pour l'éther et pour l'éthylène révèlent un état de choses absolument semblable. La démonstration se trouve d'ailleurs achevée par les expériences directes que *P. De Heen* a décrites dans les *Bulletins de l'Académie de Belgique* (1896) et dans le *Zeitschrift für comprimirt und flüssige Gase* (octobre 1898).

De l'ensemble de toutes ces constatations il résulte qu'une substance donnée peut affecter non pas *une* mais *des* densités critiques, conclusion qui se trouve en désaccord avec la théorie généralement admise et ne cadre guère avec l'équation de *Van der Waals*.

Sans vouloir entrer dans une discussion bien approfondie, j'estime que dans l'expérience rappelée au commencement de cet addendum nous avons affaire à un équilibre de couches vaporeuses superposées, couches qui sont à la même température et à la même pression, mais d'autant moins denses qu'elles sont plus éloignées du liquide rémanent (ou de l'endroit où fut ce liquide). Et si l'on me demandait d'expliquer comment ces vapeurs inégalement denses peuvent rester en équilibre de pression <sup>(1)</sup>, je me mettrais au point de vue de la théorie ciné-

(1) *P. DE HEEN* a démontré que l'égalisation des densités ne se produit que lentement, par voie de diffusion.

tique, et proposerais d'admettre qu'entre certaines limites il peut y avoir compensation entre ces deux effets qui doivent résulter d'une diminution de volume éprouvée par une vapeur à l'état critique : 1° l'augmentation de pression due à l'accroissement du nombre des molécules par unité de volume et 2° la diminution de pression qui résulte du rapprochement des particules matérielles et du renforcement corrélatif des attractions intermoléculaires.

### L'état liquide.

Une masse liquide a un *volume* propre, plus ou moins variable d'après la température et la pression. Quant à la *forme* de cette masse, elle dépend de celle du récipient employé et relève en outre des lois de l'hydrostatique. Il faut notamment que la surface libre d'un liquide soit, en chacune de ses parties, perpendiculaire à la résultante des forces qui sollicitent les molécules superficielles (1).

La variabilité du volume d'après la température se laisse exprimer, en première approximation, par une formule  $v_t = v_0 (1 + at)$ , dans laquelle  $a$  désigne le coefficient de dilatation cubique du liquide étudié. Dans les cas où cette formule se montre insuffisante, on fait usage de constantes supplémentaires en mettant  $v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + \dots)$ .

Quant à la pression, son influence sur le volume est généralement très petite : les liquides ne sont que fort peu compressibles.

A une température déterminée, un liquide exerce une certaine tension de vapeur, et celle-ci est d'autant plus considérable que la température est plus élevée. Le degré thermique auquel la tension de vapeur devient égale à la pression barométrique ordinaire, a reçu le nom de *point d'ébullition*.

Abstraction faite des phénomènes de surfusion, l'état liquide

---

(1) Un liquide suspendu dans un autre de même densité prend, comme on sait, la forme sphérique.

d'une substance est limité par la température de solidification (très faiblement influencée par la pression régnante), et par la température critique.

Parmi tous les liquides *l'eau* se distingue par son importance et par l'irrégularité de ses allures. Elle se congèle à 0° (sous 760 millimètres de mercure), et, pourvu que la pression extérieure soit suffisante, elle peut exister à l'état liquide jusqu'à la température exceptionnellement élevée de 365°. — Quant à la dilatabilité de l'eau, elle est très irrégulière, ainsi que le démontre le tableau suivant.

TEM- PÉRATURE (centigrade)	D DENSITÉ	$\frac{1}{D}$ VOLUME SPÉCIFIQUE	P TENSION de vapeur en millim. de mercure	TEM- PÉRATURE (centigrade)	P en atmosphères
— 10°		1,001850	2,15		
0°	0,999871	1,000129	4,57	100°	1
4°	1,000000	1,000000			
10°	0,999747	1,000253	9,1	110°	1,40
20°	0,998259	1,001744	17,4	120°	1,96
30°	0,995765	1,004253	31,5	130°	2,67
40°	0,99235	1,00770	54,9	140°	3,57
50°	0,98819	1,01195	92,0	150°	4,7
60°	0,98338	1,01691	148,9	160°	6,1
70°	0,97794	1,02256	233,0	170°	7,8
80°	0,97194	1,02887	354,0	180°	9,9
90°	0,96556	1,03567	525	190°	12,4
100°	0,95886	1,04312	760	200°	15,4

On remarquera que le maximum de densité se trouve à 4°, et qu'aux hautes températures la tension de vapeur suit une progression rapidement ascendante. Voici du reste la courbe

des tensions de vapeur de l'eau (*fig. 13*). La température est marquée sur l'abscisse et la pression correspondante sur l'ordonnée.

### LE POINT D'ÉBULLITION.

Pour déterminer le point d'ébullition d'une substance on se contente généralement de faire une *distillation*. Dans le ballon de la figure 14 on introduit une quantité convenable du corps étudié; puis, après avoir remis en place le bouchon portant le thermomètre, et adapté au tube latéral une allonge ou un réfrigérant de Liebig, on chauffe le fond de l'appareil. A un moment donné l'ébullition se déclare, et les vapeurs émises vont se condenser dans le réfrigérant. Le thermomètre marque alors la température cherchée, pourvu que soient remplies les conditions suivantes :

- 1° La colonne mercurielle du thermomètre doit se trouver tout entière dans la vapeur ;
- 2° La pression barométrique du moment doit être normale ;
- 3° L'opération doit être conduite à une vitesse modérée.

La première de ces conditions est aisée à remplir si l'on dispose d'une série de thermomètres à courte tige, ne marquant chacun qu'un nombre restreint de degrés (de 0° à 50°, de 50° à 100°, etc.). — Mais lorsqu'il s'agit d'évaluer un point

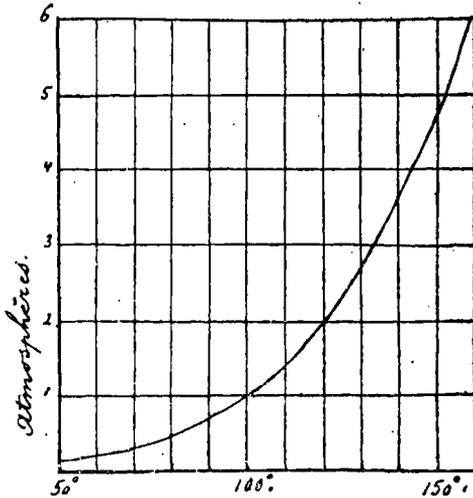


FIG. 13.

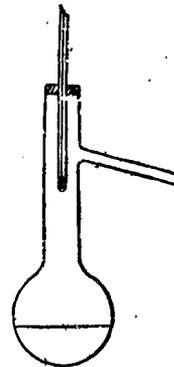


FIG. 14.

d'ébullition plus ou moins élevé à l'aide d'un thermomètre ordinaire, allant de  $0^{\circ}$  à  $360^{\circ}$ , il arrive le plus souvent qu'une partie de la colonne mercurielle se trouve en dehors de la vapeur. Une correction devient alors nécessaire. Étant  $t$  le point d'ébullition lu,  $t'$  la température moyenne de la colonne mercurielle sortante,  $n$  la longueur de cette colonne en degrés thermométriques, et  $0,000154$  le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre, on voit immédiatement que si tout le thermomètre était dans la vapeur les  $n$  degrés supérieurs de la colonne mercurielle s'allongeraient de

$$n (t - t') 0,000154 \text{ degrés.}$$

Le point d'ébullition corrigé sera donc

$$t + n (t - t') 0,000154 \text{ degrés.}$$

Pour déterminer  $t'$  on attache au thermomètre principal un petit thermomètre auxiliaire, dont on dispose la boule à mi-hauteur de la colonne mercurielle sortante (\*).

Si l'ébullition a lieu sous une pression autre que  $760$  millimètres de mercure, il faut encore une correction de ce chef. La pression barométrique étant de  $b$  millimètres, on obtient le point d'ébullition corrigé en ajoutant à la température lue  $0,0375 (760 - b)$  degrés. La correction est négative ou positive suivant que la pression barométrique du moment est supérieure ou inférieure à la normale.

Pour des substances qui ne sont distillables (sans décomposition) que sous pression réduite, l'indication de la température de distillation doit être accompagnée de celle de la pression correspondante.

### *Régularités observées*

Nous avons déjà montré comment, d'après la classification de *L. Meyer*, la volatilité des éléments nous apparaît comme une fonction périodique des poids atomiques.

---

(1) Voir les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1889, p. 3072.

En ce qui concerne spécialement *les corps de la chimie organique*, H. Kopp a émis une règle très générale : pour des substances analogues, une différence donnée de composition chimique correspond à une différence constante des points d'ébullition <sup>(1)</sup>. — Cette règle se trouve en quelque sorte commentée par les propositions suivantes, tirées du traité de chimie théorique de L. Meyer.

1° Pour des substances isomères, de constitution analogue, les points d'ébullition sont très voisins.

*Exemple.* — L'acétate de butyle bout à 124°, le propionate de propyle à 122° et le butyrate d'éthyle à 121°.

2° Des substances isomères, de constitution dissemblable, ont des points d'ébullition différents; et pour une différence donnée dans la constitution il y a une différence constante des points d'ébullition.

Comme exemple on peut citer l'acide propionique d'une part, et d'autre part ses deux isomères : l'acétate de méthyle et le formiate d'éthyle. L'acide bout à 140°, les deux éthers vers 55 à 56°.

3° Si des substances ont des poids moléculaires différents, mais une constitution analogue, une différence donnée des poids moléculaires provoque une différence constante des points d'ébullition.

*Exemples.* — Dans la série des acides gras normaux le point d'ébullition s'élève d'environ 20° pour chaque groupement CH<sub>2</sub> dont s'accroît la molécule : l'acide formique bout à 99°, l'acide acétique à 118°, l'acide propionique à 140°, et ainsi de suite. Cette régularité n'est bien observable que pour les six ou sept premiers termes de la série. On remarque d'ailleurs, d'une manière générale, que le changement de point d'ébullition provoqué par l'entrée d'un groupement CH<sub>2</sub> tend à diminuer à mesure que les substances deviennent plus riches en carbone.

Pour les hydrocarbures aromatiques C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub> 6 l'entrée d'un groupement CH<sub>2</sub> dans une chaîne latérale provoque l'augmen-

(1) KOPP, *Ann.* 96, 2 (1855).

tation normale d'environ 20°. Mais si la fixation se fait sur le noyau phénylique, le point d'ébullition s'élève de 25 à 30 degrés. Le benzol, le toluol et les trois xylols bouillent respectivement à 80°, 110°, 137° à 143°.

4° Si les substances considérées diffèrent non seulement par les poids moléculaires mais aussi par la constitution, pour une différence donnée de ces deux facteurs il y a une différence corrélative des points d'ébullition.

*Exemple.* — Un acide bout généralement d'une quarantaine de degrés plus haut que l'alcool dont il dérive par oxydation : l'acide formique bout à 99°, l'alcool méthylique à 60°; l'acide acétique à 119°, l'alcool éthylique à 78°; l'acide benzoïque à 250°, l'alcool benzylique à 207. Mais en voilà assez pour la loi de *Kopp* telle qu'elle a été comprise et développée par *L. Meyer*. Cette loi n'est pas sans exceptions, pas plus que la règle suivante que nous pouvons appuyer d'exemples tirés des travaux de *Naumann* et de *L. Henry* (1).

5° Lorsque nous envisageons des substances isomères, dérivées d'un même hydrocarbure fondamental par l'introduction de certains éléments (Cl, Br, I, O) ou de certains radicaux (OH, CH<sub>3</sub>, etc.), nous observons généralement que la volatilité de ces substances est favorisée par les deux circonstances suivantes :

a) Par la position centrale des atomes ou groupements entrés par substitution dans la molécule :

*Exemples :*

C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	{	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CH - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> (OH)	Point d'ébull.	128 à 132°
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CH - CH (OH) CH <sub>3</sub>	»	» 104 à 108°
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - C (OH) - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	»	» 98 à 102°
				(Naumann).
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	{	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CHCl <sub>2</sub>	»	» 86°
		CH <sub>3</sub> - CCl <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	»	» 70°
				(Henry).

(1) HENRY, *Bull. de l'Académie de Belgique* [3] 15 (1888), et publications ultérieures.

b) Par le rapprochement de ces mêmes atomes ou radicaux.

*Exemples :*

$C_3H_6Cl_2$	}	$CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl$	Point d'ébull. $119^\circ$
		$CH_3-CHCl-CH_2Cl$	» » $96^\circ,8$
		$CH_3-CH_2-CHCl_2$	» » $86^\circ$
		$CH_3-CCl_2-CH_3$	» » $70^\circ$

(Henry).

Et cette même régularité s'applique à la série aromatique (dérivés du benzol) où les produits bisubstitués *ortho* sont généralement plus volatils que les dérivés *para* correspondants.

#### LE POIDS SPÉCIFIQUE.

Pour les aréomètres et les picnomètres, l'étudiant trouvera des données suffisantes dans les traités de physique. Je veux cependant dire un mot du *picnomètre de Sprengel*. C'est un appareil qu'on fabrique aisément soi-même, au moyen d'un simple tube de verre. Le réservoir R se termine par deux branches horizontales, dont l'une C est très capillaire, tandis que l'autre n'est que finement étirée, et porte une marque en B. Un fil de platine attaché aux deux branches courbées sert à suspendre l'appareil à la balance. La substance à étudier est introduite par aspiration, après quoi on ramène le picnomètre et son contenu à la température voulue, en le suspendant pour quelques minutes dans de l'eau marquant cette température. Si, au bout de ce temps, le niveau du liquide dans la branche B n'est pas tout juste à la marque, on l'y fait arriver avec la plus grande facilité. Pour enlever un excès de liquide on approche

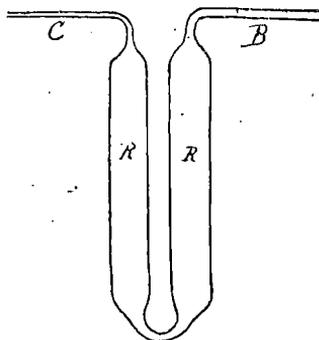


FIG. 15.

de l'extrémité de la branche capillaire C le bord d'un papier buvard. Pour introduire du liquide on approche de cette même ouverture capillaire une goutte de substance suspendue à une tige de verre.

Une prise de densité, faite à l'aide de cet instrument, demande trois pesées. On détermine :

$p$ ,	le poids du picnomètre vide (ne renfermant que de l'air),
$p'$ ,	» » rempli d'eau (bouillie) prise à la température $t^{\circ}$ .
$p''$ ,	» » du liquide étudié, pris » $t^{\circ}$ .

Le poids de la substance est donc

$$m = p'' - p,$$

et le poids d'un égal volume d'eau est

$$w = p' - p.$$

Pour les déterminations ordinaires on peut mettre directement

$$d_t = \frac{m}{w}.$$

Mais pour une opération scientifique on choisit généralement comme point de comparaison l'eau prise, non pas à  $t^{\circ}$ , mais à son maximum de densité, c'est-à-dire à  $4^{\circ}$  C. De plus on assure l'exactitude de la quatrième décimale en ramenant les pesées au vide. Cette double correction s'effectue d'après la formule

$$d_{1014^{\circ}} = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$$

dans laquelle  $Q$  désigne la densité de l'eau à  $t^{\circ}$ , et  $\lambda$  la densité de l'air pendant la durée des expériences (1).

(1) KOHLRAUSCH, *Prakt. Phys.* VII, 47 (1892).

Q peut se lire dans les agendas chimiques, et pour  $\lambda$  on se contente la plupart du temps de prendre la valeur moyenne 0,0012.

La méthode picnométrique est très exacte, mais peu expéditive. On travaille plus rapidement, mais avec moins de précision, et surtout avec moins de liberté quant au choix de la température, en faisant usage de la *balance de Mohr* (ou de *Westphal*). L'instrument se trouve représenté par la figure 16. La partie de gauche du fléau porte un contre-poids massif, tandis que la partie de droite est une tige graduée (en dixièmes),

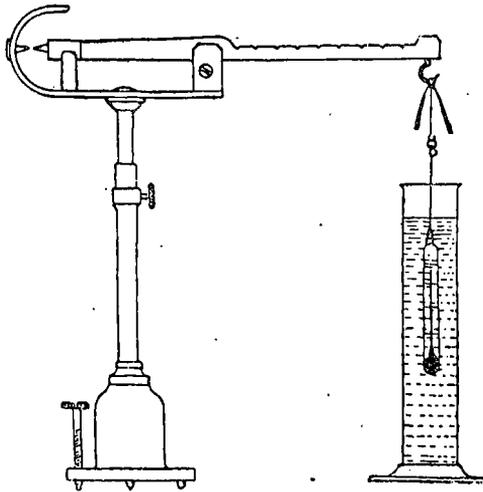


FIG. 16.

terminée par un crochet de suspension. Lorsque ce dernier porte le flotteur-thermomètre, l'appareil se trouve en équilibre. Si nous immergeons le flotteur dans de l'eau distillée, prise à la température de  $15^{\circ}$ , le rétablissement de l'équilibre demande que nous attachions au crochet un poids supplémentaire, égal au poids de l'eau déplacée par le flotteur. Ce poids est l'*unité du système*.

Une série de poids, construits en cavaliers, et destinés à être placés sur les divisions du fléau, valent respectivement

1 , 0,1 et 0,01.

Supposons maintenant que le flotteur soit immergé dans un liquide plus dense que l'eau. Pour rétablir l'équilibre nous devons suspendre au crochet le poids 1 et disposer en différents endroits du fléau des poids supplémentaires. Nous emploierons, par exemple :

le cavalier 1	placé à la division 5	:	valeur	0,5
» 0,1	» » 6	:	»	0,06
» 0,01	» en 3,7	:	»	0,0037

ce qui, avec le poids 1 suspendu au crochet, fait un total de 1,5637.

Le volume du liquide déplacé par le flotteur est le même que dans le cas de l'eau, car il est entendu que l'on opère toujours à la même température (15° C.).

L'eau déplacée pesait 1, tandis que notre liquide actuel pèse 1,5637. La densité cherchée se trouve donc directement exprimée par ce chiffre.

Si nous avions affaire à un liquide plus léger que l'eau, nous ne ferions pas usage du poids 1 suspendu au crochet. Le reste de l'opération ne subirait aucun changement.

#### LE VOLUME MOLÉCULAIRE.

Le volume d'une molécule d'eau (à 4° C.) est de 18 centimètres cubes. Le volume d'une moléculegramme d'une substance de poids moléculaire  $M$  serait de  $M$  centimètres cubes, si cette substance avait la même densité que l'eau. Mais la densité étant  $d$ , le volume moléculaire devient  $\frac{M}{d}$ .

Le volume moléculaire d'un corps est donc proportionnel au poids moléculaire et en raison inverse de la densité.

*Régularités observées.* — A. *Le système de H. Kopp* (1).

Pour déceler les régularités que peuvent présenter les volumes moléculaires, *Kopp* sentit la nécessité de prendre les

(1) KOPP, *Ann.* **96**, 100, etc.

différents liquides à des températures correspondantes. A cet effet, il détermina la densité de chaque substance à plusieurs températures différentes, connut ainsi le coefficient de dilatation cubique et *calcula la densité pour le point d'ébullition* (1).—

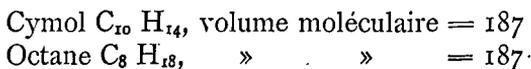
De la comparaison des  $\frac{M}{d}$  obtenus pour un grand nombre de liquides organiques, il conclut : 1° que des substances isomères ont le même volume moléculaire et 2° qu'une même différence de composition donne lieu à une même différence de volume moléculaire. D'où il résulte que le volume d'une molécule se compose *additivement* des volumes des atomes qu'elle renferme.

Pour reconnaître la valeur des *volumes atomiques*, H. Kopp commença par constater que dans les séries homologues l'adventon d'un groupement  $\text{CH}_2$  augmente le volume moléculaire de 22 unités.

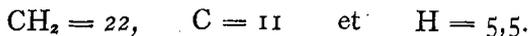
*Exemple :*

L'acide formique	a le volume moléculaire	42	}	Différence 22
» acétique	»	64		
» propionique	»	86		
» butyrique	»	108		

Il trouva en outre que la substitution de deux atomes d'hydrogène à un atome de carbone ne change pas le volume moléculaire :



Et de ces deux constatations expérimentales il déduisit



(1) En prenant cette précaution, Kopp se montra en quelque sorte le précurseur de la *théorie des états correspondants*. Rappelons-nous, en effet, que la température d'ébullition d'une substance est généralement assez voisine du quotient  $\frac{\text{température critique}}{1,55}$ .

Du volume moléculaire d'une substance telle que  $C_4H_9Cl$  il suffisait ensuite de soustraire le volume des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène pour trouver le volume atomique du chlore. Et le même procédé empirique a permis de déterminer une série de volumes atomiques (Br, I, O, S, N, etc.), et de confirmer d'une manière générale *le caractère additif* du volume moléculaire. *Kopp* reconnut toutefois la nécessité de tenir compte de certaines *influences constitutives* : l'oxygène du groupement OH (l'oxygène extra-radical) a le volume 7,8 tandis que pour l'oxygène doublement lié à du carbone (oxygène intraradical) il faut tenir compte de la valeur plus grande 12,2. Pour le soufre et l'azote il existe des variations du même genre.

Parmi les déductions les plus intéressantes du système, il convient de citer les suivantes : 1° pour les substances non saturées le volume moléculaire calculé ne devient égal au chiffre expérimental  $\frac{M}{d}$  qu'après l'addition de 4,4 unités pour chaque double soudure ; 2° les hexahydrures du benzol et de ses homologues ont un volume moléculaire moindre que les oléfines isomères  $C_nH_{2n}$  de la série grasse. La formation de l'anneau aromatique semble donc accompagnée d'une contraction de la molécule.

Les données expérimentales s'étant accumulées grâce aux travaux de *Kopp*, *Lossen*, *R. Schiff*, *Schroeder* et autres, on a dû reconnaître que le système dont nous venons d'indiquer les bases n'est pas susceptible d'une application bien générale. Les *influences constitutives* ont une importance trop grande, et le volume atomique des éléments est trop sujet à varier.

### B. Le système de Traube (\*).

Pour corriger le système précédent, J. Traube partit des considérations suivantes :

---

(\*) J. TRAUBE, nombreuses publications depuis 1892, surtout dans les *Berichte. Ueber den Raum der Atome*, Collection Ahrens, 1899.

1° Un grand nombre de substances semblent former à l'état liquide des particules polymérisées  $n$  fois plus grandes que la molécule gazeuse. La formation de ces agrégats moléculaires étant très probablement accompagnée d'une contraction, il paraît évident *a priori* que des régularités, déduites de la densité de pareilles substances, ne sauraient se retrouver dans l'étude de substances non associantes, constituées par des molécules simples même à l'état liquide (1).

Par des recherches capillarimétriques, dont nous donnerons une idée à la fin de ce chapitre, *Ramsay* et *Shields* ont démontré que la tendance à l'association revient surtout aux molécules hydroxylées de poids peu considérable. Pour la plupart des liquides organiques non hydroxylés (hydrocarbures, éthers, etc.) la molécule liquide est simple, surtout si l'on met hors cadre les termes inférieurs des séries homologues.

2° A l'état gazeux l'espace effectivement occupé par une molécule ( $b$  de l'équation *Van der Waals*) est négligeable à côté du volume moléculaire global. Ce dernier est de nature collective et conforme à l'hypothèse d'Avogadro. — Or on peut se demander si à l'état liquide il ne reste rien du covolume gazeux ( $v-b$  de *Van der Waals*), et si le volume moléculaire d'un corps liquide n'aurait pas pour expression :  $V_m =$  la somme des volumes atomiques + un covolume ?

D'après J. Traube, la réponse à cette question serait nettement affirmative, et le covolume (liquide) vaudrait à la température de 15° approximativement 25,9 unités. Les volumes atomiques, de leur côté, prendraient les valeurs inscrites dans le tableau suivant.

*Valeurs fondamentales*, déduites de l'étude d'un grand nombre de substances non associantes (hydrocarbures, éthers, etc.) :

---

(1) Idée déjà émise par M. DE HEEN en 1878 (Académie de Belgique.)

CH <sub>2</sub> . . . . .	16,1		(à la température de 15°)	
C . . . . .	9,9			
H . . . . .	3,1			
O (intraradical) . . . . .	5,5			: Oxygène doublement lié à du carbone, soit à un C, soit à deux C différents.
O (extraradical) . . . . .	2,3			: Cette valeur descend à 0,4 lorsque OH est fixé sur un carbone portant déjà de l'oxygène doublement lié, ou lorsque le carbone voisin porte déjà de l'hydroxyle.

*Valeurs secondaires*, tirées de l'étude d'une série de substances organiques à fonctions diverses (corps halogénés, nitriles, anhydrides, sulfures, amines, etc.).

S (sulfhydryle) . . . . .	15,5	N (amines primaires) . . . . .	15
S (uni à de l'oxygène) . . . . .	10 à 11,5	N (pentavalent) . . . . .	10,7
Cl, CN . . . . .	13,2	N (nitro) . . . . .	8,5 à 10,7
Br . . . . .	17,7	P (trivalent) . . . . .	17
I . . . . .	21,4	P (pentavalent) . . . . .	28,5

Pour tenir compte des formations annulaires, ainsi que des doubles et triples soudures, il faut faire intervenir des *décréments* :

Pour un anneau de six atomes de carbone . . . . .	— 8,1
Pour une double soudure . . . . .	— 1,7
Pour une triple soudure . . . . .	— 3,4
Pour un anneau phénylique . . . . .	— 13,2

Tous ces chiffres se rapportent à la température de 15 degrés centigrades.

Pour contrôler le bien-fondé du système on peut déterminer vers 15° le volume moléculaire *experimental* d'une substance, c'est-à-dire le quotient  $\frac{M}{d}$ , et calculer le volume *théorique* en faisant la somme des volumes atomiques et d'un covolume, et en tenant compte éventuellement des décrets voulus. Dans la plupart des cas on trouvera deux résultats approximative-

ment concordants, pourvu que soient remplies les conditions suivantes :

1° Le poids moléculaire admis doit être exact ; car toute erreur commise dans l'évaluation de  $M$  nous amènerait forcément à baser le calcul théorique sur un covolume erroné (1).

2° La substance doit avoir le même poids moléculaire à l'état liquide et à l'état gazeux, et ne pas appartenir à la catégorie des corps associants.

*Détermination du degré d'association.* Lorsqu'on connaît le poids moléculaire (gazeux) d'une substance, la détermination expérimentale du covolume apparent  $\frac{M}{d} - \Sigma \text{ vol. atom.}$  peut servir à nous donner une idée du degré d'association de la substance prise à l'état liquide.

En effet, si à 15° le covolume n'est que la moitié ou le tiers de 25,9, la substance liquide se compose de particules plurimoléculaires et le degré d'association  $x$  est égal à 2 ou 3. — Si le covolume est intermédiaire entre 25,9 et 12,95, on évalue  $x$  par interpolation d'après la formule

$$x = 1 + \frac{25,9 - \text{covolume apparent}}{12,95}$$

Voici quelques valeurs  $x$  déterminées d'après cette méthode : pour l'eau 3,06, pour le glycol 1,88, pour la glycérine 1,82, pour l'acide formique 1,80, pour l'acide acétique 1,56, pour l'alcool éthylique 1,67. L'acétone, l'acétonitrile et la benzaldéhyde sont également associants. Les hydrocarbures et les éthers le sont généralement très peu.

*Remarques.* — 1° De l'aveu même de *Traube* le covolume, pour une température donnée, ne serait pas absolument con-

(1) Puisque la vérification de l'équation

$$\frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + 25,9$$

dépend de l'exactitude du poids moléculaire admis, le système de *Traube* nous fournit un contrôle de ce poids moléculaire.

stant, et le volume d'un atome serait plus ou moins sujet à se modifier suivant les liaisons que cet atome contracte dans la molécule dont il fait partie. — Les volumes indiqués plus haut ne seraient donc pas à envisager comme des constantes mais plutôt comme des moyennes. — Je ne puis m'empêcher de penser que ce manque de fixité nuit beaucoup à l'utilité pratique du système.

2° D'après un travail d'Eötvös, complété par Ramsay et Shields (1), il existe une relation entre le pouvoir associant des liquides et leur constante capillaire  $\alpha$ . — Pour un liquide donné  $\alpha = \frac{1}{2} ghr (d - \delta)$ ,  $g$  désignant l'intensité de la pesanteur,  $h$  mesurant l'ascension du liquide dans un tube capillaire de rayon  $r$ , et les densités  $d$  et  $\delta$  se rapportant respectivement au liquide et à sa vapeur (à la température de l'expérience). — Pour tout liquide non associant on a la relation :

$$\alpha V^{\frac{2}{3}} = c (\tau - 5)$$

dans laquelle  $V$  désigne le volume moléculaire,  $c$  une constante qui vaut approximativement 2,12, et  $\tau$  la distance en degrés qui existe entre la température critique du liquide examiné et la température à laquelle on mesure  $\alpha$  et  $d$ .

Le premier membre de l'équation représente une grandeur proportionnelle à la tension qui règnerait à la surface d'une moléculegramme du liquide, prise sous la forme d'une sphère. En effet, la constante capillaire  $\alpha$  se rapporte à l'unité de surface, et cette caractéristique se trouve multipliée par  $V^{\frac{2}{3}}$  c'est-à-dire par une grandeur qui est en un rapport très simple avec la surface de la sphère en question. — Quant au deuxième terme de l'équation, il exprime que la somme de tension superficielle est d'autant plus grande que la température des.

(1) Eötvös, *Wied. Ann.* **27**, 452.

RAMSAY et SHIELDS, *Z.* **12**, 433, etc.

DUTOIT et FRIDERICH, *C. R.* **130**, 327.

déterminations est plus éloignée de la température critique du liquide étudié.

*Ramsay et Shields* ont trouvé que pour certains liquides la valeur de  $c$  devient anormalement *petite* et variable d'après la température. Dans cette catégorie se rangent : les alcools, les acides, *l'eau*, l'acétone, le propionitrile, le nitroéthane. Pour que l'on pût attribuer à ces liquides une constante  $c$  voisine de  $2,12$  il faudrait pouvoir leur reconnaître un poids moléculaire anormalement grand (c'est-à-dire un certain pouvoir d'association).

#### LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES. — LA RÉFRACTION DE LA LUMIÈRE.

La vitesse de transmission de la lumière dépend de la nature, notamment de la densité des milieux traversés.

Lorsqu'un rayon lumineux passe par réfraction simple d'un milieu dans un autre, il obéit à la *loi de Snellius* : le rayon incident, le rayon réfracté et la normale au point d'incidence sont dans un même plan ; et en outre il y a un rapport constant et caractéristique entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction.

La théorie des ondulations ajoute que ce rapport constant est égal au rapport des vitesses de transmission de l'onde lumineuse dans les milieux considérés. Nous écrirons donc

$$n \text{ (l'indice de réfraction)} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v_1}$$

Si nous considérons trois milieux tels que l'air, un liquide et un verre, et si, par détermination expérimentale, nous connaissons

$$\text{l'indice air/verre} = N = \frac{v}{v_2}$$

$$\text{et l'indice liquide/verre} = n_1 = \frac{v_1}{v_2}$$

nous aurons par là même

$$\text{l'indice air/liquide} = n = \frac{v}{v_1} = \frac{Nv_2}{n_1 v_2} = \frac{N}{n_1}$$

Le cadre restreint de cet ouvrage ne nous permet pas de décrire tous les appareils qui peuvent servir à la détermination des indices de réfraction. Nous nous bornerons donc à donner la théorie d'un appareil type, et, comme tel, je choisis le RÉFRACTOMÈTRE DE PULFRICH.

Cet appareil est relativement simple. Perfectionné par *Brühl*, et muni d'un thermostat, il est utilisable entre de larges limites de température.

La substance, liquide ou fondue, se trouve dans un petit récipient à parois transparentes, aménagé au-dessus d'un prisme en verre. On connaît l'indice de réfraction de ce verre (le plus souvent 1,61) et l'on sait, en outre, que le prisme est à un angle droit.

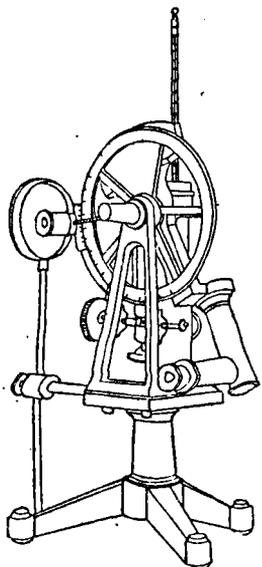


FIG. 17.

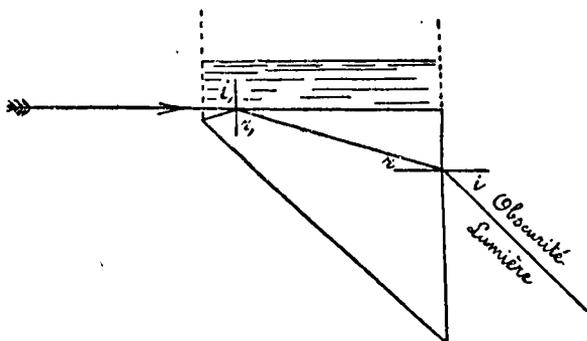


FIG. 18.

Des rayons lumineux qui ont une direction sensiblement parallèle à la surface de séparation du liquide et du verre peuvent encore entrer dans le prisme (lois de la réflexion totale). Leur angle d'incidence  $i_1$  est de  $90^\circ$ , et ils sortent du prisme en faisant avec leur direction primitive un angle  $i$ , que l'instrument permet de mesurer.

Cela étant dit, voyons comment nous pourrions calculer la valeur de  $n$ , c'est-à-dire l'indice de réfraction pour les milieux air/liquide.

Nous connaissons la valeur de l'indice  $N$  pour les milieux air/verre.

$$N (= 1,61) = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Après avoir fait la mesure de l'angle  $i$ , nous pouvons calculer l'indice  $n_1$  pour les milieux liquide/verre, de la manière suivante :

$$n_1 = \frac{\sin i_1}{\sin r_1} = \frac{1}{\sin r_1}$$

$$\sin r_1 = \cos r = \sqrt{1 - \sin^2 r} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{N^2}} = \frac{\sqrt{N^2 - \sin^2 i}}{N}$$

$$n_1 = \frac{N}{\sqrt{N^2 - \sin^2 i}}$$

Si nous nous rappelons maintenant que  $n = \frac{N}{n_1}$ , nous trouvons l'indice (air/liquide)  $= n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$ . Il existe des tables qui, pour chaque valeur de  $i$ , donnent directement la valeur correspondante de  $n$ .

La méthode décrite donne, comme on le voit, l'indice air/liquide.

Pour avoir l'indice absolu vide/liquide, il suffit de multiplier  $n$  par 1,00029. Généralement on s'abstient de faire cette correction.

#### LE POUVOIR RÉFRINGENT DES LIQUIDES.

Chacun sait que les rayons de couleur différente sont inégalement réfractés, et que la lumière blanche subit la dispersion. Il faudra donc étudier l'indice de réfraction d'un liquide au

moyen d'une lumière monochromatique. On opère le plus souvent avec la lumière jaune de sodium (raie D du spectre solaire) ou avec la lumière rouge de l'hydrogène (C du spectre solaire).

Pour un même liquide, l'indice de réfraction varie avec la température, avec la pression et en général avec toutes les conditions qui ont une influence sur la densité du liquide ou de l'air. On a cherché à exprimer le pouvoir réfringent par une formule indépendante de ces variations.

Newton a développé théoriquement la formule  $\frac{n^2 - 1}{d}$ .

La division par  $d$  a pour but de ramener les pouvoirs réfringents à ce qu'ils seraient si tous les liquides avaient la même densité que l'eau. — Gladstone et Dale ont démontré que la formule précédente est inadmissible, et que l'expression  $\frac{n - 1}{d}$  donne pour le pouvoir réfringent d'un liquide une valeur beaucoup plus constante, suffisamment indépendante de la température (1). Elle convient mieux qu'aucune autre à l'étude des solutions. Dans l'équation

$$100 \frac{n - 1}{d} = p \frac{n_1 - 1}{d_1} + (100 - p) \frac{n_2 - 1}{d_2}$$

$n$  et  $d$ ,  $n_1$  et  $d_1$ ,  $n_2$  et  $d_2$  se rapportent respectivement à la solution, à la substance dissoute et au dissolvant. Étant connue la teneur  $p$  en matière dissoute, il suffit de déterminer expérimentalement  $n$ ,  $d$ ,  $n_1$  et  $d_1$ , pour pouvoir calculer avec plus ou moins d'approximation le pouvoir réfringent du corps dissous (Landolt (2), Willner, Schütt).

Plus récemment, L. Lorenz (3) et H. Lorentz (4) ont proposé la formule  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ , laquelle jouit actuellement d'une vogue universelle. Elle donne pour un même liquide des

(1) GLADSTONE et DALE, *Transact.* 1858, et 1863.

(2) LANDOLT, *Pogg. Ann.* 123 (1864).

(3) LORENZ, *Wied. Ann.* 11, 70 (1880).

(4) LORENTZ, *Wied. Ann.* 9, 641 (1880).

valeurs très constantes et paraît même applicable aux substances vaporisées, ainsi que cela résulte d'expériences faites sur l'éther, l'alcool; le chloroforme et l'eau.

LE POUVOIR RÉFRINGENT MOLÉCULAIRE. — En multipliant le pouvoir réfringent d'une substance par son poids moléculaire, on obtient le pouvoir réfringent moléculaire. D'après la formule en  $n^2$ , nous aurons

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

*Le pouvoir réfringent moléculaire d'une combinaison se compose additivement des pouvoirs réfringents des différents atomes réunis dans la molécule ; et il n'est point difficile de connaître, par des déductions empiriques, le pouvoir réfringent atomique des principaux éléments qui entrent dans la composition des substances organiques. Voici comment Brühl a résolu le problème (formule en  $n^2$ , lumière rouge de l'hydrogène) (1).*

Il a établi tout d'abord que, pour toutes les séries homologues des corps gras, une différence de  $\text{CH}_2$  dans la composition de deux substances correspond à une différence de 4,57 dans les pouvoirs réfringents moléculaires. De là une première donnée :  $\text{CH}_2 = 4,57$ .

Du *p. r. m.* d'une aldéhyde ou d'une cétone ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ) retranchant  $n$  fois la valeur de  $\text{CH}_2$  on trouve pour l'oxygène intraradical ( $\text{O}''$ ) la constante 2,328. — Du *p. r. m.* d'un alcool  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  retranchant le *p. r. m.* trouvé pour l'hydrocarbure correspondant  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  on obtient  $\text{O}' = 1,506$  ; et la même constante se laisse déduire de la comparaison d'un acide avec l'aldéhyde correspondante. — Le *p. r. m.* expérimental de l'hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) diminué de 6 fois la valeur de  $\text{CH}_2$  donne le double de la constante de l'hydrogène :  $\text{H}_2 = 2,205$ . Cette même valeur se laisse calculer lorsque du

(1) W. BRÜHL, *Z.*, **7**, 140 (1891) ; *Ber.*, **19**, 2746 ; **24**, 1815 ; **31**, 1350 ; etc. etc.

*p. r. m.* de l'alcool  $C_2H_6O$  on retranche 1,506 pour l'oxygène et 9,14 pour  $2CH_2$ .

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} CH_2 &= 4,570 \\ H_2 &= 2,205, \quad H = 1,103, \end{aligned}$$

d'où

$$C = 2,365.$$

Il suffit ensuite d'étudier quelques substances chlorées, bromées, etc., pour trouver toutes les valeurs réunies dans la troisième colonne du tableau suivant (*Brühl*).

Les chiffres de la deuxième colonne résultent de l'application des mêmes procédés empiriques, mais se rapportent à la lumière jaune du sodium (*Conrady*).

	Lumière jaune du Sodium (Conrady)	Lumière rouge, $\alpha$ de l'hydrogène (Brühl)	
C	2,500	2,365	
H	1,051	1,103	
O'	1,521	1,506	Oxygène d'hydroxyle.
O''	2,287	2,328	Oxygène intraradical.
O	1,683	1,655	Oxygène d'éther simple.
Cl	5,998	6,014	
Br	8,927	8,863	
I	14,120	13,808	
==	1,707	1,836	Double soudure entre 2 atomes de carbone.
≡		2,220	Triple. . . . .

Le pouvoir réfringent de l'azote est assez sujet à varier. Il va crescendo dans la série suivante : amines grasses (primaires, secondaires, tertiaires), amines aromatiques primaires,

acide cyanhydrique et nitriles, oximes, amines aromatiques tertiaires. Les valeurs extrêmes sont 2,311 et 4,105 pour la lumière rouge de l'hydrogène, et 2,446 et 4,363 pour la lumière jaune du sodium <sup>(1)</sup>.

Les constantes atomiques, déduites de l'étude d'un certain nombre de combinaisons, peuvent servir à calculer le pouvoir réfringent moléculaire d'autres substances. En général, le chiffre théorique ainsi obtenu se laisse confirmer par l'expérience. *Landolt* et *Brühl* ont surtout contribué à développer nos connaissances dans cette direction.

La détermination du pouvoir réfringent moléculaire d'une substance a plus d'une fois permis de fixer sa constitution chimique. C'est ainsi que le pouvoir réfringent du benzol annonce la présence de trois doubles soudures, et confirme la formule de *Kekulé*. Le géraniol a pour formule  $C_{10}H_{18}O$ , et présente les caractères d'un alcool primaire. On a trouvé  $n = 1,4745$ , d'où le pouvoir réfringent moléculaire 48,71. Faisant la somme des pouvoirs réfringents atomiques (pour lumière jaune), nous trouvons :

$$\begin{array}{r} 2,500 \times 10 = 25,000 \\ 1,051 \times 18 = 18,918 \\ 1,521 \qquad \qquad \underline{1,521} \\ 45,439 \end{array}$$

Il faut ajouter deux fois la valeur d'une double soudure ( $1,707 \times 2$ ) pour arriver au total 48,85, très voisin du chiffre expérimental. Le géraniol paraît donc renfermer deux doubles soudures : or, un alcool  $C_{10}H_{18}O$ , à deux doubles soudures, ne saurait renfermer un groupement annulaire et doit appartenir à la série grasse. Cette conclusion se trouve d'ailleurs confirmée par les propriétés chimiques de la substance.

#### Remarques :

1° La signification du facteur  $(n - 1)$  de la formule de *Gladstone* et *Dale* est aisée à comprendre, et se trouve déjà

<sup>(1)</sup> Voir les publications de BRÜHL dans les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, notamment celle de 1898 (p. 1367).

interprétée dans mon cours autographié de 1894. Rappelons-nous que

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v_1},$$

en désignant par  $v$  et  $v_1$  les vitesses de transmission de l'onde lumineuse dans l'air et dans un liquide étudié. Par conséquent

$$n - 1 = \frac{v - v_1}{v_1}.$$

2° Si nous en croyons la théorie des diélectriques de *Claudius* et *Mosotti* et la théorie électromagnétique de la lumière (*Maxwell*), nous trouvons que le facteur  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  exprime *quelle est, de l'unité de volume d'une substance, la fraction réellement occupée par de la matière*. Le pouvoir réfringent moléculaire

$$\frac{M}{d} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ne serait donc en réalité que le volume moléculaire corrigé : le volume matériellement occupé par les *noyaux atomiques* (*Exner, Berichte 18 R. 355, Brühl, Berichte 19, 2755.*) Ce volume est généralement 3,5 à 4 fois plus petit que la somme des volumes atomiques calculée d'après le système de *Traube*.

3° Pour l'étude des *pouvoirs dispersifs* (moléculaires et atomiques), je renvoie le lecteur aux publications de *W. Brühl* dans les *Berichte d. D. ch. G.* et dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie* (depuis 1887).

4° Concernant les hydrocarbures cycliques, voir *Chilesoti, Pellini et Loi, Centralblatt 1900, I, 797; 1901, I, 1029; 1902, II, 1477.*

#### LE POUVOIR ROTATOIRE.

La détermination du pouvoir rotatoire d'une substance se fait à l'aide d'instruments dont le fonctionnement est basé sur

les propriétés de la lumière polarisée (1). Le plus simple de ces appareils se compose de deux *nicols* (polariseur et analyseur) disposés sur un même axe, l'un à la suite de l'autre.

Supposons que les nicols soient croisés, et que nous envoyions suivant l'axe commun du polariscope un faisceau de *rayons lumineux parallèles*. Le lecteur sait que dans ces conditions la lumière, déjà affaiblie par le polariseur, se trouve complètement éteinte par l'analyseur, et que le champ de vue de l'appareil est obscur.

Si maintenant nous interposons entre les nicols croisés une substance solide monoréfringente, par exemple une lame transparente taillée dans un bloc de verre ou dans un cristal cubique (2), l'extinction des rayons se fait comme auparavant.

L'obscurité n'est même pas diminuée par l'interposition d'une substance cristallisée appartenant au système quadratique ou au système hexagonal, pourvu que nous présentions cette substance sous la forme d'une lame taillée perpendiculairement à son axe optique, et disposée de telle manière qu'il y ait parallélisme entre cet axe et la direction des rayons transmis par le polariseur (3).

Si toutefois nous faisons l'expérience en nous servant d'une lame de *quartz* (et si, pour éviter la dispersion rotatoire, nous opérons en lumière monochromatique), voici ce que nous observerions. Malgré l'entrecroisement des nicols le champ de vue serait plus ou moins éclairé, d'après l'épaisseur de la lame ; et pour rétablir l'obscurité primitive nous devrions tourner l'analyseur d'un certain nombre de degrés, à droite ou à gauche d'après la variété (tétartoédrique) du quartz employé.

Le quartz fait donc subir une rotation au plan de vibration des rayons polarisés sortis du premier nicol.

---

(1) On ne saurait comprendre la théorie d'un polarimètre sans avoir étudié au préalable toute l'optique, et spécialement les phénomènes de réflexion, de réfraction, d'interférence et de polarisation.

(2) Il s'agit, bien entendu, d'une lame à faces parallèles.

(3) Suivant une direction parallèle à leur axe optique les cristaux en question (Spath d'Islande, etc.) se comportent comme le ferait une substance monoréfringente. — N'oublions pas toutefois que les rayons émis par le polariseur sont supposés *parallèles*. En lumière convergente nous observerions le phénomène bien connu des anneaux colorés.

Un pouvoir rotatoire analogue à celui du quartz appartient à quelques autres espèces cristallines, telles que le chlorate de sodium, le cinabre, etc. Mais on le retrouve surtout chez de nombreuses substances que l'on peut étudier à l'état liquide ou en solution, et qui rentrent fréquemment dans la catégorie des produits naturels : acides végétaux, hydrates de carbone, glucosides, terpènes et camphres, alcaloïdes, albuminoïdes.

Pour étudier ces substances (ou leurs solutions) au point de vue de l'*activité optique*, on pourrait les renfermer dans un cylindre à parois terminales transparentes, et interposer le système entre nicols croisés. Pour rétablir l'obscurité primitive, il faudrait tourner l'analyseur d'un certain nombre de degrés. Mais on juge mal de l'obscurité maxima, et l'appareil ne donnerait pas des chiffres suffisamment exacts. Il manquerait absolument de précision.

Aussi a-t-on construit des *polarimètres* plus perfectionnés. Les instruments diffèrent par les accessoires destinés à rendre l'observation précise.

Comme type je choisis le *polarimètre à pénombre de Wittich*, appareil qui permet l'emploi de n'importe quelle lumière monochromatique, et qui comprend essentiellement les parties suivantes :

1° Un *polariseur* composé de deux nicols  $N_1$  et  $N_2$ , dont le premier couvre tout le champ de vue limité par le diaphragme D, tandis que l'autre ne couvre que la moitié de ce champ. Le grand nicol  $N_1$ , présente en outre cette particularité qu'il est solidaire d'une petite manivelle à l'aide de laquelle on peut le faire tourner d'un certain nombre de degrés (de  $0^\circ$  à  $20^\circ$ ) autour de l'axe de l'appareil (1).

2° Un récipient tubulaire  $T_1$ , obturé de part et d'autre par des glaces.

3° Un nicol analyseur  $N_3$ , couvrant tout le champ de vue, et *fixé* au centre d'un cercle gradué dont il partage les mouve-

(1) Dans le *polarimètre Laurent* le nicol  $N_2$  est remplacé par une lame de quartz ou de mica, taillée parallèlement à l'axe optique du cristal, et d'une épaisseur telle qu'elle provoque (pour lumière jaune) une différence de marche d'une demi-longueur d'onde entre les deux rayons qu'elle donne par double réfraction. Cette lame couvre la moitié du champ de vue.

ments de rotation. Tout déplacement de ce cercle peut-être mesuré à l'aide de deux verniers, disposés diamétralement en face l'un de l'autre.

4° Une petite lunette astronomique, à mettre au point sur l'ouverture du diaphragme D.

Comme lumière monochromatique on emploie le plus souvent la lumière jaune du sodium, produite par un bec de Bunsen dans la flamme duquel on vaporise du chlorure de sodium très pur. Pour écarter certaines radiations hétérochromes on interpose entre la flamme et le polariseur une solution concentrée de bichromate alcalin ( $T_2$  dans la figure 19).

Quant au fonctionnement de l'appareil, il repose sur cette circonstance que le plan de vibration de la lumière polarisée est déterminé pour l'une moitié du champ de vue par le nicol  $N_1$  et pour l'autre par le nicol  $N_2$ , et que ces deux nicols ne sont point parallèles mais forment entre eux un petit angle  $\epsilon$ , réglable par l'opérateur <sup>(1)</sup>.

Dans les figures 20, 21 et 22 les plans de

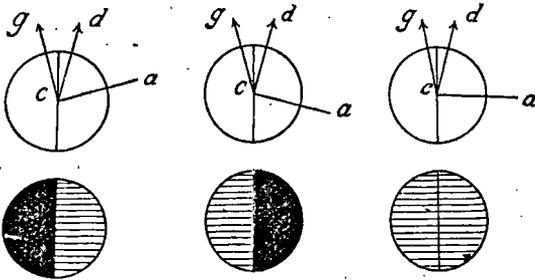


Fig. 20      Fig. 21      Fig. 22

vibration des rayons transmis par les deux nicols polariseurs sont indiqués par les flèches  $cg$  et  $cd$ , flèches qui forment entre elles

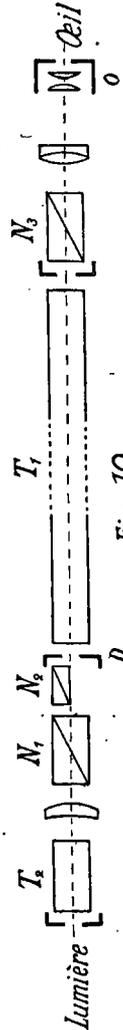


Fig. 19

(1) Grâce à la mobilité du nicol  $N_1$ .

l'angle  $\epsilon$ . — Si nous désignons d'autre part par  $ca$  le plan de vibration de la lumière transmissible par l'analyseur  $N_3$ , nous comprenons aisément la théorie que voici. Lorsque la position de l'analyseur est telle que les directions  $ca$  et  $cg$  comprennent un angle de  $90^\circ$ , la moitié gauche du champ de vue est complètement obscurcie tandis que la moitié droite laisse passer un peu de lumière : figure 20. Lorsque les directions  $ca$  et  $cd$  sont perpendiculaires entre elles, c'est la moitié droite du champ qui se trouve obscurcie tandis que la moitié gauche devient plus ou moins éclairée : figure 21. Pour que tout le champ soit noyé dans une égale pénombre il faut que l'analyseur  $N_3$  occupe une position intermédiaire entre les deux précédentes, ainsi que le montre la figure 22 (1).

Pour mesurer une action rotatoire on commence par noter l'angle que marquent les verniers sur le cercle gradué lorsque l'égalité de pénombre se trouve établie (2). On interpose ensuite entre le polariseur et l'analyseur un tube T rempli du liquide à étudier, et, si la substance est active, on observe que les deux moitiés du champ de vue sont alors inégalement éclairées. Le changement provient de ce que les plans de vibration  $cg$  et  $cd$  ont été déplacés tous les deux, et dans le même sens, d'un certain angle  $\alpha$ ; et le rétablissement du *statu quo ante* demande naturellement que le plan de vibration  $ca$  soit également tourné, vers la droite ou vers la gauche (3), du

(1) La pénombre est d'autant plus sombre que l'angle  $\epsilon$  est plus petit, et cette circonstance est favorable à la précision des observations. — Un éclairage plus fort (un angle  $\epsilon$  relativement grand) peut devenir nécessaire lorsqu'on étudie une substance qui ne laisse que difficilement passer la lumière.

Pour qu'il y ait égalité de pénombre (*fig. 22*) il ne faut pas que la ligne  $ca$  forme exactement un angle de  $90^\circ$  avec la bissectrice de l'angle  $\epsilon$ ; car pour l'une des moitiés du champ de vue la superposition des nicols  $N_1$  et  $N_2$  contribue en une certaine mesure à l'extinction de la lumière.

(2) Pour un instrument bien réglé cet angle est généralement petit.

(3) Une substance est dextrogyre lorsque le rétablissement de l'égalité de pénombre demande que le cercle gradué (vu de face) soit tourné dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre. — Pour éviter toute erreur au sujet du *sens* de la rotation, l'opérateur doit observer les liquides purs sous des épaisseurs variées et les solutions à des concentrations variées.

même angle  $\alpha$ . On opère cette rotation, de manière à rétablir l'uniformité de la pénombre, et à l'aide des verniers on détermine l'angle  $\alpha$ , c'est-à-dire la différence angulaire entre la position primitive et la position finale du cercle gradué.

L'*angle de rotation* est proportionnel à l'épaisseur de la couche de substance active traversée par les rayons lumineux.

La valeur  $\frac{\alpha}{l}$ ,  $\alpha$  étant l'angle de rotation mesuré, et  $l$  la longueur de couche *en décimètres*, est constante pour une substance déterminée, pourvu que l'on opère toujours à la même *température* et avec la même *lumière*.

Pour rendre comparables les effets produits par des substances différentes, on divise la déviation  $\frac{\alpha}{l}$  par la densité.

L'expression  $\frac{\alpha}{ld}$  est LE POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE et se trouve représentée en abréviation par  $[\alpha]$  lorsque la détermination a été faite au moyen de la lumière jaune du sodium.

Pour les substances dissoutes dans un milieu inactif, le *pouvoir rotatoire* est  $\frac{100 \alpha}{pld}$ ,  $d$  étant la densité de la solution, et  $p$  le pour-cent de la substance dissoute.

De quelque façon que le pouvoir rotatoire vienne à être déterminé, il est toujours plus ou moins influencé par la *température*. En outre, lorsqu'il s'agit de solutions, il peut varier suivant la *nature du dissolvant*, suivant la *concentration* <sup>(1)</sup>, et même suivant le *temps* écoulé depuis la dissolution de la

(1) En étudiant une même *substance dissoute* à plusieurs concentrations différentes on arrive aisément à rendre par un tableau graphique, ou même par une formule, la variabilité du pouvoir rotatoire d'après la concentration. L'expression générale de ce pouvoir est fréquemment

$$[\alpha] = A + B(100 - p) \text{ ou } [\alpha] = A + B(100 - p) + C(100 - p)^2,$$

les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$  pouvant être positives ou négatives, et  $p$  gardant la signification qu'elle a dans le texte.

Pour  $p = 0$ , c'est-à-dire pour une solution de concentration nulle (pour le dissolvant inactif pris à l'état de pureté), les équations  $\frac{100 \alpha}{pld} = A$

substance active (1). Aussi les indications de  $[\alpha]$  doivent-elles être complétées par le compte rendu de toutes les circonstances qui viennent d'être énumérées.

Quant au *pouvoir rotatoire moléculaire*, on désigne sous ce nom l'expression

$$\frac{M [\alpha]}{100}$$

dans laquelle  $[\alpha]$  représente le pouvoir rotatoire et  $M$  le poids moléculaire de la substance étudiée. La division par 100 n'a d'autre but que de diminuer la grandeur des chiffres.

Le produit  $[\alpha] M$  est la même chose que  $\frac{\alpha M}{l d}$  et nous représente par conséquent  $\frac{\alpha}{l}$  multiplié par le *volume* moléculaire de la substance étudiée : il nous dit quel serait l'angle de rotation si l'épaisseur de couche, à traverser par la lumière polarisée, mesurait  $\frac{M}{d}$  décimètres. — *Ph. Guye* pense qu'il serait plus rationnel de considérer une couche active qui aurait une épaisseur proportionnelle au *diamètre moléculaire* de la substance étudiée, et offrirait par conséquent au passage de la lumière un nombre constant de molécules. A cet effet il propose de multiplier  $\frac{\alpha}{l}$  par la racine cubique du volume moléculaire, et de calculer ainsi, pour les substances actives, la *déviaton moléculaire*

$$[\delta] = \frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$$

+  $B(100 - p)$  et  $\frac{100 \alpha}{p l d} = A + B(100 - p) + C(100 - p)^2$  démontrent, comme de juste, la nullité de l'angle  $\alpha$ .

Pour  $p = 100$  les mêmes équations nous disent que la constante  $A$  vaut  $\frac{\alpha}{l d}$ , c'est-à-dire que *cette constante* exprime le pouvoir rotatoire que la substance étudiée manifesterait à la concentration de cent pour cent (ou à l'état de pureté). — Au sujet des solutions d'électrolytes actifs, comparer E. RIMBACH, *Z.* **28**, 251.

(1) *Birotation* (activité extraordinairement forte) de la dextrose et de la lactose fraîchement dissoutes ; *Hémirotation* (activité réduite) de la  $\gamma$ -lactose dans les mêmes conditions. — Il faut 24 heures de repos ou quelques minutes d'ébullition pour rendre les rotations normales et constantes.

*Cause du phénomène.* — *Reusch* a montré <sup>(1)</sup> que l'on peut artificiellement former un système doué d'activité optique en superposant de minces lames de mica (à deux axes), de telle manière que les axes optiques des différentes lames constituent une disposition en spirale.

Une disposition analogue des particules cristallines peut être admise dans le quartz et dans d'autres cristaux optiquement actifs. Mais il serait difficile de faire la même hypothèse en ce qui concerne les substances liquides ou dissoutes. Ici la structure en spirale doit être la propriété des molécules elles-mêmes. C'est ce qui est confirmé par une expérience de *Biot*, démontrant que l'activité optique appartient même à la vapeur des substances douées de pouvoir rotatoire.

#### LA STÉRÉOCHIMIE DU CARBONE.

##### *Le Bel et van 't Hoff* <sup>(2)</sup>.

L'étude chimique des substances optiquement actives a démontré que dans toutes il existe au moins un *carbone asymétrique*, c'est-à-dire un carbone dont les valences sont saturées par quatre éléments ou radicaux différents. — C'est donc par les particularités du carbone asymétrique qu'il faudra tâcher d'expliquer les isoméries optiques présentées par certaines substances.

Or, si nous admettons, avec *Le Bel et van 't Hoff*, que les valences d'un atome de carbone sont dirigées vers les angles solides d'un tétraèdre, nous n'avons pas de peine à comprendre qu'une formule du type  $C_{1,2,3,4}$  <sup>(3)</sup> doit correspondre à deux structures différentes.

<sup>(1)</sup> REUSCH, *Pogg. Ann.* **138** (1869).

<sup>(2)</sup> LE BEL, *Bull.* **1874**, p. 337.

VAN 'T HOFF, *Voorstel tot uitbreiding der structuurformules in de ruimte*, 1874. — *La Chimie dans l'espace*, 1875, etc.

*Monographies* : MEYERHOFFER, Leipzig-Vienne 1892 ; HANTZSCH, Breslau 1893.

<sup>(3)</sup> Un seul carbone asymétrique, saturé par les atomes ou radicaux 1, 2, 3 et 4.

Dans les figures 23 et 24 le carbone est supposé se trouver au centre de la représentation stéréochimique, l'angle solide 3 est le plus éloigné du spectateur et la face 4-2-1 est directement visible. Or, pour faire autour de cette face le chemin 4  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  1, il faut tourner à *droite* (dans le sens des aiguilles d'une montre) pour la première figure, et à

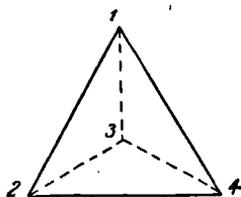


Fig. 23

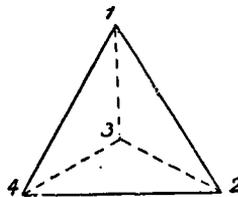


Fig. 24

*gauche* pour la deuxième. — Les deux dessins ne sont donc pas identiques, mais présentent entre eux le même rapport qu'un objet et son image spéculaire (ou qu'une main droite et une main gauche). Et cet *enantiomorphisme* se retrouve dans les propriétés optiques et cristallographiques des substances appartenant au type  $C_{1,2,3,4}$ .

Pour plus de simplicité nous avons dessiné ci-dessus des tétraèdres qui ont l'air d'être réguliers. Mais comme les atomes ou radicaux saturants diffèrent de nature chimique, de poids et de densité, il est bien probable qu'ils sont inégalement distants du carbone central, et que l'ensemble de la structure présente une forme tétraédrique irrégulière. — La simplification des dessins ne modifie d'ailleurs en rien le fond de nos considérations stéréochimiques.

Si nous admettons maintenant, par convention, que les chiffres 4, 3, 2 et 1 représentent l'ordre de grandeur <sup>(1)</sup> des systèmes saturants, nous pouvons essayer de pénétrer un peu

(1) Ou, si l'on préfère, l'ordre de densité ?

plus au fond des choses. Et, à cet effet, nous considérons dans la figure 23 la face 4-2-1.

Le radical 4, plus grand que 2, est probablement aussi plus éloigné du carbone central (sinon par le point d'attache, du moins par le centre de gravité). De même, 2 est plus éloigné que 1. Il résulte de là que la face 4-2-1 est une hélice droite (que l'on descend en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre). Pour représenter matériellement cet état de choses, prenons un triangle de papier, figurant la face en question, et embrochons-le par son centre sur une tige de verre. Le carbone central se trouve sur la tige, derrière le plan de la face triangulaire. Replions le coin 4 vers nous, de manière à l'éloigner du carbone central; plions le coin 1 vers l'arrière, de manière à simuler son rapprochement plus grand du même carbone. Le coin 2, non plié, occupe une position intermédiaire. — Dès lors, un rayon lumineux allant dans la direction de la flèche rencontre une hélice droite;

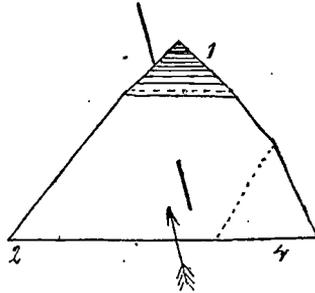


FIG. 25.

et il en est de même pour un rayon venant en sens opposé : la face 4-2-1 constitue une hélice droite dans quelque sens que le rayon lumineux vienne à la traverser (1).

(1) C'est à *Fresnel* que l'on doit l'explication des phénomènes de polarisation rotatoire. Ce savant a démontré qu'ils sont dus à ce que, dans une substance douée d'activité optique, la vitesse de transmission d'une *onde polarisée circulaire* varie d'après le sens du *mouvement gyrotatoire*. Un rayon polarisé (linéairement), qui entre à incidence normale dans une substance active, se dédouble en deux rayons circulaires R et R', l'un droit et l'autre gauche, se propageant chacun avec sa vitesse propre. Au sortir de la substance, ces deux rayons, qui dans l'air auraient la même vitesse, se recombinent en un rayon polarisé linéairement, mais dont le plan vibratoire fait généralement un angle avec celui du rayon incident. La grandeur et le sens de cet angle dépendent de l'avance que l'une des ondes circulaires prend sur l'autre pendant la traversée de la substance active.

Cette interprétation s'applique non seulement au quartz, mais aussi aux substances à carbone asymétrique. Pour ces dernières la disposition hélicoï-

Examinant de la même manière la disposition des quatre faces de nos deux tétraèdres énantiomorphes, nous trouvons ceci (1) :

	<i>Figure 23.</i>	<i>Figure 24.</i>
Face 4-2-1	dextrogyre.	lévogyre.
» 4-3-1	lévogyre.	dextrogyre.
» 3-2-1	lévogyre.	dextrogyre.
» 4-3-2	dextrogyre.	lévogyre.

De part et d'autre nous rencontrons donc deux faces droites et deux faces gauches. Mais les faces qui sont droites dans l'une des deux structures sont gauches dans l'autre, de sorte que l'on comprend fort bien que les substances représentées puissent manifester des activités optiques égales, mais de signe contraire.

Par l'étude des faces il est aisé de démontrer que le carbone asymétrique est *la condition sine qua non* du pouvoir rotatoire. Lorsque, en effet, dans les figures 23 et 24 on remplace le chiffre 4 par 1 (de manière à représenter le type  $C_{3,2,1,1}$ ) on remarque immédiatement que les deux structures deviennent identiques et ne font prévoir aucune activité optique. Chacune d'elles présente alors :

une face 2-1-1	} simples plans inclinés !
» » 3-1-1	
» » 3-2-1 droite	} rotations égales et de signe contraire.
et » » 3-2-1 gauche	

Passant maintenant à l'étude d'une substance à *deux carbones asymétriques*, nous supposons que, grâce à la variété des éléments et radicaux saturants, l'action rotatoire de l'un

---

dale des faces moléculaires nous paraît être en rapport avec la transmission inégalement rapide des ondes (hélicoïdales) R et R'.

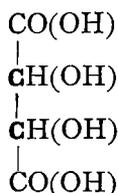
(1) Pour juger de la disposition d'une face, on doit (en imagination) se mettre devant elle, et suivre l'ordre décroissant des chiffres.

de ces carbones C soit plus forte que celle de l'autre C'. Nous rencontrons dès lors les possibilités suivantes :

	<i>Effet d'ensemble :</i>
1° C dextrogyre et C' dextrogyre	Rotation droite maxima.
2° » » » C' lévogyre	Rotation droite diminuée.
3° C lévogyre et C' dextrogyre	Rotation gauche diminuée.
4° » » » C' lévogyre	Rotation gauche maxima.

Nous prévoyons donc l'existence de quatre modifications actives, et nous pouvons annoncer en outre que les substances 1° et 4° doivent manifester des pouvoirs rotatoires égaux mais de signe contraire, et constituer un véritable couple énantiomorphe. — Un autre couple sera formé par les numéros 2° et 3°.

Dans la molécule de l'acide tartrique



les deux carbones asymétriques sont saturés tout juste de la même manière : ils portent chacun un hydrogène, un hydroxyle, un groupement CO<sub>2</sub>H et un reste monovalent — CH(OH) — CO<sub>2</sub>H. Une pareille symétrie de l'ensemble moléculaire se présente assez fréquemment et a pour effet d'égaliser l'effet quantitatif des deux C et de diminuer le nombre des isomères optiques. En effet :

- 1°) l'un des C tournant à *droite*, l'autre peut tourner à *droite*,  
 2°) ou » » » à *gauche* ;  
 3°) l'un des C tournant à *gauche*, l'autre peut tourner à *droite*,  
 4°) ou » » » à *gauche*.

Or, tandis que les substances 1°) et 4°) sont *actives* et constituent un couple énantiomorphe, les deux autres (2° et 3°) sont *inactives par compensation interne*, et identiques entre

elles. Nous ne prévoyons donc, en somme, que trois modifications (1).

Pour une substance à *trois carbones asymétriques* C, C' et C'', on prévoit les isoméries suivantes :

1°)	C dextrogyre,	C' dextrogyre,	C'' dextrogyre.
2°)	id.	id.	C'' lévogyre.
3°)	id.	C' lévogyre,	C'' dextrogyre.
4°)	id.	id.	C'' lévogyre.
5°)	C lévogyre,	C' dextrogyre,	C'' dextrogyre.
6°)	id.	id.	C'' lévogyre.
7°)	id.	C' lévogyre,	C'' dextrogyre.
8°)	id.	id.	C'' lévogyre.

(1) Pour étendre au type  $C_{1,2,3} - C_{1,2,3}$  notre étude de la disposition des faces, nous pouvons faire usage des figures que voici :

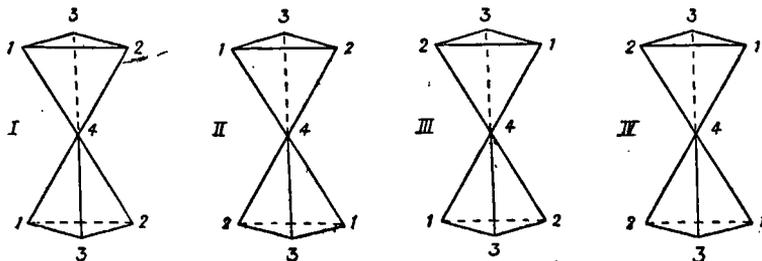


FIG. 26.

		Fig. 26, 1°	2°	3°	4°
Tétraèdre supérieur	Face 3-2-1	Dextrogyre	D.	L.	L.
	» 4-3-1	D.	D.	L.	L.
	» 4-2-1	Lévogyre	L.	D.	D.
Tétraèdre inférieur	» 4-3-2	L.	L.	D.	D.
	Face 3-2-1	D.	L.	D.	L.
	» 4-3-1	D.	L.	D.	L.
	» 4-2-1	L.	D.	L.	D.
	» 4-3-2	L.	D.	L.	D.

Dans le cas de l'*acide tartrique* les chiffres 4-3-2-1 représentent respectivement : CHO<sub>2</sub>H — CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>H, OH et H. En tenant compte de ce que les faces garnies des mêmes chiffres doivent correspondre à un même effet quantitatif (abstraction faite du signe de cet effet), on en arrive aisément à

En tout huit modifications actives, constituant quatre couples énantiomorphes (1° et 8°, 2° et 7°, 3° et 6°, 4° et 5°). — Eventuellement la similitude de carbones asymétriques peut provoquer une diminution du nombre des isomères possibles.

L'exposé qu'on vient de lire suffit à démontrer le bien-fondé de la *règle générale* d'après laquelle une substance qui renferme  $n$  atomes de carbone asymétrique fait prévoir  $2^n$  modifications actives. Nous avons vu, en effet, qu'un seul carbone produit deux modifications, que deux carbones en donnent quatre et que trois carbones en permettent huit. Nous trouverions de même que quatre carbones en fournissent seize ; et ainsi de suite.

*Remarque très importante.* Lorsqu'on mêle, soit directement, soit par incorporation dans un même dissolvant, des quantités équimoléculaires de deux modifications *énantiomorphes* d'une même substance, on obtient tout naturellement un système privé d'activité optique. Mais il arrive très fréquemment que le mélange en question ne renferme plus les modifications isolées, mais *une combinaison des deux*, laquelle se distingue de ses constituants par ses propriétés physiques : *absence de pouvoir rotatoire*, forme cristalline, solubilité, point de fusion, etc. (1). — Les combinaisons en question sont dites *racémiques*. Elles sont très fréquentes, et se produisent notamment par la synthèse artificielle des substances à carbone asymétrique. Par des moyens, que nous étudierons ultérieurement, elles se laissent *dédoubler* en leurs constituants actifs.

\*  
\* \* \*

Il nous reste à appuyer de quelques exemples les considérations générales que nous venons de développer.

---

trouver la confirmation des prévisions énoncées. Les deux figures extrêmes sont énantiomorphes, et annoncent du pouvoir rotatoire, tandis que les deux moyennes sont identiques (transformables l'une dans l'autre par une rotation de 180° autour d'un axe horizontal passant par le chiffre 4), et correspondent à l'acide inactif.

(1) *Exemples* : Un mélange de limonène droit et de limonène gauche forme du dipentène ; la cristallisation d'une solution d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche fournit de l'acide racémique.

*Substances à un carbone asymétrique.* — Nous prévoyons deux modifications actives et une inactive (par mélange).

*L'acide éthylidénolactique :*



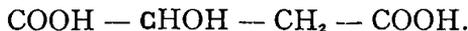
On connaît :

1° *L'acide inactif, racémique.* C'est l'acide produit par la fermentation lactique de la glucose.

2° La modification *droite*. Elle existe dans le suc musculaire. On l'obtient artificiellement en cultivant le *Penicillium Glaucum* sur du lactate ordinaire d'ammonium. La modification gauche est détruite en plus grande quantité, de sorte que le milieu devient dextrogyre (1).

3° Enfin, il existerait dans certaines eaux de fontaine, en Hongrie, un bacille *lévolactique* décomposant le sucre de canne avec formation d'acide lactique gauche (2). On peut aussi l'obtenir par cristallisation fractionnée du lactate ordinaire de strychnine : le sel gauche se séparant en premier lieu.

*L'Acide malique :*



On connaît :

1° *L'acide lévogyre;* de baies de sorbier :  $[\alpha]_D = 5^{\circ},891 - 0^{\circ},0895$  (100 — *p*).

2° *L'acide racémique* (inactif par mélange), obtenu artificiellement :

a) Par réduction de l'acide tartrique racémique (au moyen de HI) ;

b) Par l'action de l'eau sur l'acide fumarique : on chauffe ce dernier à 100° avec une solution étendue de NaOH.

(1) LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2721.

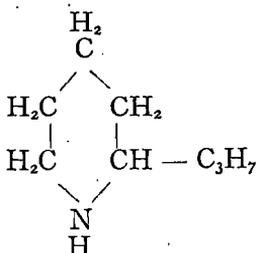
(2) SCHARDINGER, *B.* 24, Ref. 150.

3° L'acide *droit*, obtenu

a) Par réduction de l'acide tartrique droit (au moyen de HI) ;

b) Par dédoublement de l'acide racémique. On prend une solution saturée de malate inactif de cinchonine et on amorce la cristallisation par un cristal de malate gauche de la même base. Bremer a obtenu ainsi une cristallisation de sel dextrogyre (1).

### Laconiine



1° La *coniine naturelle* est *dextrogyre* :  $[\alpha]_D = 16^\circ,4$  (à  $19^\circ \text{C}$ ).

2° La *modification racémique* a été obtenue synthétiquement par *Ladenburg*. L' $\alpha$ -méthylpyridine chauffée avec de l'aldéhyde acétique donne l' $\alpha$ -allylpyridine. Par réduction au moyen du Na métallique, on obtient la *coniine inactives*.

3° Une solution saturée de *d*-tartrate acide de *coniine inactives*, amorcée par un cristal de *d*-tartrate acide de *coniine droite*, donne une cristallisation de ce dernier sel. Dans les eaux mères s'accumule le sel de *coniine gauche* (2).

Il y aurait encore bien d'autres exemples à citer. Je ne signalerai plus que l'acide valérianique actif, l'alcool amylique actif, l'asparagine, etc.

*Substances à deux atomes de carbone asymétriques* (type  $\text{C}_{1,2,3} - \text{C}_{1,2,3}$ ). — Nous prévoyons : une modification droite, une gauche, une inactives non dédoubleable et une inactives racémique.

(1) BREMER, *B.* **13**, 351.

(2) LADENBURG, *B.* **19**, 2578.

L'acide tartrique :



C'est surtout à Pasteur que l'on doit l'étude des isoméries optiques de cet acide. Nous connaissons :

1° L'acide droit. — C'est l'acide tartrique ordinaire, extrait de la crème de tartre. Il cristallise sans aq. en prismes clinorhombiques. Il est dextrogyre en solution aqueuse. Les tartrates cristallisent fréquemment avec facettes hémiedriques.

2° L'acide racémique, cristallisant avec une molécule d'eau. Il peut s'obtenir par mélange équimoléculaire d'acide droit et d'acide gauche dissous.

Pour préparer l'acide racémique, on chauffe l'acide droit avec un peu d'eau (un dixième de son poids), à 175°. Il se forme de l'acide racémique et de l'acide inactif séparables par cristallisation.

L'acide racémique cristallise avec 1 aq. en cristaux rhombiques efflorescents. Il est moins soluble que l'acide droit. Il forme des sels semblables à ceux de l'acide droit, mais sans facettes hémiedriques.

La modification racémique se laisse dédoubler de la manière suivante (1). Une solution du sel acide de sodium ayant été saturée par de l'ammoniaque, on laisse la cristallisation se produire par évaporation spontanée. Il se forme de grands cristaux de tartrate double de sodium et d'ammonium, qui sont de deux espèces. Les cristaux de chaque espèce sont reconnaissables aux facettes hémiedriques qu'ils présentent. On fait alors le triage mécanique des deux modifications enantiomorphes. L'une est dextrogyre et fournit de l'acide droit. L'autre est lévogyre et fournit de l'acide gauche.

Pour qu'il y ait ainsi dédoublement par cristallisation du sel double, il faut que les cristaux se forment à une température

---

(1) PASTEUR, *Ann. ch. phys.* [2] **24**, 456; *Ann. ch. phys.* [3] **28**, 56 (1850); *C. R.* **26**, **27**, **46**, **51**. JUNGFLAISCH, *Bull.* **41** (1881). VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER, *B.* **19** (1886). WYROUBOFF, *Bull.* **41** et **45**. VAN 'T HOFF et MÜLLER, *B.* **31**. Etc.

inférieure à 28°. Si, grâce à une concentration trop forte, la cristallisation se fait à une température plus élevée, il se forme du racémate double de Na et de NH<sub>4</sub> (inactif).

Le *Penicillium Glaucum* détruit de préférence l'acide droit et fournit un second moyen de dédoublement de l'acide racémique.

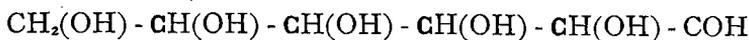
3° L'acide tartrique gauche. — Nous venons de voir comment on peut l'obtenir. Il est très semblable à l'acide droit; mais tourne à gauche. Ses sels sont semblables aux tartrates droits, mais sont lévogyres.

Les tartrates droits et gauches sont fréquemment isomorphes, mais d'hémiédrie opposée (images spéculaires les uns des autres).

4° L'acide inactif. — Pour l'obtenir, on chauffe l'acide droit avec un peu d'eau (<sup>1</sup>/<sub>10</sub>) à 165° pendant une couple de jours. Dans le mélange obtenu il y a de l'acide droit, de l'acide racémique et de l'acide inactif. On isole ce dernier en se basant sur la solubilité de son sel acide de potassium.

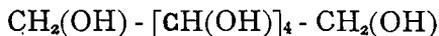
#### *Substances à quatre C asymétriques.*

Pour les *hexoses*



on prévoit seize modifications actives (2<sup>4</sup>), indépendamment de huit modifications racémiques inactives.

Pour les *hexites* la similitude des deux groupes extrêmes diminue le nombre des isoméries possibles. La formule



donne cependant encore dix modifications optiques, dont deux inactives par compensation intramoléculaire. On prévoit en outre quatre modifications racémiques.

La structure de toutes ces substances a été élucidée par *E. Fischer* et ses collaborateurs (1).

(1) *E. FISCHER B.* **24**, 1836, 2683 (1891); **27**, 3221; **29**, 1377; etc.

*Remarques.* — 1° Grâce aux travaux de *Guye, Frankland, Mac Crae* et quelques autres chimistes, nous commençons à entrevoir certaines lois qui régissent le pouvoir rotatoire.

Il semble tout d'abord que, pour les dérivés d'une substance active, la rotation doit se maintenir dans le même sens aussi longtemps qu'on ne modifie pas l'ordre de grandeur des groupements fixés sur le carbone asymétrique. Et en effet, l'acide tartrique droit donne des éthers neutres qui sont eux-mêmes dextrogyres. Le dérivé diacétylé de cet acide est au contraire lévogyre : mais ici l'ordre de grandeur des groupes se trouve modifié, le groupement  $\text{OCOCH}_3$  (primitivement  $\text{OH}$ ) étant devenu plus important que le carboxyle  $\text{CO}_2\text{H}$ .

Cette règle n'est cependant pas générale. L'éthérification de l'alcool amylique gauche amène sans aucun doute le renforcement du groupe le plus pesant ( $\text{CH}_2\text{OH}$  devenant  $\text{CH}_2\text{OR}$ ), et pourtant elle renverse le signe de l'activité optique. Il résulte de là qu'à côté de la grandeur relative des groupements, nous devons apprendre à considérer leur influence *spécifique*.

Lorsqu'on examine une série de substances homologues dérivant d'un même noyau actif, les régularités apparaissent le mieux si l'on considère le *pouvoir rotatoire moléculaire*. Pour les éthers composés du menthol gauche, *Tschugaëff* a trouvé les chiffres suivants :

	POUVOIR ROTATOIRE à 20° C.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire : $[\text{M}]_D$ .
Menthol	— 50,0	— 78
Formiate de menthyle	— 79,52	— 146,3
Acétate » »	— 79,42	— 157,3
Propionate » »	— 75,51	— 160,2
n- Butyrate » »	— 69,52	— 156,9
n- Valérianate » »	— 65,55	— 157,3
Caproate » »	— 62,07	— 157,7
Enanthate » »	— 58,85	— 157,7
Caprylate » »	— 55,25	— 155,8

Tandis que le pouvoir rotatoire spécifique laisse à peine reconnaître une progression plus ou moins régulière, la rotation moléculaire atteint rapidement un maximum et reste à partir de là sensiblement constante. — Les éthers du bornéol et de l'alcool amylique actif, ainsi que les éthers composés de certains acides, se prêtent à des constatations du même genre.

L'influence du groupement  $C_6H_5$  est particulièrement intéressante à observer. Pour le benzoate de menthyle, et pour les trois toluates du même radical, nous trouvons que la rotation moléculaire vaut respectivement  $-236,3$ ,  $-231,3$ ,  $-241,0$  et  $-252,5$ . Pour le phénylacétate elle n'est plus que de  $-190,7$ , et pour le phénylpropionate elle descend à  $-161,9$ .

Rapprochant ces chiffres de ceux qui se trouvent réunis dans le tableau précédent, nous pouvons conclure que, dans les éthers de menthyle, les radicaux acides n'exercent d'influence sur la rotation moléculaire que par leur partie la plus rapprochée du centre d'asymétrie. Car 1° l'action du radical acétyle est aussi puissante que celle de ses homologues supérieurs ; et 2° l'influence extraordinaire du phényle ne se fait fortement sentir que dans les éthers benzoïque et toluïques (*Tschugaeff, Ber.*, 1898).

2°. Déjà en 1869 *Rammelsberg (Ber. 2, 31)* appela l'attention sur cette circonstance que les substances actives en solution sont le plus souvent inactives à l'état cristallin. Cet auteur distinguait :

a) Des corps actifs à l'état cristallin seulement : le quartz, le chlorate et le bromate de sodium, le sel de Schlippe, etc.

b) Des substances actives en solution, inactives à l'état cristallin : l'acide tartrique, les malates, l'asparagine, les sucres, le camphre, etc.

c) Un seul corps actif dans les deux conditions : le sulfate de strychnine.

De cet état de choses le chimiste allemand concluait que les particules cristallines ne sont pas des molécules simples mais des associations plurimoléculaires. Pour les substances de la série *a* une disposition hélicoïdale devrait être attribuée aux molécules dans la particule cristalline, ou aux particules cristallines dans le cristal. Pour la catégorie *b* les molécules dissoutes et isolées auraient un pouvoir rotatoire qu'elles perdraient en constituant les agrégats de l'état solide.

Mais il résulte des travaux du minéralogiste *H. Traube* <sup>(1)</sup> que le camphre de patchouli et le camphre des laurinéés manifestent à l'état cristallin à peu près le même pouvoir rotatoire qu'à l'état dissous ; et que très probablement une constatation du même genre se ferait pour toutes les substances qui sont actives en solution, s'il était possible de les obtenir en cristaux volumineux et limpides et de les étudier polarimétriquement en lames solides suffisamment épaisses.

La classification de *Rammelsberg* perdrait dès lors sa raison d'être, ou du moins les catégories *b* et *c* se confondraient, et l'interprétation des faits serait considérablement simplifiée. Il suffirait en effet de distinguer entre le pouvoir rotatoire dû à l'asymétrie de la molécule, et permanent à tous les états d'agrégation, et le pouvoir rotatoire cristallin, provoqué par le mode d'agencement des molécules dans la particule cristalline. Dans les corps cristallisés ces deux effets, indépendants l'un de l'autre, pourraient éventuellement se trouver superposés.

3° *H. Landolt* a démontré (*Ber.*, 1896) que le chlorate de sodium finement pulvérisé en grains de 0,004 à 0,012 millimètre de diamètre, conserve son pouvoir rotatoire intact. Poussée à ce degré de finesse, la pulvérisation n'a donc pas encore altéré la structure cristalline.

4° On peut dire d'une manière générale que l'on n'a pas encore découvert une substance active qui ne renfermât au moins un C asymétrique. Mais on connaît des substances renfermant du carbone asymétrique et dénuées d'activité optique. Cette circonstance n'est pas de nature à renverser la théorie de *Le Bel* et *van 't Hoff*, parce que les corps en question peuvent appartenir soit au type inactif par compensation intramoléculaire, soit au type racémique.

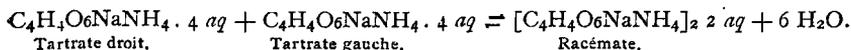
Les corps artificiels, obtenus par synthèse ou résultant de la transformation de corps naturels sous l'influence d'une température élevée, appartiennent le plus souvent au type *racémique*. Les principaux *modes de dédoublement* des modifications de ce genre sont les suivants :

---

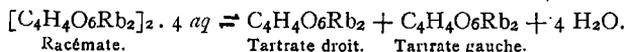
(1) *H. TRAUBE*, *Centralblatt*, 1897, I, 145 ; 1898, II, 246.

a) *La division dite spontanée.*

*Exemples.* — Le racémate de sodium et d'ammonium cristallise comme tel à une température supérieure à 28°, mais se dédouble en tartrate droit et tartrate gauche lorsque la température est inférieure à cette limite :



Le racémate de rubidium cristallise comme tel au-dessous de 40°,4, mais se dédouble au-dessus de cette température :



On remarquera que, suivant la substance étudiée, le dédoublement se fait au-dessous ou au-dessus de la *température de transition*. Dans les deux équations chimiques le système stable à basse température est représenté par le membre de gauche.

b) *La cristallisation de sels formés avec un acide ou une base possédant l'activité optique.*

*Exemple.* — Les deux modifications actives de l'acide tartrique sont exactement énantiomorphes l'une de l'autre, et tellement semblables qu'elles possèdent la même solubilité et ne sont point séparables par cristallisation fractionnée.

Mais si on sature de l'eau chaude par des quantités équimoléculaires d'acide racémique et de cinchonine (droite), les deux sels formés

dextro-bitartrate de cinchonine droite

et lévo-bitartrate de cinchonine droite

ne sont pas exactement énantiomorphes. Aussi n'ont-ils pas de tendance à former un racémate et sont-ils inégalement solubles.

Le sel de l'acide gauche cristallise en premier lieu.

(Si au lieu de cinchonine on employait de la quinine ou de la brucine, le sel de l'acide droit serait le plus insoluble des deux.)

*Autres exemples.* — Le dédoublement de laconiine artificielle par cristallisation fractionnée des dextrotartrates.

Le dédoublement des modifications inactives de l'ac-tétrahydronaphtylamine, de la tétrahydroquinaldine et de la camphroxime, par cristallisation fractionnée des  $\alpha$ -brom-d-camphresulfonates, ou plus simplement des d-camphresulfonates. Ces dernières séparations exigent généralement l'emploi d'un dissolvant organique (1).

*c) L'action de certains champignons* (Penicillium Glaucum, Aspergillus Niger, Levure de bière, etc.).

*Exemple.* — Le dédoublement de l'acide tartrique racémique (2) par le Penicillium. Ce champignon se nourrit de préférence de la modification droite. En arrêtant la culture au moment voulu, on peut isoler la modification gauche.

La même moisissure vivant aux dépens de l'alcool amylique racémique, détruit d'abord la modification droite.

Dans ses études sur les hydrates de carbone, *E. Fischer* a eu plus d'une fois l'occasion d'appliquer ce mode de dédoublement (3).

#### APPENDICE.

Lorsque deux atomes de carbone sont unis par une seule valence, il est admissible, en principe, que les atomicités échangées puissent servir de pivot à des mouvements rotatoires de l'un carbone par rapport à l'autre (*principe de la libre*

(1) POPE et ses collaborateurs PEACHY, HARVEY et autres, *Chemical Society*, 1898-1901.

L'acide d-camphresulfonique a pour formule  $C_{10}H_{15}OSO_3H$  (REYCHLER, *Société chimique de Paris*, 1898).

(2) Ou plutôt du racémate d'ammonium, additionné de petites quantités de phosphate de potassium et de sulfate de magnésium.

(3) Voir H. LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen* (1898), ouvrage traduit en anglais par D<sup>r</sup> J. MC CRAE en 1899.

rotation). Mais il est extrêmement probable que les influences qui agissent entre les atomes ou groupements, portés par les carbones en question, déterminent l'existence exclusive d'une seule *configuration favorisée*.

Dans le bromure d'éthylène, par exemple, les deux *Br* chercheront à se mettre aussi loin que possible l'un de l'autre (*fig. 27*). Et pour les acides tartriques *actifs* il est assez probable que l'attraction des OH pour les H détermine une transformation très simple des formules précédemment construites et donne naissance aux configurations représentées par la figure 28 (1).

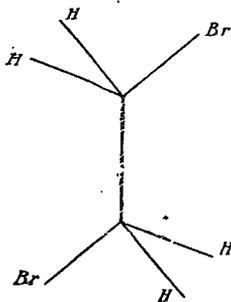


FIG. 27.

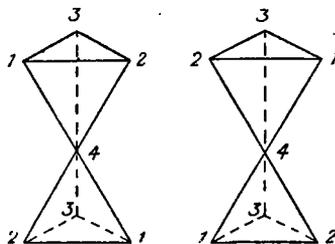


FIG. 28.

La libre rotation n'est plus possible lorsque deux carbones voisins se tiennent *par deux valences*. Aussi constatons-nous alors des isoméries dont l'interprétation ne peut être fournie que par un nouveau genre de considérations stéréochimiques (2).

Dans le schéma ci-contre (*fig. 29*), les deux liaisons intercarboniques sont à voir en perspective dans un plan perpendiculaire à celui du papier.

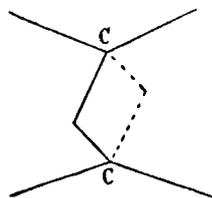


FIG. 29.

(1) Comparer les formules d'E. FISCHER, (*Berichte* **27**, 3221 et **29**, 1377).

(2) WISLICENUS, *Abhandl. der Kön. Sächs. Akad.* 1887. VAN 'T HOFF, *loco citato*.

Nous pouvons indiquer cette disposition plus simplement par la figure 30.

La possibilité d'isoméries dépend maintenant de la similitude ou de la variété des atomes ou groupements qui viennent saturer les quatre atomicités libres. Des types.

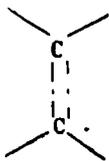
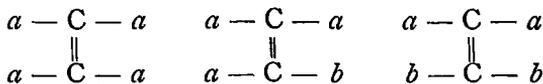
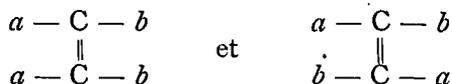


FIG. 30.



il n'y a qu'une seule forme possible. Mais il y a isomérisie entre les dispositions



et entre

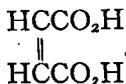


Les deux atomes ou groupements *a* peuvent, comme on voit, se trouver d'un même côté du couple carbonique, ou des deux côtés de ce couple. Dans le premier cas on a la modification *cis* (ou maléinoïde). Dans le second cas, c'est la modification *trans* (ou fumaroïde). Les cas d'isomérisie de ce genre sont très nombreux. Voici quelques exemples :

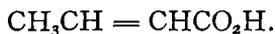
L'acide fumarique



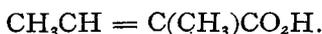
L'acide maléique



Les acides crotonique et isocrotonique

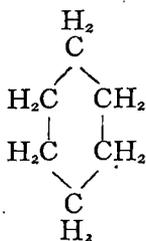


Les acides angélique et tiglinique

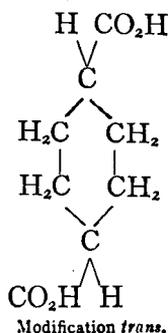
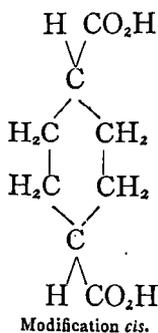


Les acides oléique et élaïdique, érucique et brassidique, cinnamiques, etc.

Aux pages précédentes, nous avons étudié séparément deux causes d'isomérisie stéréochimique : le carbone asymétrique et la double soudure entre carbones voisins. Ces deux causes produisent des effets combinés très intéressants dans les molécules annulaires polyméthyléniques. Prenons pour exemple l'anneau à six atomes de carbone. L'*hexaméthylène* ou hexahydrure de benzol a pour formule  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , et pour constitution

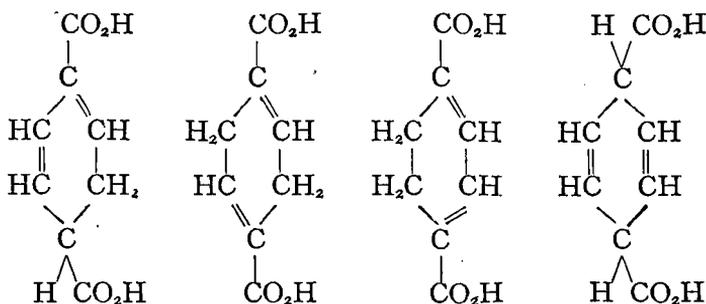


Le remplacement de deux atomes d'hydrogène donne lieu aux isoméris ordinaires (ortho, méta, para) et en outre à des modifications stéréochimiques. On connaît notamment deux acides *hexahydrotéréphtaliques* :



Pour les acides *mé*ta et *ortho* correspondants, la chose se complique de l'asymétrie des carbones qui portent les groupes  $\text{CO}_2\text{H}$ .

En ce qui concerne les dérivés du benzol tétra- ou dihydrogéné, la complication est plus grande encore. Prenons pour exemple le cas de l'acide dihydrotéréphtalique. La position des doubles soudures détermine quatre isomères :



La première de ces quatre formules renferme un carbone asymétrique et fait prévoir de l'isomérisie optique. La dernière est une modification *cis* à laquelle correspond une modification *trans* (par transposition d'un des groupes  $\text{CO}_2\text{H}$ ).

En réalité, *Baeyer* a pu isoler cinq acides dihydrotéréphtaliques <sup>(1)</sup>.

#### LA STÉRÉOCHIMIE DU SOUFRE.

Par l'union directe du sulfure de méthyl-éthyle avec l'acide bromacétique on obtient le bromure inactif de méthyl-éthylthétine :  $\text{S}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{Br}$  ; et par double décomposition de ce bromure avec le d-camphresulfonate d'argent *Pope* et *Peachy* <sup>(2)</sup> ont préparé le composé  $\text{S}(\text{CH}_3)$

(1) Pour ce qui concerne l'énantiomorphisme (l'activité optique) des corps cycliques, voir OSSIAN ASCHAN *Berichte*, **35**, 3389 (1902).

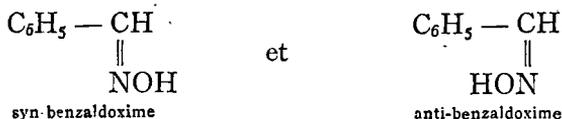
(2) POPE et PEACHY, *Centralblatt* **1900**, *I*, 537 ; *II*, 623,

(C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>) (CH<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>H) (C<sub>10</sub> H<sub>15</sub>O SO<sub>3</sub>). Ce dernier sel correspond également à la base inactive ; mais, par de nombreuses cristallisations fractionnées dans un mélange d'alcool et d'éther, les chimistes anglais sont parvenus à isoler un camphresulfonate capable de se laisser transformer en un chloroplatinate optiquement actif :  $[\alpha]_D = + 4^{\circ},5$ . — Ce fait démontre que dans les sulfines les quatre valences du soufre ne sont pas dirigées dans un même plan, et que la stéréochimie du soufre se prête aux mêmes considérations que celle du carbone.

#### LA STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE.

En ce qui concerne l'azote, il importe de ne pas confondre différents ordres de faits.

1° L'azote, doublement lié à du carbone, produit un genre d'isomérisie dont on rencontre des exemples très nombreux : aldoximes, cétoximes, acides hydroxamiques, etc. Les deux isomères que l'on obtient ici sont *optiquement inactifs*, mais diffèrent plus ou moins par leurs propriétés physiques et aussi par certaines propriétés chimiques : l'un des deux notamment se laisse plus facilement déshydrater que l'autre, circonstance qui indique un rapprochement plus grand de l'hydroxyle et de l'hydrogène. Pour la benzaldoxime, par exemple, on admet les formules.



dont la première donne plus facilement le nitrile C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CN. Ces symboles rappellent de très près ceux de l'acide maléique et de l'acide fumarique (*Hantzsch* et *Werner*) (1).

2° Pour les sels d'ammonium tétrasubstitué du type NRR'R''R'''I l'existence d'isomérisies de structure a été par-

(1) HANTZSCH et WERNER, *Ber.* **23**, 11, 1243, etc.

faitement démontrée. Le Bel <sup>(1)</sup> a su distinguer deux chlorures d'isobutyléthylméthylpropylammonium ; et Wedekind <sup>(2)</sup> a préparé deux iodures de méthylallylphénylbenzylammonium, la variété  $\alpha$  en introduisant en dernier lieu le radical allyle ou le benzyle, et la variété  $\beta$  en terminant la synthèse par l'introduction du radical méthyle. Pour aucune substance on n'a trouvé les *trois* isomères théoriquement possibles.

3° Certaines substances du type  $\text{NRR'R''R'''}\text{I}$  ont pu être dédoublées en modifications optiquement actives. Le Bel a isolé, par l'intervention du *Penicillium glaucum*, la modification gauche du chlorure d' $\alpha$ -isobutyléthylméthylpropylammonium, ainsi que la modification droite de l'isomère  $\beta$  de ce sel. D'autre part Pope et Peachy <sup>(3)</sup> ont séparé les deux modifications actives du d.-camphresulfonate de l' $\alpha$ -méthylallylphénylbenzylammonium de Wedekind, par cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther acétique et d'acétone.

#### LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE. <sup>(4)</sup>

Des substances qui par elles-mêmes n'exercent aucune activité optique peuvent être amenées à manifester un pouvoir rotatoire plus ou moins énergique lorsqu'on les soumet à l'influence d'un puissant électro-aimant. Ce phénomène extrêmement intéressant a été découvert par *Faraday* (en 1845). *W.-H. Perkin* a eu l'honneur d'en développer l'étude au point de vue chimique.

(1) LE BEL, *Comptes rendus*, t. 112, p. 724 ; t. 129, p. 548 ; *D. ch. G.*, t. 33, p. 1003.

(2) WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 32, p. 517 et 3561.

(3) POPE et PEACHY, *Journ. chem. Soc.*, t. 75, p. 192 et 1127 ; t. 79, p. 828 ; *Comptes rendus*, t. 129, p. 767.

Comparer : REYCHLER, *Bull.* 27, 974 (1902). — KIPPING, *Proc. chem. Soc.* 18, 211 (1902).

(4) OPPENHEIM, *Z.* 27, 447. — SCHÖNROCK, *Z.* 11, 753 ; 16, 29. — W. PERKIN, nombreuses publications dans le *Journal of the chemical society* (London) ; *Ber.* 17, Ref. 549 ; *Z.* 21, 450, 561, — etc.

D'après le savant anglais, on dispose axialement entre pôles magnétiques perforés (ou garnis d'armatures perforées) un tube polarimétrique rempli du liquide ou de la solution à examiner. Après excitation de l'aimant, on constate au polarimètre une rotation droite ou gauche suivant le sens de l'aimantation, et plus ou moins énergique suivant l'intensité du champ magnétique et la nature du liquide employé.

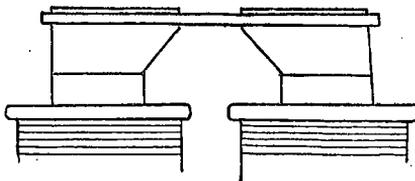


FIG. 31.

Pour obtenir des résultats comparables, on travaille constamment à la même lumière (monochromatique jaune) et à la même température (15° C.), et on étudie toutes les substances dans des tubes de même longueur (10 centimètres). La rotation magnétique d'une substance est alors représentée par la formule

$$\frac{\alpha M}{d}$$

dans laquelle les lettres ont leur signification habituelle.

L'eau sert de terme de comparaison, et *Perkin* appelle *pouvoir rotatoire magnétique moléculaire* d'une substance la valeur  $\frac{\alpha M}{d}$  de cette substance, divisée par la valeur correspondante de l'eau  $\frac{\alpha' M'}{d'}$ , les angles  $\alpha$  et  $\alpha'$  résultant de deux déterminations successives faites au moyen du même courant électrique.

La rotation magnétique moléculaire d'une substance organique est une propriété additive, fortement affectée par les influences constitutives. Pour une substance donnée elle vaut  $a + nb$ ,  $a$  désignant une *caractéristique* spéciale à la série homologue dont la substance fait partie,  $b$  valant invariablement 1,023, et  $n$  disant le nombre des atomes de carbone renfermés dans la molécule étudiée.

On a tenté d'établir un système de rotations moléculaires et atomiques, semblable à celui des pouvoirs réfringents,

mais le but ne paraît pas encore atteint, et certains résultats (notamment ceux qui se rapportent aux acides minéraux et aux sels) sont d'une interprétation fort difficile. En somme, le succès n'est pas en raison du talent dépensé.

Pour l'étude des détails je me vois forcé de renvoyer le lecteur à l'inspection des mémoires originaux.

### L'état solide.

De l'état liquide à l'état solide la transition est faite par certains corps amorphes, dont la fluidité augmente graduellement à mesure que la température s'élève. Tel le verre, qui, même à la température ordinaire, possède plus ou moins la propriété de couler : chacun sait, en effet, qu'une baguette de verre, ne reposant que sur ses deux extrémités, finit par s'incurver sous l'influence de la pesanteur.

La *densité* et le *volume moléculaire* des corps solides n'ont pas conduit à des généralisations bien importantes. Rappelons-nous toutefois que la classification de *L. Meyer* est basée sur la *périodicité du volume atomique des substances élémentaires*.

De même que le volume atomique, la *chaleur spécifique des éléments* a déjà fait l'objet d'un chapitre antérieur (relatif à la *Loi de Dulong et Petit*).

Les *solides cristallins* se distinguent par l'orientation de leurs propriétés physiques suivant des directions déterminées. Ils manifestent en outre la tendance à revêtir une forme polyédrique, géométriquement définissable et caractérisée par des angles dièdres constants (*Romé de l'Isle, 1772*). Pour ceux d'entre eux qui sont *fusibles* sans décomposition, le changement d'état se fait à une température déterminée, que l'on peut observer de la manière suivante.

Dans un petit tube de verre fermé à un bout, et à parois très minces, on introduit une minime quantité de la substance étudiée. Puis, à l'aide d'un mince anneau de caoutchouc, on attache ce tube à un thermomètre, de telle manière que la substance se trouve bien en regard du réservoir de mercure.

Tout le système est ensuite chauffé dans un bain d'eau, d'acide sulfurique ou de paraffine, jusqu'à ce qu'on voie la fusion de la substance se produire. En ce moment on note la température. Un agitateur peut rendre de bons services pour égaliser la température du bain de chauffe <sup>(1)</sup>. Dans des cas spéciaux, ce procédé se prête à des modifications <sup>(2)</sup>.

La comparaison des *points de fusion des substances organiques* a fait découvrir certaines régularités semblables à celles que nous avons constatées pour les points d'ébullition. Mais les lois auxquelles nous faisons allusion manquent le plus souvent de généralité, et ne se laissent vérifier que pour des groupes restreints de substances. Aussi en abandonnons-nous l'étude aux traités de chimie descriptive.

Le point de fusion est un caractère qualitatif de la plus haute importance. Il donne même des indications quantitatives, en ce sens qu'il permet de contrôler le degré de pureté d'une substance. On a constaté en effet que par la présence d'une faible proportion de matières étrangères le point de fusion d'un corps se trouve souvent considérablement abaissé. En chimie organique, et spécialement pour les substances de la série aromatique, ce phénomène est très général. L'acide benzoïque, par exemple, fond normalement à 120°, mais se liquéfie à une température de plusieurs degrés inférieure après l'addition d'une trace d'acide chlorbenzoïque ou d'acide nitrobenzoïque. L'acide *para*-oxybenzoïque fond à 210° et son isomère *meta* à 200° ; un mélange à parties égales des deux fond à 143-152° <sup>(3)</sup>.

---

(1) La température lue peut être corrigée d'après les formules déjà indiquées à propos de la détermination du point d'ébullition d'un liquide.

(2) Ces modifications sont nécessaires lorsqu'il s'agit de substances à point de fusion très élevé (métaux, sels minéraux, etc.) : Voir à ce sujet les publications de V. MEYER, *Ber.*, **27**, 3129 ; MICHAËL, *Ber.*, **28**, 1629 ; LE CHATELIER, *Bull.*, **47**, 300 ; HEYCOCK et NEVILLE, *Chem. Soc.*, depuis 1888. — Au sujet de la détermination de points de fusion très bas, consulter KRAFFT, *Ber.*, **15**, 1694 ; HAASE, *Ber.*, **26**, 1052.

(3) FITTIG, *Ann.*, **120**, 222 ; BEILSTEIN, *Ann.*, **132**, 318 ; LIEBERMANN, *Ber.*, **10**, 1038.

*Remarques.* — 1° Au point de fusion, la modification solide et la modification liquide d'une même substance peuvent coexister en équilibre. Qui dit point de fusion dit donc aussi point de solidification ou de congélation.

2° Par un refroidissement lent la plupart des corps se laissent amener à maintenir l'état liquide à une température plus ou moins inférieure à leur point de congélation. On dit alors qu'ils sont à l'état de *surfusion*.

3° Le point de congélation d'une substance n'est que très faiblement influencé par la pression extérieure. Pour l'eau (qui augmente de volume en se congelant) chaque atmosphère additionnelle abaisse le point de congélation d'environ  $0^{\circ},008$ . Presque toutes les autres substances se comportent d'une manière diamétralement opposée : elles diminuent de volume en passant à l'état solide, et leur point de solidification s'élève à mesure que la pression augmente.

### Les solutions.

On appelle *dissolution* le phénomène par lequel deux (ou plusieurs) substances s'incorporent l'une dans l'autre de manière à constituer un tout physiquement homogène.

On connaît des *solutions gazeuses*, dont la propriété la plus intéressante est exprimée par la *loi de Dalton* : leur pression totale est la somme des pressions partielles des différents gaz mélangés, et ces dernières sont égales aux pressions que ces gaz exerceraient si chacun d'eux occupait à lui seul un volume égal à celui du mélange (1).

On connaît aussi des *solutions solides* : telles sont les mélanges cristallins de corps isomorphes, ainsi que les cristaux mixtes que peuvent former certaines substances de composition très voisine (la naphthaline avec le naphhtol, l'acide benzoïque

---

(1) DALTON, *Gilbert's Annalen*, 15 et 27.

avec l'acide salicylique, etc.). Telle encore, si l'on veut, la combinaison que le palladium fait avec l'hydrogène.

Mais la partie la plus intéressante de notre étude concerne les *solutions liquides*.

Je ne rappellerai que par un mot *la dissolution des gaz dans les liquides*. On sait que dans les cas les plus simples le processus obéit à la *loi de Henry*, et que la solubilité d'un gaz est proportionnelle à la pression qu'il exerce au-dessus de la solution <sup>(1)</sup>. En d'autres termes, pour chaque température il y a un rapport constant entre la concentration du gaz au-dessus et à l'intérieur du milieu liquide. Ce rapport a même reçu le nom de solubilité (*Ostwald*, *Grundriss*, p. 315). — L'hydrogène, l'oxygène et l'azote se comportent de la sorte vis-à-vis de l'eau et de certains autres dissolvants. Mais d'autres gaz manifestent pour l'eau une affinité plus forte, et dérogent plus ou moins à la loi que nous venons de signaler. Tels sont le chlore, l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré, etc., mais surtout l'ammoniaque et quelques bases similaires, ainsi que les hydracides du type de l'acide chlorhydrique.

Quant à la *solution d'un liquide dans un liquide* elle se fait bien souvent en toutes proportions. Exemples : l'eau et l'alcool, l'alcool et le benzol, etc. <sup>(2)</sup>. — Mais il arrive tout aussi fréquemment que des liquides sont insolubles l'un dans l'autre (l'eau et le benzol), ou du moins ne manifestent qu'une solubilité limitée (l'eau et l'aniline, l'eau et le phénol). Ce dernier cas est particulièrement intéressant parce qu'il nous permet de dire un mot de ce que l'on a appelé *la température critique de dissolution*.

Lorsqu'à une température donnée on mêle de l'eau et du phénol, on observe généralement la formation de deux couches, qui toutes les deux constituent des solutions. L'eau, en effet, prend une certaine quantité de phénol, le phénol

---

<sup>(1)</sup> HENRY, *Gilbert's Annalen*, 20 ; *Transact.*, 1803.

<sup>(2)</sup> Le phénomène s'accompagne fréquemment de circonstances qui démontrent que les propriétés des solutions ne sont pas purement additives. Témoin la contraction que l'on observe quand on mélange de l'eau et de l'alcool.

restant dissout une certaine proportion d'eau, et la composition quantitative des couches dépend de la température. Or, dans le cas actuel on observe que la solubilité réciproque est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Si donc nous chauffons graduellement le système, la solution aqueuse s'enrichit en phénol et la solution phénolique s'enrichit en eau : leur composition devient de plus en plus semblable et finit même par s'égaliser. A ce moment, c'est-à-dire *au point critique de dissolution*, il n'y a plus de raison pour qu'une séparation persiste, et le résultat de l'opération est un liquide parfaitement homogène. — On connaît des liquides (notamment la triméthylamine et l'eau) dont la solubilité réciproque augmente à mesure que la température s'abaisse. Leur point critique de dissolution doit évidemment être cherché par un refroidissement du mélange. — Il existe enfin des systèmes dont le point critique ne se laisse point déceler parce qu'il y a vraiment trop peu d'affinité entre les liquides superposés (Ex. : l'eau et le benzol). Quelquefois même un point critique de dissolution est exclu d'avance parce qu'un changement de température modifie en sens opposé la concentration des deux couches. Tel est le cas pour l'eau et l'éther : une élévation de température augmente la solubilité de l'eau dans l'éther mais diminue celle de l'éther dans l'eau.

Quant aux *solides*, leur solubilité *dans les liquides* est limitée, et variable d'après la température. — Pour la déterminer on pulvérise finement un poids connu de la substance à étudier et on l'agite avec une quantité pesée de dissolvant, tout en élevant lentement la température du mélange. Au moment où la dissolution s'achève on note la température. — Ou bien, et plus exactement, on introduit dans le dissolvant un excès de substance solide, et on analyse la solution après avoir laissé la saturation se produire à une température connue. — De quelque façon que l'on procède, on peut, par une série d'opérations convenablement variées, réunir les éléments d'un *tableau* ou d'une *courbe de solubilité*.

*Exemples :*

*Tableau de solubilité du sulfate de sodium, dans l'eau (1).*

TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ
0°	5.02	33°	50.76	60°	45.3
10°	9.00	34°	55.00	70°	44.4
15°	13.20	35°	50.20	80°	43.7
20°	19.40	40°	48.8	90°	43.1
25°	28.00	45°	47.7	100°	42.5
30°	40.00	50°	46.7	103°,5	42.2

Les températures sont en degrés centigrades, et les solubilités en grammes de sel (supposé anhydre) solubles dans cent grammes d'eau.

Toutes ces indications se laissent réunir en un diagramme de température et de solubilité, ainsi que le montre la courbe ABC de la figure 32.

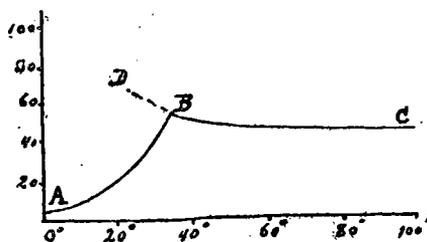


FIG. 32.

La figure 33 donne encore les courbes de solubilité de quelques autres sels (chlorure de sodium, chlorates de sodium et de potassium, nitrates de sodium, de potassium et d'argent) :

(1) En opérant sur du sel de Glauber.

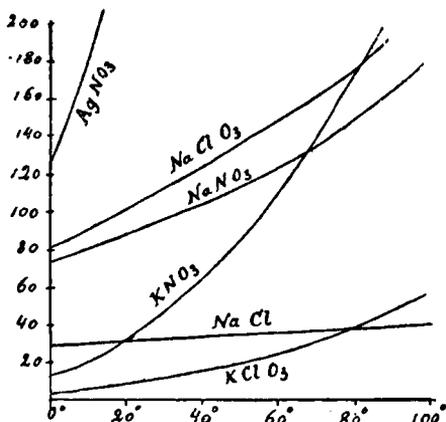


FIG. 33.

Pourvu que l'on ait affaire à une substance dont la solubilité diminue à mesure que la température s'abaisse, on peut par le refroidissement d'une solution saturée provoquer la *cristallisation* de cette substance. Moyennant certaines précautions, dont la principale est l'absence de tout cristal identique à ceux qui peuvent se former, on peut cependant abaisser considérablement la température sans qu'aucun dépôt se produise, et obtenir par conséquent une *solution sursaturée*.

Le sel de Glauber nous offre un excellent exemple de cet état de choses. Un mélange de cette substance avec environ la moitié de son poids d'eau se laisse transformer à chaud en une solution limpide, qui ne cristallise pas à la température ordinaire, quoiqu'elle soit alors notablement sursaturée. L'introduction du moindre *germe* cristallin de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 aq (et l'air en renferme !) suffit alors pour amorcer la cristallisation.

Ce même sel de Glauber nous fournit l'occasion de présenter une autre remarque d'une portée très étendue. Il nous fait voir, en effet, que toute courbe de solubilité doit se rapporter à une substance nettement définie. D'après la figure 32, la solubilité du sulfate de sodium (supposé anhydre) augmente de  $0^\circ$  à  $34^\circ$ , puis se met à diminuer. Cette discontinuité d'allure provient de ce que la courbe AB se rapporte réellement au sel de Glauber (avec 10 aq) tandis que la courbe BC ne concerne

que le sulfate anhydre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — En effet, lorsqu'on chauffe du sel de Glauber à  $34^\circ$  on le voit se transformer en une solution de sulfate anhydre et un dépôt du même sel. Or cette même transformation se produit en présence d'un excès d'eau (c'est-à-dire lorsqu'on chauffe *une solution* de sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 aq). La courbe BC n'intéresse donc en réalité que le sel anhydre (1).

Après cette remémoration des faits les plus importants concernant la formation et la manière d'être des solutions, nous pouvons passer à l'étude plus approfondie de ces intéressants systèmes.

#### LA DENSITÉ DES SOLUTIONS.

La densité d'une solution se détermine comme celle d'un liquide chimiquement homogène, à l'aide du picnomètre ou de la balance de Mohr.

La densité des solutions salines obéit, avec assez de précision, à *la loi des modules de Valson* (2). Elle se compose additivement de deux parties, dont l'une est déterminée exclusivement par la nature de la base qui entre dans la composition du sel dissous, et l'autre par la nature de l'acide.

Pour terme de comparaison nous prenons une *solution normale* (3) de *chlorure d'ammonium* dont la densité 1,0153 peut être égale à  $M + A : M$  pour l'ammonium, et A pour le chlore.

Si maintenant nous considérons la *solution normale d'un autre sel*, sa densité peut être exprimée par  $M' + A'$ , et doit être telle que

$$M' + A' = 1,0153 + (M' - M) + (A' - A).$$

(1) Le parcours de cette courbe peut être tracé même pour des températures inférieures à  $34^\circ$ , pourvu que les déterminations de solubilité du sulfate anhydre aient lieu en l'absence de tout germe cristallin de sel avec aqua.

(2) VALSON, C. R. **73**, 441 ; **77**, 806.

(3) Un équivalent-gramme par litre.

Or, les différences  $M' - M$  et  $A' - A$  sont connues pour toute une série de métaux et de résidus acides, et ont reçu le nom de *modules*. Voici, d'après Valson, les valeurs qu'il convient de leur attribuer.

Si dans la solution étudiée  $NH_4$  se trouve remplacé par K, la différence  $M' - M$  vaut 0,0296. Et, d'une manière analogue nous avons les modules :

$NH_4$	0,0000	$\frac{1}{2}$ Mg	0,0221
K	0,0296	$\frac{1}{2}$ Zn	0,0410
Na	0,0235	$\frac{1}{2}$ Cu	0,0413
$\frac{1}{2}$ Ba	0,0739	Ag	0,1069
$\frac{1}{2}$ Ca	0,0282	$\frac{1}{2}$ Pb	0,1090

Si, d'autre part, le chlore se trouve remplacé par du brome, la différence  $A' - A$  vaut 0,037 ; et d'une manière analogue nous avons les modules :

Cl	0,0000	$NO_3$	0,0160
Br	0,0370	$\frac{1}{2} SO_4$	0,0200
I	0,0733		

(Tous les chiffres se rapportent à la température de 18°).

Pour calculer la densité d'une solution *normale* de sulfate de cuivre, nous aurons donc à faire la somme :

$$1,0153 + 0,0413 + 0,0200 = 1,0766,$$

chiffre très voisin du résultat expérimental.

Des relations absolument semblables existent entre des *solutions n fois normales*. Pour le chlorure d'ammonium, nous possédons les données suivantes :

Valeur de $n$ .	Densité correspondante.
1	1,0153
2	1,0299
3	1,0438
4	1,0577

Pour trouver la densité d'une solution *n fois normale d'un autre sel*, nous aurons à faire la somme : densité du chlorure d'ammonium *n fois normal* + *n fois le module du métal* + *n fois le module du résidu acide*. Une solution trois fois normale de bromure de calcium fait donc prévoir la densité

$$1,0438 + 3 \times 0,0282 + 3 \times 0,0370 = 1,2394.$$

La détermination expérimentale dit 1,2395.

#### LE VOLUME MOLÉCULAIRE DES CORPS DISSOUS (1).

Si nous considérons une quantité de solution renfermant une molécule-gramme de substance dissoute, il paraît évident que le volume occupé par cette dernière est égal au volume de la solution diminué de celui de l'eau dissolvante. C'est ce que l'on exprime par l'équation

$$(I) \quad v_m = \frac{M + ag}{d} - \frac{ag}{\delta} \text{ centimètres cubes,}$$

en désignant par *M* le poids moléculaire du corps dissous, par *ag* le poids en grammes de l'eau dissolvante, par *d* la densité de la solution et par *δ* la densité de l'eau (*d* et *δ* à 15°, par rapport à l'eau à son maximum de densité).

L'emploi de cette formule a suffi pour démontrer que le volume moléculaire en solution est avant tout une propriété additive. En effet, la substitution d'un métal à un autre dans une série de sels laisse le volume moléculaire invariable (Na à Li, à H) ou provoque une variation constante (K à Na, par exemple).

Mais cette formule conduit souvent à des volumes moléculaires excessivement réduits ou même négatifs.

*ƒ. Traube* est parvenu à la corriger en partant des considé-

(1) J. TRAUBE, *loc. cit.*

rations suivantes. Lorsqu'on détermine pour une même substance (*non associante*) le volume moléculaire à l'état homogène

$$V_m = \frac{M}{d}$$

et le volume moléculaire en solution aqueuse

$$v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta},$$

on constate généralement que

$$(2) \quad v_m = V_m - 13^{\text{cc}},5.$$

En réalité, ce n'est probablement pas le volume du corps dissous qui diminue de  $13^{\text{cc}},5$ , mais c'est l'établissement d'attractions nouvelles (entre molécules hétérogènes) qui diminue d'autant le volume global et surtout celui de l'eau dissolvante. Quoi qu'il en soit, la contraction produite porte sur la valeur  $v_m$  résultant de notre équation (1).

Nous avons vu que le volume moléculaire de la substance homogène est égal à la somme des volumes atomiques augmentée d'un covolume de  $25^{\text{cc}},9$ . En solution aqueuse, le covolume paraît diminué de  $13,5$  unités, de sorte que nous avons les équations :

$$(3) \quad V_m = \frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + 25^{\text{cc}},9,$$

$$(4) \quad v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} = \Sigma \text{ vol. atom.} + (25^{\text{cc}},9 - 13^{\text{cc}},5).$$

A une température voisine de  $15^{\circ}$ , et pour des solutions aqueuses étendues (1 à 3 %), on peut calculer la somme des volumes atomiques d'après les constantes de *Traube*, déjà signalées antérieurement. Chaque formation annulaire (à six carbones) provoque un resserrement de  $8^{\text{cc}},1$ . L'établissement

de doubles ou de triples soudures entre deux atomes de carbone paraît être sans influence (?).

Cette théorie a été appliquée à un grand nombre de substances organiques liquides ou même solides : acides, alcools, éthers, cétones, amides, amines, phénols, etc. Rarement la différence entre le  $v_m$  théorique et le  $v_m$  expérimental atteint deux ou trois unités.

Il semble cependant que la configuration des corps exerce parfois une influence dont il faudra apprendre à tenir compte : des isomères cis-trans ou des isomères ortho-meta-para de la chimie aromatique n'ont pas toujours exactement le même volume moléculaire ( $v_m$ ).

*Remarques.* — 1° L'équation (4) ne se trouvera vérifiée que si le poids moléculaire admis est conforme à la réalité. La détermination de la densité d'une solution permet donc de contrôler le poids moléculaire de la substance dissoute.

2° Pour la plupart des substances organiques solides ou liquides, étudiées en solution concentrée dans certains dissolvants, tels que le benzol, le chloroforme, l'acide acétique, etc. (1), on constate généralement que le volume moléculaire dissous

$$v_m = \frac{M + \text{dissolvant}}{d} - \frac{\text{dissolvant}}{\delta}$$

est égal à la somme des volumes atomiques augmentée d'un covolume (25,9). La substance dissoute se trouve donc à l'état de molécules simples et, la dissolution n'étant guère accompagnée d'une contraction, le covolume garde toute sa valeur.

3° Nous verrons ultérieurement que les molécules salines (acides, bases et sels), en se dissolvant dans l'eau, subissent généralement une dissociation. Une molécule de chlorure de sodium, par exemple, ne reste pas à l'état unitaire, mais donne naissance à deux particules. Si la solution est suffisamment étendue, le dédoublement est complet, et, comme le

(1) L'alcool méthylique et l'alcool éthylique ne conviennent pas.

nombre des particules dissoutes se trouve ainsi doublé, la contraction éprouvée par la solution est doublée également.

$$v_m = \Sigma \text{ volumes atomiques} + (25,9 - 2 \times 13,5).$$

En lisant les chapitres relatifs à la constitution des solutions salines, on verra aisément de quelle manière il faudra tenir compte du *degré de dissociation*.

### Les méthodes osmotiques.

Nous avons déjà à notre disposition deux moyens de reconnaître le poids moléculaire d'une substance : 1° la densité de vapeur, si la substance est volatilisable, et 2° le procédé *Traube* <sup>(1)</sup>.

Nous allons rencontrer maintenant quelques procédés très importants, qui s'appliquent spécialement à l'étude des substances dissoutes, et qui sont reliés par une parenté tellement étroite qu'ils se laissent grouper sous le titre commun de *méthodes osmotiques*.

La démonstration nette de la parenté signalée ne peut être fournie qu'en thermodynamique. Mais dès à présent nous comprenons sans peine le parallélisme qui existe entre les phénomènes qui font l'objet des chapitres suivants. Nous verrons, en effet, qu'une substance dissoute cherche à prendre du dissolvant supplémentaire pour augmenter le volume de la solution qu'elle occupe. Et nous trouverons ensuite que cette même substance s'oppose avec une certaine force à toute diminution du volume de la solution, c'est-à-dire à tout départ de dissolvant (que ce départ ait lieu par volatilisation, par congélation, ou de quelque autre manière).

---

(1) Pour l'application de ce procédé la substance doit être suffisamment connue pour que l'on puisse tenir compte des doubles soudures, des formations annulaires et du mode de fixation de l'oxygène, de l'azote, etc. (voir les pages 92 et suivantes, 143 et suivantes).

## LA PRESSION OSMOTIQUE (1).

La mesure de la pression osmotique qu'une solution est capable de développer se fait à l'aide d'un appareil à *paroi semi-perméable* :

Pour monter cet appareil on lave soigneusement un petit vase poreux, et on l'imprègne d'une solution de sulfate de cuivre, à 3 % par exemple. Après l'avoir lavé un instant à l'eau distillée, on l'essuie légèrement avec du papier buvard, puis on le remplit d'une solution de ferrocyanure de potassium en même temps qu'on le replonge dans la solution cuivrique. Là où les solutions se rencontrent il se développe une couche de ferrocyanure de cuivre.

D'après *Pfeffer*, à qui nous empruntons ces détails, il faut que le précipité se dépose à la surface interne de la paroi poreuse, et un peu dans cette paroi. De plus, il doit constituer une couche mince, adhérente et parfaitement continue. Toutes ces conditions ne sont point faciles à remplir.

Il n'est pas nécessaire d'ailleurs d'avoir recours au ferrocyanure cuivrique. D'autres précipités, tels que l'hydrate ferrique, l'acide silicique, le phosphate de chaux, le tannate de gélatine, etc., ont été employés avec succès.

Le vase ainsi préparé est devenu moins perméable à l'eau. Celle-ci ne passe plus que lentement, et sous l'influence d'une pression plus au moins élevée. Mais si, au lieu d'eau distillée, on met à l'intérieur du vase une solution d'une substance organique ou minérale, il faut une pression bien plus considérable encore pour faire filtrer quelque chose, et ce qui passe n'est pas la solution, mais de l'eau pure (2).

(1) M. TRAUBE, *Archiv für Anatomie und Physiologie*, 1867 (étude de la confection et des propriétés d'une paroi semi-perméable).

PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877.

(2) Il ne faudrait cependant pas croire que tous les précipités de consistance plus ou moins gélatineuse soient également perméables aux dissolvants et imperméables aux matières dissoutes ; ni même qu'aucune paroi présente d'une manière parfaite les propriétés que résume le mot *semi-perméabilité*. — C'est avec la paroi de ferrocyanure cuivrique que PFEFFER a obtenu les résultats les plus nets.

Pour compléter l'appareil et en faire *une cellule osmotique* il ne faut plus que le relier par des joints étanches à un manomètre (*Pfeffer*).

*Adie* a modifié quelque peu le procédé <sup>(1)</sup>. Il fait également usage d'un vase de pile, d'une hauteur de 3 pouces et d'un diamètre intérieur de 1 pouce. La partie supérieure de l'appareil est en verre et fixée au vase poreux par de la cire d'Espagne.

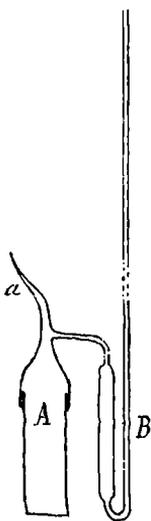


FIG. 34.

*Adie* produit le précipité dans l'épaisseur même de la paroi poreuse. Il plonge le vase (sec et propre) dans une solution de  $\text{CuSO}_4$  pendant qu'il verse la solution de ferrocyanure dans l'intérieur du petit récipient. L'ensemble, c'est-à-dire l'appareil A et les solutions qui le baignent, est ensuite soumis au vide pendant deux ou trois jours. L'air sort des pores du vase, et la paroi semi-perméable se raffermie. Elle devient même assez épaisse et capable de résister à des pressions de 4 à  $4\frac{1}{2}$  atmosphères. 25 à 30 % des préparations réussissent.

Par des lavages longs et répétés, on nettoie complètement la cellule, puis on y soude le tube manométrique B.

Voici maintenant les *expériences osmotiques* que l'on peut faire au moyen des appareils décrits.

A l'intérieur de notre cellule complètement montée et mise en rapport avec un manomètre à mercure, mettons une solution de sucre à 1 %, puis étirons à la lampe l'extrémité *a* du tube de verre terminal <sup>(2)</sup>. Mettons ensuite l'appareil dans de l'eau distillée. L'eau pénétrera dans l'appareil en y provoquant un accroissement de pression, mesurable au manomètre. Au bout de quelques jours ou de quelques semaines la pression maxima sera atteinte et celle-ci restera constante

<sup>(1)</sup> ADIE, *Chem. Society*, 1891, 344.

<sup>(2)</sup> La solution doit remplir tout l'intérieur de l'appareil, et s'engager dans le manomètre jusqu'au contact du mercure.

pendant un temps quelquefois très long. Cette pression obéit aux lois suivantes :

1° Elle est proportionnelle à la concentration de la solution employée. Cette règle est la loi de *Mariotte*, que nous avons étudiée pour l'état gazeux. — A la température de 15°

Une solution de sucre à 1 % donne une pression de 53,5 cm. de mercure

»	»	2	»	»	101,6	»
»	»	4	»	»	208,2	»

2° La pression augmente avec la température conformément à la formule

$$p = p_0 (1 + \alpha t),$$

dans laquelle

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0,00367.$$

C'est la loi de *Gay Lussac* applicable aux gaz.

Confirmation : une solution de sucre, donnant à 14° une pression de 51 centimètres de mercure, a donné à 32° une pression de 54,4 centimètres.

L'analogie parfaite de la pression osmotique et de la pression gazeuse peut être montrée d'une façon plus probante encore. Une moléculegramme de gaz donne pour la constante *R* de l'équation  $pv = RT$  une valeur voisine de 84700, ainsi que nous l'avons déjà démontré.

Pour introduire dans une semblable équation la *pression osmotique*, nous pouvons considérer une solution de sucre à 1 %, prise à la température de 0° C. (c'est-à-dire de 273° absolus).

Le volume occupé par une moléculegramme de sucre est alors de  $342 \times 100$  ou 34200 centimètres cubes. Et comme l'*expérience* osmotique annonce une pression de 49,3 centimètres de mercure, ou de  $49,3 \times 13,59 = 671$  grammes par centimètre carré de surface, nous pouvons écrire

$$pv = 671 \times 34200$$

et  $RT = 671 \times 34200,$

et par conséquent

$$R = \frac{671 \times 34200}{273} = 84200.$$

La constante  $R$  a donc approximativement la même valeur, qu'il s'agisse de pression osmotique ou de pression gazeuse. *van 't Hoff* s'est basé sur cette concordance pour énoncer la loi suivante : *La pression osmotique d'une solution a la même valeur que la pression qu'exercerait la substance dissoute si, à la température de l'expérience, elle était gazeuse et occupait un volume égal à celui de la solution.*

La valeur de  $R$  a été trouvée régulière pour un certain nombre de corps. Il faut avouer cependant que les essais osmotiques sont difficiles, et qu'ils n'ont été pratiqués que par quelques chimistes (*Pfeffer, Ladenburg, Adie*, etc.), sur un nombre assez restreint de substances. Mais cette critique n'a pas une bien grande portée, car la pression osmotique est liée par un rapport mathématique avec d'autres facteurs aisés à déterminer, et connus pour un très grand nombre de corps. La détermination directe de cette pression n'est donc pas tellement nécessaire.

D'ailleurs, les lois de la pression osmotique ont été confirmées par les expériences indirectes de *Tamman, De Vries* et *Pringsheim* (1).

Voici maintenant une remarque de la plus haute importance. De la même manière que le sucre se comportent la plupart des substances organiques, et en général les corps à fonction chimique peu caractérisée. Un groupe extrêmement nombreux de substances se conduit d'une manière anormale : il comprend les acides forts, les bases fortes et les sels, en un mot les électrolytes. La pression osmotique développée par ces corps est beaucoup plus forte qu'elle ne devrait l'être d'après la loi de *van 't Hoff*, et peut même atteindre en solution aqueuse très diluée une valeur  $n$  fois trop grande,  $n$  étant

(1) LADENBURG, *Ber.* **22**, 1225. — TAMMAN, *Wied. Ann.* **34**, 299 ; *Z.* **9**, 97. — DE VRIES, *Z.* **2**, 415 ; **3**, 103. — PRINGSHEIM, *Ber.* **29**, Ref. 330. — VAN 'T HOFF, *Z.* **1**, 481 (1887).

sensiblement proportionnel au nombre des *ions* <sup>(1)</sup> renfermés dans la molécule. Pour le chlorure de potassium, par exemple, la pression devient presque double de celle qui correspondrait à des molécules KCl unitaires. — Nous aurons plus tard l'occasion de revenir sur ces anomalies et de les interpréter. Pour le moment il suffit de les avoir annoncées.

#### LA TENSION DE VAPEUR ET LE POINT D'ÉBULLITION DES SOLUTIONS <sup>(2)</sup>.

La tension de vapeur d'une solution est inférieure à celle du dissolvant pur. Pour une même solution la diminution de tension de vapeur représente, quelle que soit la température, une fraction constante de la tension de vapeur  $f$  du dissolvant :

$$f - f' = \frac{1}{n} f.$$

La diminution  $f - f'$  est proportionnelle à la concentration de la solution.

Lorsque dans des quantités égales d'un même dissolvant on dissout de différentes substances des quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires, on obtient des solutions qui ont la même tension de vapeur.

Ces propositions, qui résultent des travaux expérimentaux de *Babo*, *Wüllner* et *Raoult* pourraient directement nous conduire à des déductions théoriques et pratiques de grande importance. Mais la mesure d'une tension de vapeur est une

<sup>(1)</sup> Voir l'*électrochimie*.

<sup>(2)</sup> VON BABO, *Berichte der Freiburger Naturforscher-Gesellschaft* **17** et **18**, (1847). — WÜLLNER, *Pogg. Ann.* **103**, 529; **105**, 85; **110**, 564. — RAOULT, *C. R.* **87**, 167 (1878); **103**, 1125 (1886); **104**, 976, 1430 (1887); **105**, 857 (1887); **107**, 442 (1888); *Ann. ch. phys.* [6] **15**, 375; *Z.* **2**, 353 (1888). — E. BECKMANN, *Z.* **3**, 603 (1889); **4**, 532; **8**, 223; **21**, 238 (1896). — LANDSBERGER, *Ber.* **31**, 458 (1898). — J. WALKER et J. LUMSDEN, *chem. Society*, **73**, 502 (1898).

opération assez délicate. Aussi préfère-t-on généralement simplifier le mode opératoire, et partir de trois autres propositions corrélatives des précédentes :

Le point d'ébullition d'une solution est plus élevé que celui du dissolvant pur ;

La surélévation est proportionnelle à la concentration de la solution ;

Cette surélévation est égale pour des solutions *équimoléculaires* faites au moyen d'un même dissolvant.

La partie expérimentale de notre étude se trouve ainsi complètement transformée. Il ne s'agit plus de déterminer des tensions de vapeur, mais des points d'ébullition, ce que nous pouvons faire par des opérations relativement simples et faciles.

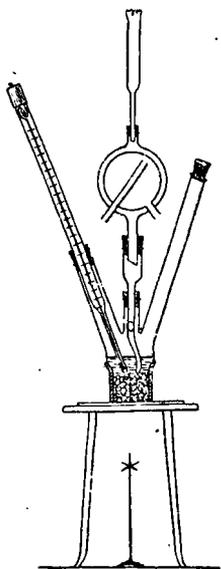


FIG. 35.

#### *Méthode Beckmann* (1).

L'appareil comprend un petit ballon muni de trois tubulures et percé inférieurement d'un fil de platine. Ce ballon repose sur un plateau d'amiante et se trouve protégé contre le rayonnement par une enveloppe en la même matière. Des trois tubulures l'une sert à l'introduction du dissolvant et de la substance, une autre reçoit un thermomètre Beckmann, la troisième est mise en rapport, par une allonge de forme spéciale, avec un réfrigérant *Söxhlet*.

Pour faire une expérience on met sur le fond du ballon une couche assez épaisse de billes de verre ; puis à l'aide d'une pipette on introduit une quantité pesée de dissolvant, et on allume le bec de Bunsen. La chaleur se communique au liquide par l'intermédiaire de la plaque d'amiante

(1) Je ne décris ici que le premier appareil *Beckmann*. Le deuxième appareil proposé par ce chimiste est relativement compliqué, et long à décrire. Un troisième modèle, proposé en 1896, ressemble tellement au

et du fil de platine. Lorsque l'ébullition a commencé, on règle la lampe de telle façon que le réfrigérant renvoie une goutte de liquide toutes les cinq ou dix secondes. On arrive ainsi lentement à établir une ébullition bien régulière, pendant laquelle la température marquée par le thermomètre n'oscille plus qu'entre d'étroites limites (quelques millièmes de degré). On connaît alors le point d'ébullition du dissolvant pur.

On introduit ensuite par la tubulure *ad hoc* une quantité pesée de la substance à étudier <sup>(1)</sup>, et au bout de quelques minutes, lorsque le thermomètre s'est fixé à une nouvelle position d'équilibre, on note encore une fois la température,

On continue de la sorte à ajouter successivement de nouvelles petites quantités de substance, et à constater le point d'ébullition de solutions de plus en plus concentrées.

Comme la durée totale des expériences est assez longue, on doit se défier des variations de la pression barométrique et n'opérer que par un temps calme.

### *Méthode Landsberger.*

Les appareils sont installés comme pour une distillation dans le courant de vapeur. Il est à remarquer toutefois que la vapeur qui traverse le liquide A ne sort par le tube latéral *b* qu'après avoir traversé la petite ouverture *a* et l'espace annulaire compris entre les tubes A et B <sup>(2)</sup>. Le point d'ébullition du

---

premier qu'une description en est inutile. Qu'il me suffise de dire que le ballon prend une forme plus cylindrique et repose directement sur une toile métallique, dont la surface restée libre est recouverte d'un carton d'amiante. Sur ce carton, et autour du petit ballon, on dispose un tube cylindrique en verre, destiné à modérer le rayonnement thermique. Enfin, des trois tubulures qui surmontent l'appareil, c'est la centrale qui reçoit le thermomètre. Une des tubulures latérales sert de réfrigérant, et reçoit à cet effet un appareil tubulaire à circulation d'eau intérieure.

(1) Les substances solides sont employées en morceaux compacts ou en pastilles comprimées. On peut aussi les laisser en poudre, à condition de les enserrer en une toile de platine à mailles très fines. Pour la pesée et l'introduction des liquides on fait usage d'une pipette recourbée de forme spéciale.

(2) Le tube A mesure 3 centimètres de diamètre et 16 centimètres de hauteur.

dissolvant se détermine de la manière suivante. Dans le tube A on met une quantité de liquide telle qu'à la fin de l'expérience la boule de thermomètre soit bien immergée (7 cc. d'éther ou de sulfure de carbone, 4 cc. de chloroforme ou d'acétone, 5 cc. d'alcool, 7 cc. d'eau, 0 cc. de benzol). Le ballon C reçoit du même liquide une quantité assez considérable (250 cc.). Après

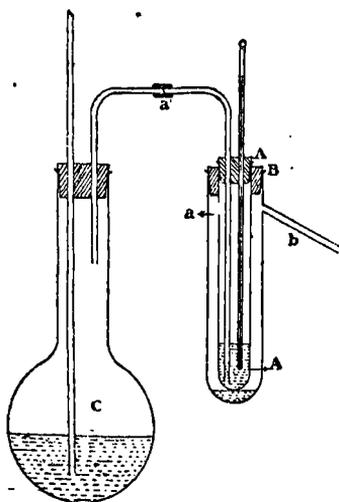


FIG. 36.

avoir bien rejoint toutes les parties de l'appareil, et y avoir adapté éventuellement un réfrigérant de Liebig, on fait bouillir le contenu du ballon C, de telle manière que les vapeurs émises aillent d'abord se condenser en A, mais finissent par y traverser le liquide en le portant à sa température d'ébullition. Au bout de quelques minutes (2 à 6) l'équilibre est atteint, et le thermomètre ne bouge plus.

Connaissant dès lors le point d'ébullition du dissolvant, on passe à l'étude d'une série de solutions. On commence par sécher le tube A et on le pèse au décigramme <sup>(1)</sup>; ensuite on y introduit une quantité pesée de substance et une quantité convenable de dissolvant. On rejoint les appareils, et on détermine comme ci-dessus le point d'ébullition de cette première solution. Dès que le thermomètre est devenu stationnaire, on isole à nouveau le tube A (en fermant momentanément les ouvertures *a* et *a'* à l'aide de petits bouchons); puis, après un bon nettoyage extérieur, on fait une nouvelle pesée au décigramme. De l'augmentation de poids on soustrait le poids de la substance dissoute, et on obtient le poids du dissolvant <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> On pèse le tube A garni de ses dépendances immédiates : bouchon de liège, tube coudé et thermomètre.

<sup>(2)</sup> Walker et Lumsden ont modifié la méthode de manière à observer, non pas le poids, mais le volume du dissolvant. — Une autre modification

Cette méthode a sur la précédente l'avantage d'une plus grande rapidité. Elle exige l'emploi d'un thermomètre sensible, dont le degré soit divisé en vingtièmes. D'après M. Landsberger, l'opérateur doit disposer d'une série d'instruments, dont chacun ait une échelle longue de vingt centimètres et ne marque qu'une dizaine de degrés.

*Remarque.* — Pour l'application de ces méthodes il faut que la substance dissoute ne prenne aucune part à l'ébullition. Son point d'ébullition doit être supérieur d'au moins 130 degrés à celui du dissolvant (1).

*Déductions théoriques.* — Les deux procédés que nous venons de décrire conduisent au même résultat. Ils nous disent que telle solution, dont la composition correspond à  $p$  grammes de substance dans 100 grammes de dissolvant, bout à  $\Delta$  degrés plus haut que le dissolvant. En nous appuyant sur les principes qui ont servi d'introduction à ce chapitre, nous pouvons faire le raisonnement suivant : si dans nos 100 grammes de dissolvant nous avons mis  $p$  fois moins (c'est-à-dire un gramme) de substance, la surélévation serait de  $\frac{\Delta}{p}$  degrés ; et si nous avons dissous un poids-moléculaire-gramme, la surélévation serait de  $\frac{\Delta}{p} M$  degrés. Nous calculons ainsi la surélévation moléculaire  $E$ , laquelle est indépendante de la nature de la substance dissoute et ne varie que suivant le dissolvant employé.

Pour un dissolvant donné nous connaissons  $E$  par deux moyens :

1° Nous pouvons dissoudre une substance de poids moléculaire bien connu, déterminer des valeurs corrélatives de  $p$  et  $\Delta$ , et appliquer l'équation

$$\frac{\Delta}{p} M = E.$$

du procédé, dans laquelle les tubes A et B se trouvent remplacés par un vase de Weinhold, (page 67), se trouve décrite par ERDMANN et UNRUH dans le *Zeitschr.-f. Anorg. Chem.*, **32**, 413. — Voir aussi le procédé LEHNER, *Ber.*, **36**, 1105.

(1) Concernant une méthode qui fait abstraction de cette condition, voir G. ODDO, *Gazz.* **32**, II. (1902).

2° Nous pouvons confirmer la valeur ainsi obtenue en faisant usage de la relation :

$$E = \frac{0,02 T^2}{l} \text{ (1).}$$

Dans cette formule,  $l$  représente la chaleur latente de vaporisation d'un gramme du dissolvant,  $T$  son point d'ébullition (en température absolue).

Voici pour quelques liquides les résultats obtenus :

	Point d'ébullition.	Constante E.
Ammoniaque liquide . . . . .	— 38° C.	3,4
Anhydride sulfureux liq. . . . .	— 10°	15,0
Éther éthylique . . . . .	35°	21,6
Acétone . . . . .	56°	17,1
Alcool éthylique . . . . .	78°	11,7
Eau . . . . .	100°	5,2
Acide acétique . . . . .	118°	25,3
Phénol . . . . .	183°	30,4
Sulfure de carbone. . . . .	46°	23,5
Chloroforme. . . . .	61°	36
Tétrachlorure de carbone . . . . .	76°	48,0
Benzol . . . . .	80°,3	26,7

*Application pratique.* — Une fois en possession de ce tableau, nous pouvons suivre le chemin inverse, et nous servir des procédés ébullioscopiques pour chercher le poids moléculaire d'une substance dissoute.

En principe, la connaissance de  $\rho$  et de  $\Delta$  pour une seule solution permet de calculer  $M$  d'après l'équation  $M = E \frac{\rho}{\Delta}$  (2).

(1) SV. ARRHENIUS, *Z*, **3**, 115 ; **4**, 550.

(2) Surtout lorsqu'il s'agit de solutions quelque peu concentrées, cette formule est avantageusement remplacée par une autre :

$$M = 100 E \frac{g}{V s \Delta},$$

dans laquelle  $g$  désigne le poids (grammes) de la substance dissoute,  $V$  le volume (c. c.) de la solution, et  $s$  la densité du dissolvant liquide pris à son point d'ébullition. — La démonstration de cette formule relève de la thermodynamique.

Mais, en réalité, il est généralement nécessaire d'examiner une série de solutions de concentrations différentes ( $p, p', p'' \dots p'''$  grammes de substance pour 100 grammes d'un même dissolvant) et de mesurer les surélévations corrélatives (allant par exemple de 0,2 à 3 ou 4 degrés). On obtient alors pour  $M$  une série de valeurs, que l'on réunit en un tableau graphique semblable à celui-ci :

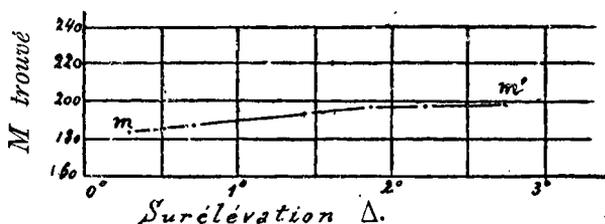


FIG. 37.

(La figure se rapporte à des solutions de phénanthrène dans du benzol.)

La courbe  $mm'$  se rapproche le plus souvent d'une ligne droite parallèle à l'abscisse. Mais dans certains cas (notamment pour une solution benzolique de phénanthrène), les solutions concentrées conduisent à des poids moléculaires trop élevés, correspondant à des associations de molécules. Dans les solutions les plus étendues l'anomalie se trouve atténuée, et la forme de la courbe laisse reconnaître quel serait le poids moléculaire (vrai) en solution infiniment diluée.

L'irrégularité signalée s'observe le plus souvent lorsqu'on fait usage de l'un des quatre derniers dissolvants de notre liste.

*Remarque.* — Les substances électrolysables, qui font exception à la loi de *van 't Hoff* sur la pression osmotique, se comportent ici également d'une manière tout à fait spéciale. En solution aqueuse, nous leur trouvons un poids moléculaire qui n'est qu'une fraction de la valeur minima prévue. Pour le chlorure de sodium, par exemple, le poids moléculaire prévu est  $\text{NaCl} = 58,5$ , tandis que la méthode ébullioscopique, appliquée à une solution étendue de ce sel, amène un chiffre voisin de 29,2. L'interprétation de cette difficulté est renvoyée au chapitre traitant de la constitution des solutions salines.

LE POINT DE CONGÉLATION (CRYOSCOPIE) <sup>(1)</sup>.

Lorsqu'une solution *étendue* commence à se congeler, la matière solidifiée est presque toujours du dissolvant pur <sup>(2)</sup>; et le phénomène continue à se passer de la sorte aussi longtemps que la partie encore liquide du dissolvant suffit à tenir en dissolution toute la substance ajoutée.

Le processus obéit à des lois semblables à celles qui servent de base aux méthodes ébullioscopiques :

Le point de congélation d'une solution est inférieur à celui du dissolvant pur ;

L'abaissement est proportionnel à la concentration de la solution ;

L'abaissement est le même pour des solutions équimoléculaires faites dans le même dissolvant.

Pour déterminer la température de congélation d'un liquide on applique de préférence *la méthode élaborée par Beckmann*. L'appareil se compose de deux larges tubes à réaction, engagés l'un dans l'autre de manière à laisser entre les deux parois de verre une couche d'air, mauvaise conductrice de la chaleur. Il faut en outre un thermomètre très sensible, gradué en centièmes de degré, et un agitateur en platine (*fig. 38*).

L'appareil se trouvant plongé dans un réfrigérant, dont la température doit être inférieure de 2 à 5 degrés au point de congélation prévu, on

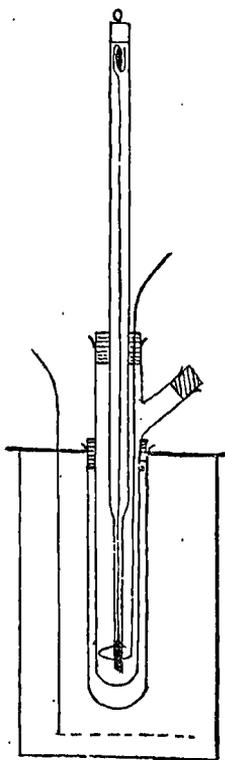


FIG. 38.

(1) BLAGDEN, *Philos. Trans.*, **78**, 277 (1788). — RÜDORFF, *Pogg. Ann.*, **114**, 63 (1861); **116**, 55; **145**, 599. — DE COPPET, *Ann. chim. phys.*, [4] **23**, 336 (1871); **25**, 502; **26**, 98. — RAOULT, *Ann. chim. phys.*, [5] **20**, 217 (1880); **28**, 133 (1883); [6] **2**, 66; **4**, 401; **8**, 289; **11**, 93. — *Z.* **2**, 488. — BECKMANN, *Z.* **2**, 638; **7**, 324; VAN 'T HOFF, *Z.* **1**, 481.

(2) J'emploie le mot *congélation* comme synonyme général de *solidification*.

introduit dans le tube intérieur une certaine quantité du liquide à étudier, et on met l'agitateur en mouvement. Le liquide se refroidit, mais reste encore en surfusion à quelques dixièmes de degré au-dessous de son point de solidification. En ce moment on provoque une congélation partielle, soit en accélérant les mouvements de l'agitateur, soit en amorçant la cristallisation. Aussitôt la solidification commence, et le dégagement de chaleur latente suffit pour faire monter le thermomètre jusqu'au point de congélation exact (Un excédent de chaleur disponible serait insensible au thermomètre, car il ne pourrait servir qu'à remettre en fusion une partie du liquide congelé).

On fait cette opération une première fois avec le dissolvant choisi. Après quoi l'on passe à l'étude d'une série de solutions de concentration variée, de manière à constater des dépressions allant, par exemple, de 0,2 ou 0,5 à 4 degrés, et au delà.

*Remarques.* — L'introduction de la substance à dissoudre se fait comme il a été dit en une note au chapitre précédent. Certains dissolvants hygroscopiques, tels que l'acide acétique et le phénol, doivent être tenus à l'abri de l'humidité atmosphérique (').

*Les déductions théoriques* sont absolument parallèles à celles que nous avons faites au chapitre précédent. Étant  $\Delta$  degrés l'abaissement produit par la présence de  $p$  grammes de substance dans 100 grammes de dissolvant, l'abaissement moléculaire sera

$$\frac{\Delta}{p} M = C.$$

Or cette valeur est indépendante de la nature de la substance dissoute, et ne varie que suivant le dissolvant employé.

Pour un dissolvant donné nous connaissons  $C$  par deux moyens :

---

(<sup>1</sup>) Lorsqu'on opère avec un pareil dissolvant, on doit entretenir un courant d'air sec dans la partie supérieure du tube-laboratoire. Ce courant peut entrer par le bouchon de la tubulure latérale, et sortir à travers l'autre liège, le long de l'agitateur.

1° Nous pouvons employer comme matière dissoute une substance de poids moléculaire connu, et faire usage de l'équation ci-dessus.

2° Nous pouvons appliquer la formule de *van 't Hoff* (1) :

$$C = \frac{0,02 T^2}{r}$$

dans laquelle T représente la température (absolue) de congélation, et r la chaleur latente de fusion d'un gramme du dissolvant.

Voici en un tableau les constantes C trouvées pour quelques liquides.

	C expérimen- tal	C théor. que	T	r
Eau	18,5	18,8	273°	79,4 petites calories.
Acide acétique	38,6	39,7	289°,7	42,2 cal.
Phénol	74	74	313°	25 »
Acide formique	27,7		281°,5	
Bromure d'éthylène	118		282°	
Benzol	50	52,4	278°	29,5 »
Naphtaline	69	69	352°	36 »
Nitrobenzol	70,7	69,2	276°	22 »

*Application.* — Une fois ce tableau bien établi, on peut faire servir la méthode cryoscopique à la détermination du poids moléculaire d'une substance dissoute. En principe, il

(1) Dans les calculs du savant Néerlandais  $p$  désigne le poids de la substance dissoute dans  $(100 - p)$  gr. de dissolvant. Pour l'étude de solutions étendues, cette différence d'avec le système de *Raoult* n'a pas grande importance. — Z, 1, 481 (1887). —

suffirait d'examiner une seule solution de cette substance, et de calculer  $M = C \frac{\rho}{\Delta}$  (1).

Mais en pratique il est, non seulement recommandable, mais absolument nécessaire d'étudier une série de solutions à des concentrations différentes et de calculer  $M$  pour chaque opération. Réunissant alors les résultats en un tableau graphique, on porte les dépressions sur l'abscisse et les valeurs  $M$  sur l'ordonnée, et on trace la courbe des poids moléculaires. On constate alors, dans beaucoup de cas, que les solutions les plus étendues donnent seules des résultats satisfaisants. Les solutions concentrées renferment la substance dissoute à l'état de molécules plus ou moins associées, et conduisent à des poids moléculaires trop grands, incompatibles avec les prévisions du chercheur.

L'anomalie apparaît surtout très prononcée lorsqu'on étudie des substances hydroxylées (alcools, acides organiques, phénols, oximes ou même amides) dans certains dissolvants réputés associants, tels que le benzol, la naphthaline et le nitrobenzol.

#### *Remarques importantes :*

1° *Concernant les électrolytes.* — L'exception, que nous avons déjà rencontrée deux fois, se reproduit encore ici : l'étude cryoscopique des électrolytes, en solution aqueuse, annonce des poids moléculaires beaucoup trop petits.

Remarquons toutefois qu'il y a des degrés dans le caractère électrolyte, et que certains acides et certaines bases, dont les solutions ne conduisent que très peu le courant électrique, produisent une dépression quasi normale du point de congé-

(1) Quelques auteurs préfèrent écrire

$$M = 100 C \frac{g}{V s \Delta},$$

en exprimant par  $g$  le poids de la substance dissoute, par  $V$  le volume de la solution, et par  $s$  la densité du dissolvant liquide (à son point de congélation). — La démonstration sera faite en thermodynamique.

lation : tels sont l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

2° *Concernant les « solutions solides » et les « cryohydrates ».* — Nous avons dit que lorsqu'une solution se congèle la matière solidifiée est du dissolvant pur.

Or, lorsque le dissolvant et la matière dissoute sont isomorphes ou de nature chimique très semblable, il peut arriver que la matière solidifiée soit un mélange des deux corps en présence, et constitue ce que l'on a appelé une « *solution solide* ».

Tel est le cas pour des solutions de thiophène, de pyrrol, de pipéridine ou de quinoléine dans du benzol : ou encore pour des solutions d'indol, de quinoléine ou de  $\beta$ -naphtol dans de la naphtaline.

D'autre part, lorsqu'on prolonge indéfiniment le refroidissement d'une solution, il se sépare une glace de plus en plus abondante et par là même la solution se concentre et manifeste un point de congélation de plus en plus abaissé. Mais il vient un moment où la solution rémanente se trouve concentrée jusqu'à saturation et où la formation de glace s'accompagne nécessairement d'un dépôt correspondant de substance dissoute. L'enlèvement de chaleur ne produit plus dès lors un triage de matériaux, mais une solidification en bloc, laquelle se laisse achever à *température constante*. Le mélange solide ainsi obtenu a reçu le nom de « *cryohydrate* ».

#### LE THERMOMÈTRE BECKMANN (1).

Pour l'exécution des essais ébullioscopiques et cryoscopiques on se sert le plus souvent d'un thermomètre spécial, construit par *Beckmann*. L'instrument se compose d'une tige graduée très capillaire, disposée entre deux réservoirs à mercure. Le réservoir inférieur est relativement grand et fonctionne comme dans un thermomètre ordinaire. Le réservoir supérieur est

---

(1) BECKMANN, Z. 2, 643 (1888).

construit comme le montre la figure, et renferme du mercure auxiliaire.

La graduation ne comporte que 5 ou 6 degrés, divisés en centièmes, mais l'opérateur peut faire en sorte qu'à une température déterminée la colonne mercurielle vienne se terminer quelque part dans la graduation.

Supposons que l'on veuille faire de la cryoscopie en solution acétique, c'est-à-dire à une température voisine de  $16^{\circ}$ . Dans un bain quelconque, on chauffe l'instrument jusqu'à ce que la colonne mercurielle aille se souder au mercure du réservoir supérieur. Puis, dans un second bain dont la température est indiquée par un thermomètre ordinaire, on ramène l'instrument à une température de  $18$  à  $19^{\circ}$ . En ce moment, quelques légers chocs du réservoir supérieur contre la main de l'opérateur suffisent pour provoquer la séparation de la colonne (en *a* dans la figure 39). Un refroidissement ultérieur, jusque vers  $16^{\circ}$ , ramène le niveau indicateur du mercure en plein dans la graduation.



FIG. 39.

Le même instrument se laisse ainsi adapter aux températures  $0^{\circ}$ ,  $16^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$ , etc. Pour des mesures très exactes il convient de considérer les divisions de l'échelle comme arbitraires, et de mesurer la valeur momentanée du degré par comparaison avec un thermomètre normal. On peut aussi faire usage de la table de corrections de *Grützmacher*, et obtenir des indications suffisamment exactes en multipliant les surélévations (ébullioscopiques) ou les dépressions (cryoscopiques) constatées par l'un des facteurs suivants :

vers	—	$35^{\circ}$	à	—	$30^{\circ}$	par	0,977
»		$0^{\circ}$	à		$5^{\circ}$	»	0,995
»		$45^{\circ}$	à		$50^{\circ}$	»	1,015
»		$95^{\circ}$	à		$100^{\circ}$	»	1,032
»		$145^{\circ}$	à		$150^{\circ}$	»	1,045
»		$195^{\circ}$	à		$200^{\circ}$	»	1,053
»		$245^{\circ}$	à		$250^{\circ}$	»	1,055

*Remarque.* — Pour compléter notre étude il conviendrait de dire un mot d'une méthode osmotique élaborée par *Nernst*

et mise en pratique par *Tolloczko*. La base expérimentale en est très simple : une solution éthérée d'une substance *S* (insoluble dans l'eau) dissout moins d'eau que l'éther pur, et du changement survenu dans la solubilité réciproque des deux liquides on peut déduire le poids moléculaire de *S*. Mais la théorie du procédé ne laisse pas que d'être assez compliquée ; et comme d'ailleurs les applications sont peu nombreuses, je me contente de signaler au lecteur les mémoires originaux (1).

#### LA THÉORIE DE LA PRESSION OSMOTIQUE (2).

Dans une masse gazeuse les noyaux moléculaires sont séparés les uns des autres par des distances tellement considérables que l'attraction réciproque de ces particules matérielles se trouve extrêmement affaiblie. Cette attraction n'est cependant point nulle et, pour l'état gazeux comme pour l'état liquide, il convient de tenir compte d'une tension superficielle et d'un certain degré de cohésion. Du jeu des attractions intermoléculaires résulte une force coërcitive, un sorte d'*auto-compression*, qui collabore avec la pression extérieure pour contrecarrer la force d'expansion.

Lorsque la compression d'un gaz est conduite *isothermiquement*, la pression, que ce gaz exerce en vertu de l'énergie de translation de ses molécules, s'accroît de telle manière que le produit  $p v$  demeure approximativement constant. En d'autres termes,  $p$  vaut  $\frac{\text{une constante}}{v}$ , et les variations de  $p$  sont en raison inverse de celles de  $v$ .

Mais, d'après la théorie de *Van der Waals*, l'*auto-compression* s'accroît simultanément et d'une manière bien plus rapide. Cette force s'exprime par  $\frac{\text{une constante}}{v^2}$ , de sorte que ses variations sont en raison inverse du carré de celles du volume.

(1) NERNST, *Z.*, 6, 16. — KÜSTER, *Ber.*, 27, 324, 328. — TOLLOCZKO, *Ber.*, 28, 804.

(2) Cet article est à rapprocher de la théorie cinétique de l'état gazeux et des considérations présentées à l'appui de l'équation de *Van der Waals*.

Par la compression progressive d'un gaz on peut donc éventuellement réaliser un état de choses tel, que la force d'expansion soit victorieusement combattue par l'autocompression, c'est-à-dire que la matière traitée *limite spontanément son volume et passe à l'état liquide*.

La concurrence entre les deux forces antagonistes ne commence à devenir possible que dans les *conditions critiques* de la substance étudiée. Plus la température est inférieure au point critique, plus facilement les forces attractives l'emportent et plus grande aussi devient la contraction qui accompagne le changement d'état (1).

Nous ferons remarquer que tout le long de cet exposé nous n'avons pas eu besoin de supposer que le processus isothermique fût accompagné d'une modification de la force vive de translation des molécules, ni que cette force vive fût moindre à l'état liquide qu'à l'état gazeux. Nous nous appuyons sur cette remarque pour présenter l'interprétation de la *pression osmotique*.

\* \* \*

Tout d'abord nous considérons le système représenté par la figure 40 : deux compartiments cylindriques, dont l'un renferme de l'hydrogène pur et l'autre un mélange d'hydrogène et d'azote, sont séparés par un piston perméable à l'hydrogène seulement (un piston de palladium remplirait sensiblement la condition posée). — Point n'est besoin de longues réflexions pour comprendre : 1° que l'hydrogène est constamment à la même concentration dans les deux compartiments, et 2° que la seule pression qui tend à déplacer le piston provient de l'azote, et se montre égale à la tension que ce gaz manifesterait s'il occupait à lui seul un volume égal à celui du mélange  $H_2 + N_2$ .

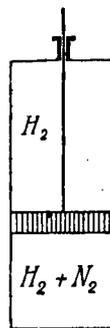


FIG. 40.

(1) Le dégagement de la « chaleur de liquéfaction » correspond au travail extérieur subi par le système, et à la satisfaction donnée aux attractions intermoléculaires (c'est-à-dire à une perte d'énergie potentielle). — A la température critique cet effet thermique est théoriquement nul.

Prenons maintenant un *système liquide*, formé de deux couches superposées : une solution étendue et du dissolvant pur (*fig. 41*).

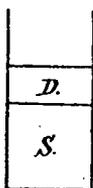


FIG. 41.

La physique nous apprend qu'il se produit un phénomène de *diffusion*, et que la substance dissoute se répand dans le dissolvant supplémentaire mis à sa portée. — La chose n'a d'ailleurs rien qui doive nous étonner. En effet, *les molécules dissoutes* se trouvent sous une double influence : 1° l'attraction des molécules dissolvantes <sup>(1)</sup>, et 2° leur propre force vive de translation. Or, au point de vue des attractions, la place occupée *par une molécule dissoute* est assez indifférente : où que cette molécule voyage dans l'intérieur du système liquide, ses affinités sont satisfaites d'une manière sensiblement constante.

Les molécules dissoutes peuvent donc se répandre comme si elles obéissaient uniquement à leur énergie de mouvement. Et, par conséquent, la substance dissoute tend à augmenter de volume, absolument comme le ferait une quantité équimoléculaire d'une substance gazeuse, mise dans les mêmes conditions de volume et de température.

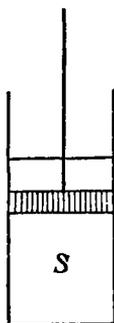


FIG. 42.

La *diffusion* se fait donc sous l'influence de ce que l'on peut appeler la « pression gazeuse » de la matière dissoute. Si néanmoins le phénomène progresse avec une grande lenteur, cela tient à l'extrême division de la matière à transporter et au peu de longueur des parties rectilignes des chemins moléculaires.

Lorsqu'il s'agit d'une simple expérience de diffusion, la force expansive de la matière dissoute ne se manifeste pas par une pression extérieure. Mais si entre les deux couches de notre système liquide nous interposons un piston muni d'une paroi semipermeable (*fig. 42*), nous réalisons un état de choses absolument semblable à notre système gazeux de la

(1) Nous considérons une *solution étendue*, dans laquelle chaque molécule dissoute se trouve entourée de molécules dissolvantes, tandis que les relations de *vicinité entre molécules dissoutes* sont relativement très rares.

figure 40. Le piston, en effet, se meut librement dans le dissolvant, et la seule pression qu'il éprouve émane de la matière dissoute. Cette pression, mesurée par les expériences de Pfeffer, a reçu le nom de *pression osmotique*, et se montre égale à la force d'expansion que la substance dissoute manifesterait si, à la température de l'expérience, elle était gazeuse et occupait un volume égal à celui de la solution (*loi de van 't Hoff*).

La théorie cinétique rend donc parfaitement compte du résultat expérimental. Elle présente en outre l'avantage de nous montrer que la substance dissoute, tout en développant « pression gazeuse », se trouve soumise aux attractions moléculaires qui sont le propre de l'état liquide. Cette substance n'est pas gazéifiée, et ne manifeste d'ailleurs sa force expansive que dans les limites du système liquide dont elle fait partie (\*).

#### APPENDICE.

##### *La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides.*

Supposons qu'il s'agisse de deux liquides A et B qui, pris isolément à une température  $t$ , manifesteraient des tensions  $a$  et  $b$ . Pour émettre une prévision quelconque concernant la tension d'un mélange de ces substances, il faut distinguer plusieurs cas.

1° *Les liquides A et B sont insolubles l'un dans l'autre.* — Ils forment alors deux couches, et la tension de vapeur totale est égale à la somme  $a + b$  des tensions individuelles (\*\*). Cet état de choses est représenté par le diagramme ci-contre, dans lequel les points extrêmes de l'abscisse correspondent aux substances pures A et B, tandis que les points intermédiaires se rapportent à des mélanges de 100 —  $x$  parties de A avec

(\*) Comparer : VAN 'T HOFF, Z. 1, 481 ; 5, 174. — LOTHAR MEYER, Z. 5, 23. — J. E. MILLS, *Journ. of phys. chem.*, 6, 209 (Amérique).

(\*\*) Absolument comme si on réunissait sous une même cloche les liquides A et B contenus, à l'état de pureté, dans deux capsules distinctes.

$x$  parties de B. Les tensions de vapeur sont portées en coordonnées, et prennent invariablement la valeur  $a + b$  dès qu'il s'agit effectivement d'un mélange.

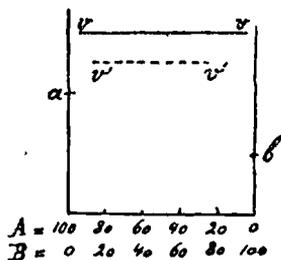


FIG. 43.

2° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en proportion limitée.* Si alors l'une des deux substances n'est pas suffisamment prédominante pour dissoudre la totalité de l'autre, il y a encore une fois formation de *deux couches liquides*, constituant des solutions saturées de B dans A et de A dans B (\*). Ces couches se font

équilibre, non seulement à leur contact immédiat, mais encore par l'intermédiaire de la vapeur émise, cette dernière ayant la même tension et la même composition quelle que soit la couche dont elle émane. Il résulte de là que la tension totale du système est égale à celle de chacune des couches coexistantes ; et cette tension est nécessairement inférieure à  $a + b$  parce que la dissolution réciproque des substances A et B provoque une diminution des tensions de vapeur individuelles.

Toutes les fois que les quantités relatives des deux liquides permettent la formation de deux couches, la tension de vapeur du mélange doit donc prendre à la température  $t$  une valeur constante, inférieure à  $a + b$ . C'est ce qui est représenté par la ligne ponctuée  $v''v'$  de la figure 43.

3° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en toute proportion.* — La tension de vapeur du mélange est encore une fois inférieure à  $a + b$ .

Mais là ne se bornent pas nos prévisions.

Supposons, en effet, qu'à une grande quantité du liquide A nous ajoutons une petite quantité de B. Le premier interviendra dans la pression totale par une valeur  $\alpha$ , plus petite que  $a$ , vu que sa tension se trouve diminuée par la présence du liquide B dissous. Quant à ce dernier, il exercera une ten-

(\*) La composition quantitative des couches dépend de la température et de la nature des substances mélangées.

sion  $\beta$ , dont la valeur dépend avant tout de la solubilité de la vapeur de B dans le liquide A, et peut être supérieure ou inférieure à la différence  $a - \alpha$ . D'où il suit que la somme des tensions  $\alpha + \beta$  peut être supérieure ou inférieure à la tension du liquide A pris à l'état de pureté, et que par conséquent le trait initial d'une courbe émanant du point  $a$  peut prendre une direction plus ou moins ascendante ou descendante. La figure 44 tient compte de trois directions différentes.

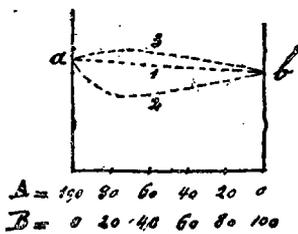


FIG. 44.

Les mêmes considérations s'appliquent au mélange d'une petite proportion du liquide A à une grande quantité de B, de sorte que le trait final d'une courbe aboutissant au

point  $b$  peut être lui aussi plus ou moins dirigé vers le haut ou vers le bas.

Étant admis que la tension des mélanges de composition intermédiaire doit varier d'une manière continue, on comprend que les traits (initial et final), dont il vient d'être question, doivent être reliés entre eux par des courbes plus ou moins semblables à celles de la figure 44.

La confirmation de cette théorie résulte d'un travail expérimental de *Konowalow* (1). D'après cet auteur les courbes 1, 2 et 3 du diagramme représentent (qualitativement !) les tensions de vapeur des mélanges suivants :

Courbe	Substance A.	Substance B.	Température d'expérimentation.
1	Alcool méthylique	Eau	65° C.
» 2	Acide formique	Eau	42°
» 3	Alcool propylique	Eau	88°

### *La distillation d'un mélange de deux liquides.*

Les considérations que nous venons de présenter sont de nature à nous faire comprendre les circonstances qui accom-

(1) KONOWALOW, *Wied. Ann.*, 14, 34 et 219 (1881).

pagnent la distillation d'un mélange de deux liquides. Pour étudier cette question nous ferons les mêmes distinctions que tout à l'heure.

1° *Les deux liquides A et B sont insolubles l'un dans l'autre.* — Si nous avons affaire uniquement à la plus volatile des deux substances nous ne pourrions la faire bouillir qu'en la portant à une température  $t$  à laquelle la tension de vapeur  $a$  devient égale à une atmosphère. Mais lorsque la substance A se trouve additionnée de la substance B, c'est la somme des tensions  $a + b$  qui fait équilibre à la pression barométrique, et par conséquent l'ébullition du mélange se produit à une température inférieure à  $t$ . — Si alors nous prolongeons l'opération, de manière à réaliser *une distillation*, la température se maintient constante aussi longtemps que le résidu bouillant constitue un mélange (1) ; et dans la vapeur émise, ainsi que dans le distillat, les substances A et B se trouvent représentées par des nombres de molécules qui sont proportionnels aux tensions individuelles  $a$  et  $b$ .

2° *La solubilité mutuelle des deux liquides est limitée.* — Ce cas est extrêmement semblable au précédent. Le point d'ébullition du mélange est généralement inférieur à celui de la substance la plus volatile ; et aussi longtemps que le résidu bouillant forme *deux couches*, la température et la composition de la vapeur demeurent invariables.

Dans l'industrie, tout autant que dans les laboratoires, il arrive fréquemment que l'on *distille* une substance *dans un courant de vapeur d'eau*. La température d'ébullition est alors généralement inférieure à  $100^\circ$ , et si la substance traitée manifeste une tension quelque peu appréciable et possède un assez grand poids moléculaire, elle peut figurer dans le distillat par une proportion très notable. Supposons, par exemple, que nous opérions sur du nitrobenzol, corps très peu soluble dans l'eau. La distillation se fait vers  $99^\circ$ , et comme à cette température la tension de vapeur de l'eau vaut 733 millimètres de mercure, celle du nitrobenzol est de 760-733 ou 27 millimètres. La

---

(1) En effet, la tension de vapeur maintient une valeur constante, ainsi que le montre la figure 43.

vapeur émise renferme donc, pour 733 molécules  $H_2O$ , 27 molécules  $C_6H_5NO_2$ ; c'est-à-dire pour  $733 \times 18$  parties d'eau  $27 \times 123$  parties de nitrobenzol. Ce dernier forme donc environ la cinquième partie du distillat.

3° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en toute proportion.* — Dans ce cas le point d'ébullition et la composition du distillat varient pendant toute la durée de la distillation (1). Remarquons, en effet, qu'à chaque instant la vapeur émise enlève de préférence le corps le plus volatil (A), laissant l'autre s'accumuler dans le résidu bouillant. Ce résidu change donc de composition et de propriétés : à mesure que la distillation progresse il s'enrichit en substance peu volatile (B) et donne des vapeurs dans lesquelles cette substance intervient par une proportion de plus en plus considérable ou même prédominante. En même temps, puisque la volatilité du mélange bouillant décroît, le maintien de l'ébullition demande une température de plus en plus élevée.

Ce genre de distillation permet d'opérer la séparation des corps A et B, séparation qui n'est certainement pas parfaite du premier coup, mais que l'on peut rendre très satisfaisante en recueillant le distillat en plusieurs parties (correspondant à des intervalles déterminés de température), et en répétant sur ces parties l'opération de la *distillation fractionnée*.

Pour un *mélange d'eau et d'alcool méthylique* la température de distillation peut varier de  $66^\circ$  à  $100^\circ$ , et se montre progressivement ascendante. Le distillat, initialement riche en alcool, devient de plus en plus aqueux; et, par un fractionnement suffisamment répété, on peut obtenir deux portions extrêmes constituées par des substances pures.

Mais pareille séparation n'est pas toujours possible. Supposons, en effet, qu'il s'agisse d'un *mélange d'eau et d'acide formique*. La matière la moins volatile, c'est-à-dire le produit de queue de la distillation, est un *mélange* de 25 parties d'eau et 75 parties d'acide (2); et le produit de tête est de l'eau ou

---

(1) Nous supposons que les substances mélangées n'aient point, par hasard, le même point d'ébullition!

(2) Voir la courbe 2 de la figure 44.

de l'acide suivant que la teneur en eau de la solution primitive est supérieure ou inférieure à 25 %.

D'un *mélange d'eau et d'alcool propylique* on retire comme produit de tête un mélange d'environ 30 parties d'eau et 70 parties d'alcool <sup>(1)</sup> et comme résidu final de l'eau ou de l'alcool, suivant que le mélange traité renferme plus ou moins que 30 % d'eau.

D'après ces explications, il est aisé de comprendre qu'un mélange de 25 p. d'eau + 75 p. d'acide formique, ou de 30 p. d'eau + 70 p. d'alcool propylique, distille tel quel à température constante. Voici encore une couple d'autres mélanges qui se distinguent par un point de distillation-fixe :

32 p. d'eau + 68 p. d'acide nitrique,	point d'ébullition 126°,
79,8 p. d'eau + 20,2 p. d'acide chlorhydrique,	» 110°.

La composition quantitative de tous ces mélanges est plus ou moins sujette à varier suivant la pression sous laquelle on fait la distillation, preuve qu'ils ne constituent pas de véritables hydrates avec un nombre déterminé de molécules d'eau.

---

(1) Courbe 3 de la figure 44.

# TROISIÈME PARTIE.

---

## I. — La thermochimie.

### LA CALORIE.

La calorie des physiciens est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à 1 gramme d'eau pour élever sa température de 0 à 1°.

En pratique, il est plus simple de rapporter la calorie à la température ordinaire des laboratoires, soit 15 ou 18° C. Comme la chaleur spécifique de l'eau n'est pas absolument constante, la nouvelle unité diffère quelque peu de l'ancienne. Elle est un peu plus petite, ainsi que le démontre le tableau suivant (1) :

Chaleur spécifique de l'eau à

0° . . . . .	1,00664
15° . . . . .	1,00000
18° . . . . .	0,99959
20° . . . . .	0,99947
25° . . . . .	1,00005
30° . . . . .	1,00241

Dans la suite de cet ouvrage, l'unité, qui vient d'être définie, sera désignée par l'abréviation *cal.* : c'est la *petite calorie*.

---

(1) BARTOLI et STRACCIATI, *Nuovo Cimento* [3], 32.

Dans bien des cas nous ferons usage d'une unité mille fois plus grande, la *grande Calorie*, rapportée au kilogramme d'eau et désignée par *Cal.* : cette dernière se trouve mieux en rapport avec le degré d'exactitude des opérations calorimétriques. Dans son traité de chimie théorique, le professeur *Ostwald* désigne par *k* la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer de 0 à 100°, 1 gramme d'eau. Cette unité vaut approximativement 100 petites calories.

#### L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (1).

D'après les travaux d'un grand nombre de savants (*Foule, D<sup>r</sup> Mayer, Favre, Hirn*, et autres), une grande Calorie vaudrait environ 425 kilogrammètres de travail mécanique. Les déterminations les plus récentes (de *Foule, Miculescu, Griffiths* et *Rowland*) donnent comme résultat moyen 427 kilogrammètres.

Une petite calorie vaudrait donc 427 gramme-mètres, ou 42 700 gramme-centimètres, ou encore  $42\,700 \times 980,96$  ergs.

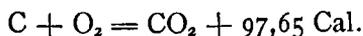
Dans un travail récent, *Rowland* a calculé les rapports :

$$\begin{array}{l} \text{A } 15^{\circ}, \text{ une petite calorie} = 41\,890\,000 \text{ ergs.} \\ \text{A } 18^{\circ}, \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad = 41\,830\,000 \gg \end{array}$$

Nous pouvons prendre ce dernier chiffre comme l'équivalent moyen d'une petite calorie.

#### NOTATION THERMOCHIMIQUE.

En thermochimie, les symboles des éléments représentent des poids atomiques-grammes. Ainsi l'équation




---

(1) Lire à ce sujet l'introduction à la cinquième partie de ce livre.

exprime que la chaleur de combustion de 12 grammes de carbone (amorphe) par 32 grammes d'oxygène dégage 97,65 Calories.

De même



indique en grandes calories la chaleur de formation de 36<sup>gr</sup>,45 d'acide chlorhydrique (gazeux).

*Julius Thomsen* écrit les équations thermochimiques d'une manière très expressive ('). Il sépare par une virgule les substances agissantes, et les réunit dans une parenthèse.

(H, Cl)	= 22,0 C.,	chaleur de formation de l'HCl gazeux.
(HCl, <i>aq</i> )	= 17,4 C.,	chaleur de dissolution de 36 <sup>gr</sup> ,45 d'HCl dans beaucoup d'eau.
(H, Cl, <i>aq</i> )	= 39,4 C.,	chaleur de formation de l'HCl dissous.
(H <sub>2</sub> , O)	= 58,3 C.,	pour l'eau à l'état de vapeur.
	69,0 C.,	pour l'eau liquide (vers 18°).
	70,4 C.,	pour l'eau solide (à 0°).
(NaOH <i>aq</i> , HCl <i>aq</i> )	= 13,7 C.,	chaleur de neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique, en solution étendue.

#### INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS.

*Le thermomètre.* — La sensibilité d'un thermomètre dépend des capacités relatives du réservoir de mercure et du tube capillaire.

Pour usages calorimétriques, le thermomètre doit être très sensible et avoir le degré divisé en cinquantièmes ou en centièmes.

L'exactitude de l'instrument n'est jamais que relative, et même les meilleurs thermomètres doivent être munis d'une table de corrections. Pour dresser cette dernière, on peut se contenter de comparer les indications de l'instrument à

(') J. THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, 4 volumes. Leipzig 1882-1886.

Nombreuses publications dans divers périodiques.

corriger à celles d'un thermomètre à air, ou à celles d'un instrument normal gradué lui-même d'après un thermomètre à air. On trouve actuellement dans le commerce des thermomètres corrigés par certains établissements officiels (tels que la *Physikalisch-technische Reichsanstalt* de Berlin-Charlottenburg).

La *vérification directe* du point 0° se fait le mieux par la méthode cryoscopique, au moyen de l'appareil *Beckmann*. Il suffit de fixer le thermomètre dans l'éprouvette centrale garnie d'une quantité suffisante d'eau pure, de refroidir tout le système à quelques degrés sous 0, et de provoquer ensuite la cristallisation d'une partie de l'eau surfondue. La température s'élève, et l'ascension du mercure s'arrête au 0 exact.

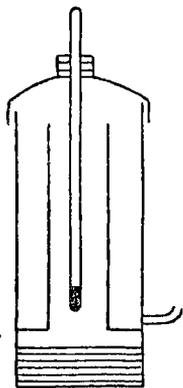


FIG. 45.

Pour contrôler directement l'exactitude du point 100°, on fait usage de l'appareil ci-contre. L'eau que l'on y fait bouillir doit être pure, et le thermomètre doit être suspendu dans la vapeur. Le niveau supérieur du mercure ne peut sortir que très peu de l'appareil. — *N. B.* L'opération ne donne une indication exacte que si l'ébullition se fait sous la pression de 760 millimètres de mercure. Pour chaque millimètre de plus ou de moins, le point d'ébullition change de  $\frac{3}{80}$  de degré. L'erreur au point 100° affecte les degrés inférieurs proportionnellement à leur distance du point 0 exact.

Admettons un instant que les points 0 et 100° gravés sur l'échelle soient bien à leur place. Il en sera de même des traits équidistants marquant les températures intermédiaires, à condition que la capillaire soit d'un diamètre intérieur bien uniforme. Cette condition n'est généralement pas remplie, et une nouvelle liste de corrections résulte du *calibrage* de l'appareil (voir le *Hand-und Hilfsbuch* d'Ostwald).

Il n'est point difficile de combiner les effets des trois genres de corrections en une même table ou en une même représentation graphique (courbe de corrections).

Les indications d'un thermomètre corrigé expérimentalement ne concordent pas absolument avec celles d'un thermo-

mètre gradué par comparaison directe ou indirecte avec un thermomètre à air. Cela tient à des particularités dans la dilatation relative du mercure et du verre.

Quel que soit le procédé de contrôle adopté, il faudra, pour lire des températures vraies, tenir compte des remarques suivantes :

1° Lorsqu'un thermomètre a été chauffé à une température plus ou moins élevée, à 100° par exemple, le verre ne revient pas immédiatement à son volume primitif. Il persiste une certaine dilatation, de sorte que dans la glace fondante le mercure descend au-dessous du 0. Cette dilatation rémanente ne disparaît que lentement (après des jours ou des mois), de sorte que si un thermomètre est destiné à servir habituellement à haute température, il est rationnel de déterminer les principaux points de repère après avoir maintenu l'instrument pendant une demi-heure à la température en question. (L'importance de la dilatation rémanente est réduite au minimum dans les nouveaux thermomètres en verre d'Iéna.)

2° Le même thermomètre dans le même milieu marque une température légèrement différente suivant que l'arrêt de la colonne mercurielle a eu lieu en montant ou en descendant. La différence tend à disparaître lorsqu'on imprime à l'instrument quelques légères secousses. Pour faire des observations comparables, il convient de procéder toujours de la même manière et de faire en sorte que le mercure arrive à son point d'équilibre en montant.

3° Pour bien lire une température, on doit placer l'œil à hauteur du niveau mercuriel à apprécier. On évite ainsi l'erreur dite de parallaxe.

#### LE CALORIMÈTRE.

Les déterminations thermochimiques se font le plus souvent par la méthode des mélanges, dans un calorimètre à eau.

Ce dernier consiste en un vase cylindrique d'une capacité minima de 500 centimètres cubes. Pour des dimensions moindres, la surface augmente trop fortement par rapport au

volume et la température du calorimètre dépend dans une trop forte mesure de celle du milieu ambiant. Pour diminuer autant que possible l'influence du rayonnement, on choisit des calorimètres à surface polie. De plus, on entoure l'instrument d'une

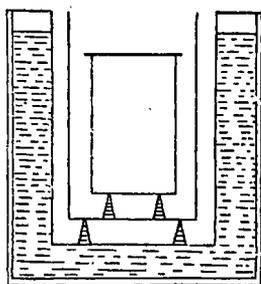


FIG. 46.

enveloppe en métal poli, placée elle-même sur des supports mauvais conducteurs dans un vase annulaire rempli d'eau. Une garniture extérieure en feutre complète l'installation. Pour éviter autant que possible la perte de chaleur par évaporation de l'eau du calorimètre, on munit ce dernier d'un couvercle présentant les ouvertures nécessaires pour le passage du thermomètre et d'un agitateur.

Tel est en somme l'instrument de M. *Berthelot*.

*Julius Thomsen* fait usage d'un dispositif plus simple. Il se contente d'entourer le vase calorimétrique d'une seule enceinte, limitée par une enveloppe cylindrique en carton ou en ébonite. En revanche, il prend des précautions extraordinaires pour maintenir dans son laboratoire une température aussi constante que possible, voisine en toute saison de 18° C.

Le vase calorimétrique est construit de préférence en platine, Ce métal résiste à la plupart des agents chimiques et présente en outre l'avantage d'une très faible chaleur spécifique. On emploie également des calorimètres en nickel, en laiton et même en verre. Ce dernier est plus ou moins attaqué par les liquides et offre surtout le défaut d'une grande chaleur spécifique.

Chaleur spécifique :

Platine . . . . .	0,032
Argent . . . . .	0,057
Nickel . . . . .	0,110
Laiton . . . . .	0,094
Verre . . . . .	0,190

Les calorimètres sont généralement munis d'un agitateur mécanique servant à mélanger intimement les substances mises en réaction.

Dans les calculs thermochimiques, on a constamment besoin de tenir compte de la *valeur en eau* des instruments, en d'autres termes de leur capacité calorique. Pour le calorimètre, l'agitateur, etc., la valeur en eau est égale au poids de ces instruments multiplié par leur chaleur spécifique. La capacité calorique du thermomètre serait difficile à calculer, n'était cette circonstance favorable qu'un centimètre cube de verre a la même valeur en eau qu'un centimètre cube de mercure :

Densité  $\times$  chal. spécifique.

$$\begin{aligned} 2,5 \times 0,190 &= 0,47 \text{ pour le } \textit{verre}. \\ 13,6 \times 0,034 &= 0,46 \quad \gg \quad \textit{mercure}. \end{aligned}$$

Il suffit donc de déterminer le volume de la partie plongeante du thermomètre. Ce volume en centimètres cubes multiplié par 0,46 donne la valeur en eau de l'instrument.

#### MODE OPÉRATOIRE.

Toutes les réactions ne se prêtent pas à l'examen thermochimique. Ce mode d'investigation n'est applicable qu'à certains genres de transformations rapides, qui s'achèvent en peu de minutes, telles que la neutralisation des acides par les bases en solution aqueuse, un grand nombre de doubles décompositions entre solutions salines, certains phénomènes de dissolution et de dilution, etc. La chaleur de combustion a pu être déterminée pour un grand nombre de substances organiques, et fera ultérieurement l'objet d'un chapitre spécial.

Pour déterminer la chaleur de dissolution d'une substance solide, liquide (ou même gazeuse) dans le liquide du calorimètre, on amène autant que possible tous les produits à la même température, puis on laisse la dissolution s'effectuer. L'agitateur mécanique produit la répartition égale de la matière et de la chaleur. Le thermomètre plongé dans le liquide dissolvant marque les changements de température.

S'agit-il de faire réagir deux substances liquides ou deux solutions, on met l'une dans le calorimètre et l'autre dans un ballon en verre ou dans un vase en platine muni inférieurement d'un tube à robinet ou d'une soupape. La place du ballon est à côté, celle du réservoir métallique latéralement au-dessus du calorimètre.

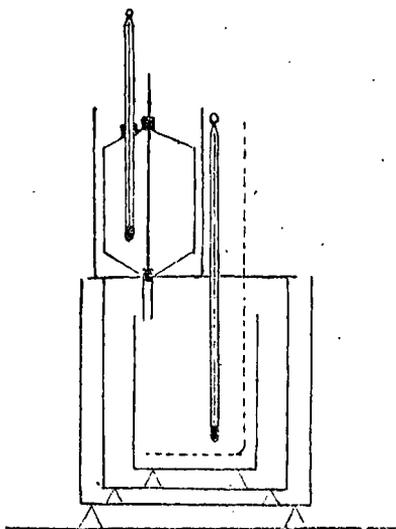


FIG. 47.

On attend que les deux liquides aient des températures quasi constantes et aussi voisines que possible, puis on opère le mélange dans le calorimètre en y versant rapidement le contenu du ballon, ou en soulevant la soupape du réservoir supérieur. On met l'agitateur en mouvement et on marque la température maxima atteinte par le mélange. Le nombre de calories mises en liberté dans l'opération est égal à la capacité calo-

rique du calorimètre et de son contenu, multipliée par le changement de température observé.

La capacité calorique du calorimètre se compose de la valeur en eau de tous les instruments qui prennent part au changement de température : vase calorimétrique, partie plongeante du thermomètre et de l'agitateur. La capacité calorique des matières réagissantes est égale à leur poids multiplié par leur chaleur spécifique. Le calcul rigoureusement exact exigerait donc la connaissance de ces chaleurs spécifiques. En pratique, on obtient des résultats satisfaisants (pour les réactions qui se passent en solutions étendues : 1 équivalent de base ou d'acide dans 100 ou 200 molécules d'eau) en admettant avec *F. Thomsen* que la capacité calorique d'une solution aqueuse étendue est égale à celle de l'eau qu'elle renferme, ou avec *Berthelot* que le centimètre cube des liqueurs primitives vaut calorimétriquement 1 gramme d'eau.

*Exemple :*

DÉTERMINATION D'UNE CHALEUR DE NEUTRALISATION.

*Thomsen* a fait agir NaOH (dans 100 H<sub>2</sub>O) sur HCl (dans 100 H<sub>2</sub>O), en employant pour un essai calorimétrique le quart de ces quantités.

L'une des deux solutions, celle du réservoir à soupape, marquait 18°,222. Sa valeur en eau était de 450 grammes.

La solution du calorimètre était à 18°,610. Valeur en eau, 450 grammes. Il fallait y ajouter la valeur en eau des instruments, soit 13 grammes.

Après la réaction, la température ayant atteint 22°,169, le dégagement de chaleur a été :

$$Q = 450 (22,169 - 18,222) + (450 + 13) (22,169 - 18,610) \\ = 1776 + 1648 = 3424 \text{ petites calories.}$$

Il reste à multiplier cette valeur par 4, parce qu'on n'a fait réagir que le quart des poids moléculaires.

Donc

$$(\text{NaOH } aq, \text{ HCl } aq) = 13,7 \text{ C. (grandes calories).}$$

L'exemple précédent constitue un des cas les plus simples que l'on puisse rencontrer. L'équilibre de température (après réaction) y est atteint au bout d'un temps très court, et les lectures faites au thermomètre sont directement utilisables.

Mais bien souvent cet équilibre ne s'établit qu'au bout de plusieurs minutes, et alors on n'observe pas au thermomètre la température maxima qui devrait être atteinte, parce que durant l'opération même il y a perte de chaleur par rayonnement. Le véritable maximum de température peut alors être calculé d'après plusieurs méthodes, que l'on trouve exposées dans les traités de thermochimie, notamment dans la *Calorimétrie pratique* de *Berthelot*.

## SYSTÈME DE CORRECTION D'APRÈS REGNAULT-PFAUNDLER.

Supposons que, lors d'une opération calorimétrique, nous ayons observé la température par intervalles réguliers de vingt secondes durant les trois périodes suivantes :

1° Avant la réaction. Les déplacements du niveau mercuriel sont alors réguliers, sensiblement proportionnels au temps qui s'écoule entre deux observations.

2° Pendant la réaction. Le mercure monte d'abord rapidement, puis plus lentement, pour atteindre un certain maximum, d'où il redescend d'abord lentement, puis :

3° La marche descendante du mercure prend une allure régulière, et le déplacement du niveau redevient proportionnel au temps. Ceci indique la fin de la réaction.

Supposons que la première période comporte dix lectures, faites à des intervalles réguliers de vingt secondes. Désignons les températures lues en leur donnant un numéro d'ordre. Nous connaissons par observation directe  $t_0, t_1, t_2, t_3, \dots$ , jusqu'à  $t_9$ . Comme c'est au moment  $t_{10}$  que nous mélangeons les substances réagissantes, nous ne pourrons pas lire cette température. Mais nous pouvons la déduire de cette considération, que  $t_{10}$  vaudra  $t_9$  augmentée de la moyenne des changements de température observés pendant les neuf intervalles précédents. D'où l'équation

$$t_{10} = t_9 + \frac{t_0 - t_9}{9}.$$

La deuxième période (pendant la réaction) comprend, par exemple, les lectures  $t_{11}, t_{12}, \dots$ , jusqu'à  $t_{20}$ , si nous admettons qu'à partir de cette dernière observation l'allure du thermomètre redevienne régulière.

Pour la troisième période (après la réaction), nous lirons les températures  $t_{21}, t_{22}, \dots, t_{30}$ , et constaterons que le rayonnement produit une chute de  $\frac{t_{20} - t_{30}}{10}$  degrés par intervalle de vingt secondes.

Voici maintenant le calcul du vrai maximum de température.

Température moyenne de la première période :  $t_5$ .

Perte moyenne par rayonnement pour chaque intervalle (20") de cette période :

$$\Delta_5 = \frac{t_0 - t_{10}}{10}.$$

Température moyenne de la troisième période :  $t_{25}$ .

Perte moyenne par rayonnement durant cette période :

$$\Delta_{25} = \frac{t_{20} - t_{30}}{10}.$$

Nous pouvons admettre par approximation que les pertes par rayonnement qui correspondent aux intervalles successifs (20") soient proportionnelles aux températures initiales de ces intervalles. Nous aurons alors :

$$\Delta_n : \Delta_5 = t_n : t_5 \quad \text{et} \quad \Delta_{25} : \Delta_5 = t_{25} : t_5,$$

d'où nous tirons :

$$\frac{\Delta_n - \Delta_5}{\Delta_5} = \frac{t_n - t_5}{t_5} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{\Delta_5} = \frac{t_{25} - t_5}{t_5}.$$

Par conséquent,

$$(\Delta_n - \Delta_5) : (\Delta_{25} - \Delta_5) = (t_n - t_5) : (t_{25} - t_5)$$

et

$$\Delta_n = (t_n - t_5) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

Cette équation nous fera connaître le refroidissement correspondant aux intervalles successifs de la période principale. Pour l'intervalle de vingt secondes entre la dixième et la onzième lecture, la perte par rayonnement sera :

$$\Delta_{10-11} = \left( \frac{t_{10} + t_{11}}{2} - t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

On remarquera que pour ce  $t_n$  on prend la moyenne des températures  $t_{10}$  et  $t_{11}$ .

De même :

$$\Delta_{11-12} = \left( \frac{t_{11} + t_{12}}{2} - t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

Et ainsi de suite jusqu'à  $\Delta_{19-20}$ .

La somme de toutes ces chutes de température sera :

$$\Sigma\Delta = \left( t_{11} + t_{12} + \dots + t_{19} + \frac{t_{10} + t_{20}}{2} - 10t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + 10\Delta_5.$$

En ajoutant le nombre de degrés  $\Sigma\Delta$  à la dernière température observée pour la deuxième période, on obtient la température maxima corrigée :

$$t_{20} + \Sigma\Delta.$$

#### LES CHALEURS DE FORMATION.

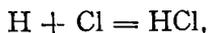
Lorsqu'un corps tombe d'une certaine hauteur, il quitte une place où l'attraction mutuelle de ce corps et de la terre avait une certaine valeur, pour en occuper une autre où cette attraction se manifeste avec une intensité plus grande. Le processus aboutit en somme à une satisfaction plus parfaite des forces attractives; et nous savons qu'il correspond à la transformation d'une certaine quantité d'énergie de position en une énergie d'une autre espèce, par exemple en chaleur.

D'une manière analogue, lorsque deux substances  $ab$  et  $cd$  se transposent pour donner naissance aux combinaisons  $ac$  et  $bd$ , nous avons tout lieu de croire que l'effet du double échange est une meilleure satisfaction des affinités atomiques, et que dès lors le changement éprouvé par le système a toutes les chances de correspondre (comme au cas précédent) à une

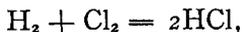
perte d'énergie potentielle (1). La *thermochimie* s'occupe spécialement des cas où cette énergie réapparaît sous la forme de chaleur.

Des considérations que nous venons de présenter il semble résulter *a priori* que l'effet thermique d'une réaction doit être en rapport avec le renforcement survenu dans les liaisons interatomiques, et que spécialement *la chaleur de formation d'une substance, à partir des éléments qui la composent, doit donner la mesure des affinités qui unissent les atomes.*

Remarquons toutefois que cette conclusion ne serait exacte que si les *chaleurs de formation* provenaient de l'union d'atomes préalablement isolés. Or cette condition n'est certainement pas remplie. Lorsque nous formons, par exemple, du gaz chlorhydrique par l'action directe du chlore sur l'hydrogène, nous ne réalisons pas la réaction

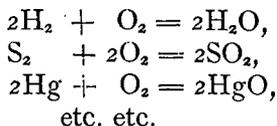


mais celle-ci



et par conséquent la vraie chaleur de formation de deux molécules d'acide chlorhydrique, *à partir d'atomes H et Cl isolés*, serait supérieure à l'effet thermique observé (44 Cal.) de toute la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition d'une molécule de chlore et d'une molécule d'hydrogène.

Pareille remarque s'applique à la généralité des données thermochimiques. Toutes correspondent à des phénomènes de double échange :




---

(1) L'attraction universelle, ou gravitation, nous est aussi inconnue, dans son essence, que la force que nous désignons vaguement sous le nom d'affinité chimique.

D'autre part, le chiffre brut fourni par l'étude calorimétrique d'une réaction comprend, outre le nombre de calories provenant du seul jeu des affinités atomiques, une quantité d'effets secondaires. Il arrive notamment que la réaction produise une diminution du nombre des molécules et détermine, par conséquent, la mise en disponibilité d'une certaine quantité d'énergie cinétique moléculaire. Il arrive également que des matières gazeuses donnent naissance à des produits condensés, ou qu'une réaction entre corps liquides s'accompagne de la formation d'un dépôt insoluble, etc., etc... Or toutes ces circonstances, et surtout les changements d'état physique, correspondent à des effets thermiques non négligeables.

Les chiffres thermochimiques ne nous donnent donc la mesure des affinités que d'une manière assez grossière, avec une approximation que nous ne saurions estimer. Néanmoins, en jetant les yeux sur un tableau de chaleurs de formation, nous remarquons tout de suite que les combinaisons les plus stables, celles que nous avons l'habitude de considérer comme mettant en jeu les affinités les plus puissantes, sont aussi celles qui dégagent le plus de chaleur en prenant naissance.

*Chaleurs de formation (Calories),*

composants et produits dans leur état naturel, vers 15° C.

(sauf indications contraires.)

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(H, Cl)		22,0			39,4
(H, Br)	par Br liquide	8,6			28,6
	par Br gazeux	12,3			32,3
(H, I)	par I solide	6,4			13,2
(H, F)		38,5	45,7		50,3
(H <sub>2</sub> , O)		58,3	69,0	70,4 à 0°	

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )					47,3
(H <sub>2</sub> , S)	par S octaédrique	4,8			9,5
(N, H <sub>3</sub> )		12,2	16,6		21,0
(N, H <sub>3</sub> , O)				27,6	23,8
(N <sub>3</sub> , H)	(ac. azothydrique)				- 55,2
(P, H <sub>3</sub> )	par P blanc	4,9			
(As, H <sub>3</sub> )	par As cristallisé	- 44,2			
(Sb, H <sub>3</sub> )		- 86,8			
(C <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> )	par C diamant	- 58,1			
(C <sub>2</sub> , H <sub>4</sub> )		- 14,6			
(C <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> )		23,3			
(C, H <sub>4</sub> )		18,9			
(Si, H <sub>4</sub> )	par Si cristal.	- 6,7			
(O <sub>3</sub> ) ozone	par oxyg. ordin.	- 30,7			
(Cl <sub>2</sub> , O)		- 15,1			- 5,7
(Cl, O, H)					31,65
(Cl <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O)					- 25,0
(H, Cl, O <sub>3</sub> )					22,0
(Cl <sub>2</sub> , O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O)					9,2
(H, Cl, O <sub>4</sub> )					39,1
(Br <sub>2</sub> , O, H <sub>2</sub> O)	par Br liquide				- 10,8
(Br <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O)					- 44,0
(I <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O)	par I solide				46,4
(I <sub>2</sub> , O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O)					38,0
(S, O <sub>2</sub> )	par S octaédrique	69,3	74,7		77,6
(S, O <sub>3</sub> )		92,0		103,8	141,1
(H <sub>2</sub> , S, O <sub>4</sub> )			192,2	193,1	210,1

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(S, O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O)			123,2	124,1	141,1
(H <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )					141,7
(H <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , O <sub>8</sub> )	(ac. persulfurique)				316,4
(N <sub>2</sub> , O)		- 20,6	- 18,8		- 14,4
(N, O)		- 21,6			
(N <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )		- 21,4			
(N, O <sub>2</sub> , H)					30,3
(N <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O)					- 8,4
(N, O <sub>2</sub> )	vers 200°	- 7,9			
(N, O <sub>3</sub> , H)		34,4	41,6	42,2	48,8
(P, O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> )	par P ordinaire		225,7	228,9	228,8
(P <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O)				250,8	
(P <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> )				365,2	400,9
(P <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O)			396,1	401,7	406,5
(P, H <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> )				304,1	306,8
(As <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )	(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> opaque)			156,4	148,9
(As <sub>3</sub> , O <sub>5</sub> )	par As cristallisé			219,0	225,0
(As <sub>2</sub> , O <sub>5</sub> , 3H <sub>2</sub> O)				225,8	225,0
(Sb <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )				166,9	
(Bi <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )				139,2	
(B <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )	par Bore amorphe			272,6	279,9
(Si, O <sub>2</sub> , aq)	par Si cristallisé			179,6	
(Sn, O)				70,7	
(Sn, O, aq)	(SnO hydraté)			67,8	
(Sn, O <sub>2</sub> )				141,3	
(Sn, O <sub>2</sub> , aq)				138,7	
(C, O)	par C diamant	26,1			

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(C, O <sub>2</sub> )	par C diamant	94,31			99,91
(C, O)	par C amorphe	29,4			
(C, O <sub>2</sub> )	id.	97,65			103,25
(S <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> )		10,9	17,6		
(S, O, Cl <sub>2</sub> )		40,9	47,4		
(S, O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> )		82,8	89,9		
(SO <sub>3</sub> , HCl)	par SO <sub>3</sub> solide	1,55	14,35		
(P, Cl <sub>3</sub> )		69,7	76,6		
(P, Cl <sub>5</sub> )				109,2	
(P, O, Cl <sub>3</sub> )			143,9		
(P, Br <sub>3</sub> )	par Br liquide		44,8		
(As, Cl <sub>3</sub> )			71,3		
(Sb, Cl <sub>3</sub> )				91,4	
(Sb, Cl <sub>5</sub> )			104,9		
(Bi, Cl <sub>3</sub> )				90,6	
(B, Cl <sub>3</sub> )	par Bore amorphe	89,1	93,4		
(B, Fl <sub>3</sub> )		234,8			
(BF <sub>3</sub> , HF)					34,8
(Si, Cl <sub>4</sub> )	par Si cristallisé	121,8	128,1		
(Si, F <sub>4</sub> )		239,8			
(SiF <sub>4</sub> , 2HF, aq)					57,6
(Sn, Cl <sub>2</sub> )				80,9	81,3
(Sn, Cl <sub>4</sub> )		122,2	129,8		158,3
(C, Cl <sub>4</sub> )	par C diamant	68,5	75,7		
(C, O, Cl <sub>2</sub> )		44,1			
(Sb <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> )				34,4	
(B <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> )	par Bore amorphe			37,9	

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(Si, S <sub>2</sub> )	par Si cristallisé			10,4	
(C, S <sub>2</sub> )	par C diamant	— 25,4	— 19,0		
(C <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )		— 73,9	— 68,5		— 67,1
(C, N, H)		— 30,5	— 24,8		— 24,4
(C, N, H, O)	(acide cyanique)				37,0
(C, N, K, O)				102,5	97,3
(C, N, K, S)				49,8	43,7

Les chiffres de ce tableau émanent de différents auteurs, et sont empruntés aux « *Données et lois numériques* » de Berthelot <sup>(1)</sup>.

Pour certaines substances très importantes *J. Thomsen* a trouvé des chaleurs de formation qui ne s'accordent pas avec le système de Berthelot. D'après le chimiste danois :

$$(H_2, O) = 68,36 \text{ Cal. (pour l'eau liquide, à } 18^\circ).$$

$$\left. \begin{array}{l} (C, O) = 29,0 \text{ » } \\ (C, O_2) = 96,96 \text{ » } \end{array} \right\} \text{(par carbone amorphe, à } 18^\circ).$$

Voici encore quelques données intéressantes relatives à l'eau.

*Chaleur spécifique moléculaire :*

de — 20 à 0° (eau solide) : 9,0

de 0 à 100° (eau liquide) : 18,4 (moyenne)

à 15° : 18,0

de 130 à 230° (vapeur) : 8,65 (moyenne sous pression constante.)

(1) M. BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, 2 vol. Paris 1870-1879.

*Calorimétrie chimique* (Encyclopédie des aide-mémoire).

*Thermochimie, données et lois numériques*, 2 vol. Paris 1897.

Nombreux mémoires dans divers périodiques.

*Chaleur moléculaire de fusion :*

à 0° : 1,43 Cal.

*Chaleur moléculaire de vaporisation :*

à 0° : 10,90 Cal.

à 15° : 10,70 »

à 100° : 9,65 »

à 194° : 8,50 »

*Chaleurs de formation (15°).*

OXYDES MÉTALLIQUES	SULFURES		SOLIDES	DISSOUS	
	SOLIDES	DISSOUS			
(K <sub>2</sub> , O, H <sub>2</sub> O)	140,2	165,2	(K <sub>2</sub> , S)	103,5	113,5
(K, O, H)	104,6	117,1	(K, H, S)	64,5	65,3
(Na <sub>2</sub> , O, H <sub>2</sub> O)	136,4	155,9	(Na <sub>2</sub> , S)	89,3	104,3
(Na, O, H)	102,7	112,5	(Na, S, H)	56,3	60,7
(Li, O, H)	112,3	118,1			
(Li <sub>2</sub> , O)	141,2	167,2	(Li <sub>2</sub> , S)		115,4
(N, H <sub>3</sub> , aq)		21,0	(N <sub>2</sub> , H <sub>8</sub> , S)		57,7
			(N, H <sub>4</sub> , S, H)	40,0	36,7
(Ca, O) (1)	131,5	149,6	(Ca, S)	90,8	97,1
(Ca, O, H <sub>2</sub> O)	146,6	149,6			
(Ca, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> )	215,6	218,6			
(Sr, O)	131,2	158,4	(Sr, S)	99,3	106,7
(Sr, O, H <sub>2</sub> O)	148,3	158,4			
(Ba, O)	x	x + 28,1	(Ba, S)	x - 30,9	x - 23,6
(Ba, O, H <sub>2</sub> O)	x + 17,8	x + 28,1			

(1) D'après MOISSAN (*Bull.* [3] 21, 930) la chaleur de formation de la chaux est plus grande que la valeur marquée au tableau : [Ca, O] = 145 Cal. au lieu de 131,5.

OXYDES MÉTALLIQUES	SOLIDES	DISSOUS	SULFURES	SOLIDES	DISSOUS
(BaO, O)	12,1				
(BaO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	2,8				
(Mg, O)	143,4		(Mg, S)	79,4	
(Mg, O, <i>aq</i> )	148,8				
(Mn, O)	90,9		(Mn, S) précip.	45,6	
(Mn, O, <i>aq</i> )	95,1				
(Mn <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> )	328,0				
(Mn, O <sub>2</sub> )	125,3				
(Mn <sub>2</sub> , O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O)		187,1 (?)			
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydr., O <sub>3</sub> )	16,4	14,5			
(Fe, O)	65,7		(Fe, S) pr.	24,0	
(Fe, O, <i>aq</i> )	68,9				
(Fe <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , <i>aq</i> )	193,1				
(Fe <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> )	270,8				
(Ni, O, <i>aq</i> )	61,5		(Ni, S) pr.	19,5	
(Co, O, <i>aq</i> )	64,1		(Co, S) pr.	21,9	
(Zn, O)	84,8		(Zn, S) pr.	43,0	
(Zn, O, <i>aq</i> )	83,5				
(Cd, O, <i>aq</i> )	66,3		(Cd, S) pr.	34,4	
(Cu <sub>2</sub> , O)	43,8				
(Cu, O) (1)	39,7		(Cu, S) pr.	10,1	
(Al <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , <i>aq</i> )	393,0				
(Pb, O)	50,8		(Pb, S) pr.	20,3	
(Pb, O <sub>2</sub> )	63,4				
(Tl <sub>2</sub> , O)	42,8	39,7	(Tl <sub>2</sub> , S)	21,7	

(1) A basse température (Cu, O) = 37,7 Cal.

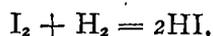
OXYDES MÉTALLIQUES	SOLIDES		DISSOUS		SULFURES	
	SOLIDES	DISSOUS	SOLIDES	DISSOUS	SOLIDES	DISSOUS
( $\text{Ti}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$ )	45,8	39,6				
( $\text{Ti}_2, \text{O}_3, \text{aq}$ )	87,6					
( $\text{Hg}_2, \text{O}$ ) précip.	22,2					
( $\text{Hg}, \text{O}$ )	21,5				( $\text{Hg}, \text{S}$ ) noir, pr.	10,6
					( $\text{Hg}, \text{S}$ ) rouge	10,9
( $\text{Ag}_2, \text{O}$ )	7,0				( $\text{Ag}_2, \text{S}$ ) pr.	3,0
( $\text{Pt}, \text{O}$ )	17,9 (?)					
( $\text{Pd}, \text{O}, \text{aq}$ )	21,0					
( $\text{Pd}, \text{O}_2, \text{aq}$ )	29,1					

*Remarques.* — 1° Lorsqu'une substance est *endothermique* (se forme avec absorption de chaleur), cela ne veut point dire que les atomes isolés se combinent en produisant un effet thermique négatif.

L'équation

$$(\text{I}, \text{H}) = - 6,4$$

est en réalité l'expression d'une double décomposition :



et signifie que deux atomes libres d'iode et deux atomes libres d'hydrogène dégagent moins de chaleur en formant deux molécules de gaz iodhydrique qu'en formant une molécule d'iode et une molécule d'hydrogène.

De même

$$(\text{N}_2, \text{O}) = - 20,6$$

signifie que dans le protoxyde d'azote les atomes sont unis moins intimement que dans les gaz élémentaires.

2° Pour que les données thermo-chimiques aient une signification précise, il faut que l'état physico-chimique des substances

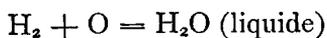
réagissantes soit bien défini. C'est ainsi que la chaleur de combustion n'est pas la même pour les modifications allotropiques d'un même élément : elle est moindre pour le diamant que pour le carbone amorphe, moindre aussi pour le soufre rhombique que pour le clinorhombique ou l'amorphe. C'est qu'il faut dépenser des quantités de chaleur différentes pour isoler l'atome du soufre ou du carbone suivant que ces éléments se présentent sous telle ou telle modification.

3° Pour les réactions qui intéressent des matières gazeuses, il faut éventuellement savoir apprécier l'effet thermique dû au changement de volume.

Supposons en effet que deux gaz réagissent sous une pression constante d'une atmosphère, et que leur combinaison s'accompagne d'une diminution du nombre des molécules gazeuses. — Pour chaque volume moléculaire disparu il y aura un dégagement de  $(0,54 + 0,002 t)$  Calories, rien que du chef de la contraction.

Car une moléculegramme d'un gaz quelconque occupe à  $t^\circ$ , et sous pression normale, un volume de  $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  centim. cubes ; et une contraction de cette importance correspond évidemment à une force de 1033 grammes exercée par l'atmosphère le long d'un chemin de  $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  centimètres, c'est-à-dire à un travail de  $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \times 1033$  gramme-centimètres, équivalent à  $(0,54 + 0,002 t)$  Calories.

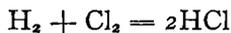
Lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer la chaleur de combustion de l'hydrogène, il n'est pas indifférent d'opérer à volume constant ou sous pression constante, c'est-à-dire dans un appareil fermé ou dans un appareil dont l'intérieur est en communication directe avec l'atmosphère. La chaleur dégagée est moindre dans le premier cas que dans le second, et la différence comporte 1  $\frac{1}{2}$  fois 0,57 Calories (lorsqu'on fait les calculs pour la température de 15° C.). En effet, dans la réaction



il y a disparition de 1  $\frac{1}{2}$  volumes moléculaires gazeux.

La théorie a été confirmée expérimentalement par les travaux de *Than* et de *Thomsen*.

4° La réaction



se fait sans changement du volume de la masse gazeuse. L'effet calorimétrique observé paraît dès lors uniquement dû à la double décomposition. Il n'en est cependant pas ainsi, car la chaleur moléculaire de l'acide chlorhydrique est inférieure à la moyenne des chaleurs moléculaires de ses constituants. La chaleur dégagée par la réaction a donc été augmentée de ce chef, et la donnée thermochimique fait paraître l'action de l'affinité plus grande qu'elle n'est en réalité.

Dans les tableaux des chaleurs de formation, on s'est contenté de bien définir l'état des substances réagissantes et des produits obtenus. Les corrections qui seraient nécessaires pour éliminer l'effet thermique provenant des changements de volume et des variations de la chaleur spécifique, ne sont point faites.

#### LE PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL (1).

*L'effet thermique d'une réaction se trouve déterminé par l'état initial et l'état final du système étudié.* — Il est le même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. Pour fixer le sens de ce théorème, nous prendrons un exemple.

Faisant agir CaO anhydre sur une solution étendue d'acide chlorhydrique, ce qui donne une solution étendue de chlorure de calcium, nous observons un dégagement de 46 Cal.

Mais nous pourrions aussi partir du même état initial (CaO + HCl étendu) et aboutir à la même solution étendue

---

(1) Ce principe fut énoncé d'abord par G. HESS : *Pogg. Ann.*, **47**, **50**, **52**, **53**, **56**, **57**, **66**. Voir *Ostwald's Klassiker*, n° 9.

de chlorure de calcium, en faisant plusieurs opérations successives :

L'hydratation de la chaux dégagerait . . . . .	15 Cal.
La dissolution de l'hydrate formé dégagerait . . . . .	3 »
Et la réaction [eau de chaux, HCl étendu] donnerait . . . . .	28 »

Nous constaterions ainsi un total de 46 Cal., tout juste comme pour le premier mode opératoire.

Le principe que nous venons d'énoncer et de commenter joue un grand rôle dans la méthode thermochimique et permet d'acquérir des données dont la détermination directe serait quasi impossible. C'est notamment sur ce principe que repose la détermination de l'effet thermique correspondant au *passage d'un élément d'un état allotropique à un autre*. La chaleur de combustion du diamant est inférieure de 3,34 Cal. à celle du carbone amorphe : la transformation de ce dernier en diamant serait donc accompagnée d'un dégagement de 3,34 Cal.

*La chaleur d'hydratation des acides, des bases et des sels, la chaleur de formation des substances organiques*, et quantité d'autres données thermochimiques, nous offrent des exemples d'application de cette même méthode indirecte. Pour les détails, le lecteur consultera les chapitres suivants.

#### LA DISSOLUTION.

Les gaz qui se dissolvent dans l'eau conformément à la *loi de Henry* ont une chaleur de dissolution insignifiante.

Parmi les gaz qui n'obéissent pas à cette loi, il y en a dont la dissolution est accompagnée d'un effet thermique très considérable, supérieur même à la chaleur de liquéfaction de la substance gazeuse. L'écart entre les deux chiffres représente la chaleur dégagée par l'action de l'eau sur le gaz liquéfié.

Exemples (*Berthelot*) :

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de liquéfaction.
Chlore . . . . .	3,0 Cal.	
Brome . . . . .	8,3 »	7,0 Cal.

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de liquéfaction.
HCl . . . . .	17,4 »	
HBr . . . . .	20,0 »	
HI. . . . .	19,6 »	
NH <sub>3</sub> . . . . .	8,8 »	4,4 Cal.
CO <sub>2</sub> . . . . .	5,6 »	2,5 à 0°
SO <sub>2</sub> . . . . .	8,3 »	6 (environ)

La dissolution a été faite dans beaucoup d'eau (100 à 500 molécules) vers 15°.

On a étudié la chaleur dégagée par l'addition d'une grande quantité d'eau à une solution plus ou moins concentrée de quelques-uns de ces gaz. *Berthelot* a trouvé que la *chaleur de dilution* d'un acide chlorhydrique de la composition  $HCl + nH_2O$  est exprimée par la formule  $\frac{11,62}{n}$  Cal. Elle est donc en raison inverse de la quantité d'eau primitivement unie à l'acide.

	Chaleur de dilution.
HCl + 2,17 H <sub>2</sub> O (saturation à - 12°).	5,31 Cal.
HCl + 2,50 H <sub>2</sub> O ( » 0°).	4,47 »
HCl + 3,20 H <sub>2</sub> O.	3,77 »
HCl + 110 H <sub>2</sub> O.	0,05 »

Pour l'ammoniaque, la dilution d'une solution  $NH_3 + nH_2O$  dégage  $\frac{1,27}{n}$  Cal.

Par application du principe de l'état initial et de l'état final, on peut calculer quelle quantité de chaleur revient à la fixation des molécules d'eau successives. Ainsi, pour l'acide chlorhydrique :

HCl dégage par dissolution. . . . .	17,43 Cal.
HCl + 3,2 H <sub>2</sub> O dégage par dilution .	3,77 »

L'état final étant le même, la différence (13,66 Cal.) correspond à la différence des états initiaux. La dissolution de HCl dans les 3,2 premières molécules d'eau dégage donc 13,66 Cal.

Certains *liquides* se dissolvent dans l'eau avec dégagement de beaucoup de chaleur. Pour l'*acide nitrique*, *Berthelot* a trouvé :

$\text{HNO}_3$	chaleur de dissolution	7,15 Cal.
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	chaleur de dilution	3,84 »
$\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	»	2,32 »
$\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	»	1,42 »
$\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	»	0,79 »
$\text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	»	0,42 »
$\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	»	0,20 »
$\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,04 »
$\text{HNO}_3 + 100\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,03 »

Pour l'*acide sulfurique*, *Thomsen* a établi que vers 18° l'addition de  $n\text{H}_2\text{O}$  à l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dégage  $\frac{n}{n + 1,86} \times 18$  Cal.

En ce qui concerne les *solides*, les méthodes directes et indirectes sont les mêmes que pour les liquides.

La potasse caustique (KOH) et son dérivé bihydraté ( $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se dissolvent d'après *Berthelot*, en dégageant respectivement 12,46 et — 0,03 Cal. La chaleur de fixation des  $2\text{H}_2\text{O}$  est donc de 12,49 Cal.

La dilution de solutions concentrées de potasse donne cependant lieu à un effet thermique considérable :

$\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}$	dégage par dilution	2,55 Cal.
$\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$	»	1,44 »
$\text{KOH} + 10\text{H}_2\text{O}$	»	0,23 »
$\text{KOH} + 15\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,03 »

En présence de  $15\text{H}_2\text{O}$  l'hydratation de KOH est poussée aussi loin que possible.

Passons maintenant à l'étude des sels.

Nous constatons d'abord que, à de rares exceptions près, tous les sels qui ne prennent pas d'eau de cristallisation absorbent de la chaleur en se dissolvant. La dissolution est en effet accompagnée d'une dislocation des groupements moléculaires du solide : celui-ci doit subir une quasi-liquéfaction pour que

ses molécules puissent aller se répandre parmi celles du liquide (1). Voici quelques chaleurs de dissolution :

(KCl, n aq) = - 4,5 Cal. (2)	(KNO <sub>3</sub> , n aq) = - 8,3 Cal.
(NaCl, n aq) = - 1,3 »	(NaNO <sub>3</sub> , n aq) = - 4,7 »
(NH <sub>4</sub> Cl, n aq) = - 3,9 »	(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , n aq) = - 6,2 »
(KI, n aq) = - 5,2 »	(KClO <sub>3</sub> , n aq) = - 10,0 »
(KCy, n aq) = - 2,9 »	(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , n aq) = - 6,6 »
(LiCl, n aq) = + 8,4 »	(K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , n aq) = - 5,3 »
(LiNO <sub>3</sub> , n aq) = + 0,3 »	

Un certain nombre de sels cristallisent avec des molécules d'eau. Il faut admettre qu'ils ont pour le dissolvant une avidité particulière, de manière à en retenir une certaine proportion même après la solidification. La chaleur de dissolution de ces sels, pris à l'état anhydre, est généralement positive et dans tous les cas supérieure à celle des combinaisons hydratées.

*Exemples :*

	Cal.		Cal.
(NaI, n aq)	= + 1,3	(FeCl <sub>2</sub> , n aq)	= 18,0
(NaI 2aq, n aq)	= - 4,0	(FeCl <sub>2</sub> 2 aq, n aq)	= 3,3
(CaCl <sub>2</sub> , n aq)	= 17,4	(CoCl <sub>2</sub> , n aq)	= 18,4
(CaCl <sub>2</sub> 6 aq, n aq)	= - 4,4	(CoCl <sub>2</sub> 6 aq, n aq)	= - 2,8
(CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , n aq)	= 4,0	(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , n aq)	= 0,44
(CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 4 aq, n aq)	= - 7,6	(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 aq, n aq)	= - 18,2

La différence entre la chaleur de dissolution du sel anhydre et celle de la combinaison hydratée a reçu le nom de *chaleur d'hydratation* (application du principe de l'état initial et de l'état final).

(1) Nous verrons ultérieurement que la dissolution des molécules salines est très probablement accompagnée d'un phénomène de dissociation (mise en liberté de l'acide et de la base).

(2) Équation écrite à la manière de Thomsen.

n aq = beaucoup d'eau, 100 à 200 molécules.

## LES PHÉNOMÈNES DE NEUTRALISATION.

La chaleur de neutralisation d'une base par un acide se détermine généralement *en solution aqueuse étendue*. L'opération calorimétrique est alors facile à conduire, et comme les conditions de l'expérience sont à peu près les mêmes pour tous les sels, *les effets thermiques constatés sont comparables entre eux*.

Le tableau ci-contre, emprunté à l'*Essai de mécanique chimique* de Berthelot, rend compte de la chaleur de neutralisation d'un grand nombre de sels. Les chiffres expriment des *grandes calories*.

*Conditions de l'expérience calorimétrique.* — Les bases alcalines se trouvent dissoutes dans 2 litres d'eau par équivalent de base, les hydroxydes alcalino-terreux dans une quantité d'eau plus considérable. Un équivalent d'acide se trouve dissous dans la quantité d'eau marquée au tableau pour agir sur les bases solubles et dans au moins 4 litres d'eau pour agir sur les hydroxydes métalliques insolubles (<sup>1</sup>).

On voit qu'en s'unissant à une même base certains acides dégagent des quantités de chaleur sensiblement égales et que, de même, certaines bases se montrent *isodynames* par rapport à un même acide. C'est ainsi que les acides monobasiques puissants, tels que HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub>,

(<sup>1</sup>) Un équivalent d'acide chlorhydrique = une molécule-gramme.

On appelle *équivalent* cette quantité d'une base ou d'un acide qui est capable de saturer ou de remplacer une molécule-gramme d'acide chlorhydrique.

Seront donc des quantités équivalentes :

1 mol. gr. d'acide chlorhydrique,  
1 » » de soude caustique,  
1/2 » » de chaux,  
1/2 » » d'acide sulfurique,

et ainsi de suite.

On parle même d'un équivalent de sel : NaCl, AgNO<sub>3</sub>, 1/2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1/3 PNa<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, etc.

BASES	<i>Chlorures,</i> HCl (1 eq.) en 2 litres.	<i>Nitrates,</i> HNO <sub>3</sub> en 2 litres.	<i>Acétates,</i> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> en 2 litres.	<i>Formiates,</i> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en 2 litres.	<i>Oxalates,</i> $\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en 4 litres.	<i>Sulfates,</i> $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en 2 litres.	<i>Sulfures,</i> $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> S en 8 litres.	<i>Cyanures,</i> HNC en 2 litres.	<i>Carbonates,</i> $\frac{1}{2}$ CO <sub>2</sub> en 15 litres.
NaOH	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	15,85	3,85	2,9	10,2
KOH	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
NH <sub>3</sub>	12,45	12,5	12,0	11,9	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
$\frac{1}{2}$ CaO (1)	14,0	13,9	13,4	13,5	18,5	15,6	3,9	3,2	9,8
$\frac{1}{2}$ BaO (1)	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7	18,4	»	3,2	11,1
$\frac{1}{2}$ SrO (1)	14,0	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4	»	3,1	10,5
$\frac{1}{2}$ MgO	13,8	13,8	»	»	»	15,6	»	»	9,0
$\frac{1}{2}$ MnO	11,8	11,7	11,3	10,7	14,3	13,5	5,1	»	6,8
$\frac{1}{2}$ FeO	10,7	»	9,9	»	»	12,5	7,3	»	5,0
$\frac{1}{2}$ NiO	11,3	»	»	»	»	13,1	»	»	»
$\frac{1}{2}$ CoO	10,6	»	»	»	»	13,3	»	»	»
$\frac{1}{2}$ CdO	10,1	10,1	»	»	»	11,9	»	7,2	»
$\frac{1}{2}$ ZnO	9,8	9,8	8,9	9,1	12,5	11,7	9,6	7,3	5,5
$\frac{1}{2}$ PbO	7,7	7,7	6,5	6,6	12,8	10,7	13,3	»	6,7
	10,7	(cristallisé)	»	»	»	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ CuO	7,5	7,5	6,2	6,6	»	9,2	15,8	»	2,4
$\frac{1}{2}$ HgO	9,45	»	3,0	»	7,0	»	24,35	15,5	»
$\frac{1}{2}$ Ag <sub>2</sub> O	20,1	5,2	4,7	»	12,9	7,2	27,9	20,9	6,9
$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,3	»	»	»	»	10,5	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	5,9	4,5	»	»	5,7	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9	»	»	»	»	8,2	»	»	»

(1) Hydrates dissous, dans 25, 6 et 10 litres d'eau. — Les oxydes suivants sont pris à l'état de précipités plus ou moins hydratés.

$\text{HIO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , et les acides sulfoniques de la chimie organique, dégagent lors de leur neutralisation par la soude une quantité de chaleur qui ne varie qu'entre des limites assez étroites (de 13,4 à 14 Cal.). On peut leur adjoindre les acides de la série acétique. Des acides faibles, tels que  $\text{HClO}$ ,  $\text{HCy}$ , etc., ont des chaleurs de neutralisation peu élevées (9,8 et 2,9).

Les bases alcalines et alcalino-terreuses, auxquelles on peut adjoindre les hydroxydes d'ammoniums tétrasubstitués, forment également un groupe *isodynamie*, dont la chaleur de neutralisation par un équivalent d'acide chlorhydrique varie de 13,6 à 14 Cal. L'ammoniaque dégage une quantité de chaleur beaucoup moindre.

Les sesquioxides analogues à l'hydrate d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6$ , etc.) ont des chaleurs de neutralisation relativement faibles, qui sont bien d'accord avec le peu de stabilité des sels formés.

Concernant l'action d'un acide faible sur une base faible, il est à remarquer que l'effet thermique peut être très influencé par le degré de dilution des substances réagissantes ; et que dans certains cas (notamment pour l'acide carbonique et l'ammoniaque) la solution du sel neutre est susceptible de donner un effet thermique supplémentaire par l'addition, soit d'un excès de base, soit d'un excès d'acide.

Examinant de plus près notre tableau de la page 201, nous observons qu'entre les chiffres correspondants de deux colonnes verticales il règne une différence quasi constante, et que la même relation existe entre les chiffres correspondants de deux séries horizontales. En d'autres termes, la différence entre les chaleurs de neutralisation des acides *a*, *b*, *c*, ..., par une même base reste sensiblement constante, quelle que soit la base employée. Il en est de même pour les chaleurs de neutralisation de plusieurs bases différentes *a'*, *b'*, *c'*, ... par un même acide.

Il résulte de là que *les chaleurs de neutralisation se composent additivement de deux parties, dont l'une dépend exclusivement de la nature de la base, et l'autre uniquement de la nature de l'acide. Ces parties gardent une valeur fixe et invariable*, et il semble dès lors que les chaleurs de neutrali-

sation ne sauraient pas servir de mesure aux affinités qui agissent entre les acides et les bases (<sup>1</sup>).

Cet état de choses trouve son expression la plus générale dans *la loi de thermoneutralité* (de Hess), d'après laquelle le mélange de deux solutions salines étendues n'est accompagné d'aucun effet thermique. Cette loi est conforme aux faits observés, pourvu qu'il ne s'agisse que de sels constitués par l'union d'acides forts et de bases fortes, et que le mélange ne donne lieu à la formation d'aucun précipité. Toute condensation de matière entraîne un effet thermique anormal.

L'interprétation théorique de ces phénomènes, qu'il serait difficile de donner en cet endroit du cours, est réservée à des chapitres ultérieurs. Vers la fin de la troisième partie du livre nous verrons à quel processus il convient d'attribuer l'effet thermique d'un phénomène de neutralisation ; et plus loin encore nous aurons l'occasion de préciser davantage la nature des relations qui s'établissent entre les éléments constitutifs d'une solution saline.

Avant de terminer cette étude des chaleurs de neutralisation, il nous reste à faire une remarque concernant les *acides polybasiques*.

Parmi ces derniers il en est dont les différentes basicités donnent lieu à des effets thermiques égaux : tel est l'acide tricarballoylique, dont la saturation progressive par un, deux et trois équivalents de potasse dégage

13,2 ; 26,8 (ou  $13,4 \times 2$ ) et 39,75 (ou  $13,25 \times 3$ ) Calories.

D'autres acides polybasiques se comportent d'une manière toute différente, et parmi eux nous citerons l'acide phosphorique et l'acide arsénique :



(<sup>1</sup>) Rappelons-nous les lois de la gravitation : l'attraction qui s'exerce entre deux corps est proportionnelle *au produit* de leurs masses. — La

Le dégagement est donc de 14,7 Cal. pour le premier équivalent de soude, de 11,6 Cal. pour le deuxième et de 7,3 Cal. pour le troisième. — Je ferai remarquer que l'addition d'un excès de base dégage un supplément de chaleur : 1,2 Cal. pour la quatrième molécule de soude et 0,3 Cal. pour la cinquième.

Pour l'acide sulfurique *Thomsen* a trouvé les chiffres suivants :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en } 200 \text{ H}_2\text{O}, \text{ NaOH en } 100 \text{ H}_2\text{O}] &= 14,75 \text{ Cal.} \\ [\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en } 200 \text{ H}_2\text{O}, 2 \text{ NaOH en } 200 \text{ H}_2\text{O}] &= 31,40 \text{ »} \end{aligned}$$

par conséquent 14,75 Cal. pour la première molécule de soude et 16,65 Cal. pour la deuxième. L'addition d'un excès de soude ne donne pas lieu à un dégagement supplémentaire.

Par contre, l'addition d'acide sulfurique étendu à une solution étendue de sulfate neutre provoque une absorption de chaleur, que *Thomsen* exprime par l'équation :

$$\frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq}, n \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}] = - \frac{n}{n + 0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Donc, pour  $n = 1$ ,

$$\frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}] = - 0,92 \text{ Cal.}$$

Nous rencontrons ici une réaction endothermique, sur laquelle nous aurons à revenir plus tard.

#### SUBSTANCES ORGANIQUES.

L'application de la thermochimie à l'étude des substances organiques constitue un problème dont la solution s'impose, tant au point de vue industriel qu'au point de vue physiolo-

---

chaleur de neutralisation, qui correspond à la formation d'un sel, se compose au contraire de la somme de deux constantes, et ne semble donc pas exprimer l'attraction mutuelle de la base et de l'acide.

gique. L'industrie brûle la houille pour donner le mouvement à ses machines, et les êtres vivants tirent des phénomènes d'oxydation qui se passent au sein de leurs tissus leur unique source d'énergie. Malheureusement, la synthèse organique ne se fait généralement pas par des réactions rapides et complètes auxquelles nous puissions adapter nos procédés calorimétriques. Nous ne connaissons guère qu'un mode d'investigation, consistant en une méthode indirecte basée sur le principe de l'état initial et de l'état final.

Nous opérons au calorimètre la combustion complète de la matière organique, ce qui dégage une certaine quantité de chaleur et conduit à un *état final* représenté par un certain nombre de molécules d'eau liquide et d'anhydride carbonique gazeux. (Éventuellement prendront naissance de l'azote, de l'acide nitrique, de l'acide sulfureux ou sulfurique [plus ou moins hydraté], de l'acide phosphorique, etc.) Or, nous pouvons atteindre *ce même état final* en brûlant directement la quantité voulue de carbone et d'hydrogène élémentaires (éventuellement il faudra tenir compte aussi d'une quantité déterminée d'azote, de soufre, de phosphore, etc.). Mais notre deuxième manière d'opérer provoquera un effet thermique différent de celui de la première combustion. La différence entre les effets constatés correspond évidemment à la différence qui existe *entre les états initiaux*, et exprime la chaleur de formation de la substance organique à partir de ses éléments.

En un mot, la chaleur de combustion d'une substance organique est inférieure à celle des éléments qu'elle renferme, de toute la quantité de chaleur qui s'est dégagée lorsque ces éléments se sont unis pour former la substance.

Pour une combinaison  $C_xH_yO_z$ , la chaleur de formation est donc égale à

$$x(C, O_2) + \frac{y}{2}(H_2, O) - f(C_xH_yO_z).$$

Le carbone étant pris à l'état de diamant (C, O<sub>2</sub>) vaut 94,31 Cal. — Pour l'eau liquide (H<sub>2</sub>, O) vaut 69 Cal. — (Si nous voulions connaître la chaleur de formation à partir du *carbone amorphe*, nous devrions mettre (C, O<sub>2</sub>) = 97,65 Cal., chiffre de *Berthelot*.)

Le troisième terme  $f(C_xH_yO_z)$  exprime la valeur trouvée expérimentalement pour la chaleur de combustion de la substance étudiée.

On a déterminé cette valeur pour un grand nombre de composés. Mais les chiffres trouvés n'ont eu tout d'abord qu'une valeur assez contestable et pouvaient, surtout pour les composés sulfurés, chlorés, etc., être affectés d'erreurs considérables. Mais depuis l'emploi de la BOMBE CALORIMÉTRIQUE de *Berthelot*, la chaleur de combustion des substances organiques a pu être déterminée plus exactement.

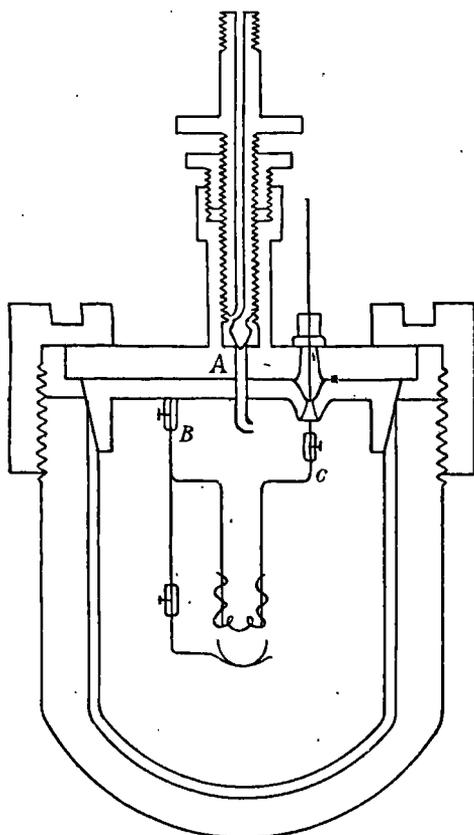


FIG. 48.

L'appareil se compose d'un récipient et d'un couvercle très résistants construits en acier, nickelé à la surface extérieure, et doublé intérieurement d'une forte garniture en matière inoxydable, telle que le platine, l'or ou l'émail (*Mahler*). Le couvercle est fixé sur le récipient par une pièce d'acier vissée sur le corps de la bombe. Ce couvercle porte plusieurs ajutages. La tubulure centrale A est en acier et reçoit une vis qui sert en même temps de soupape et de tuyautage pour l'introduction de l'oxygène. Les deux autres ajutages sont en gros fil de platine ; l'un

est en contact métallique avec le corps de la bombe, et sert de

support pour la matière à brûler ; l'autre est isolé par des joints en gomme-laque, ivoire et caoutchouc, et peut être mis extérieurement en communication avec un pôle de batterie électrique.

Si la matière à brûler est solide, on la comprime en pastilles. Si elle est liquide, on la reçoit dans une *petite* capsule de platine, éventuellement couverte d'une enveloppe en collodion. On dispose la matière sur le support en platine, et très près d'elle on relie les deux gros fils par une mince spirale en fil de fer. Alors on ferme la bombe et on y introduit, par la tubulure A, de l'oxygène, jusqu'à concurrence d'une pression de 25 atmosphères. On serre la vis-soupape et l'on descend tout le système dans l'eau d'un calorimètre (muni d'un agitateur mécanique).

Après une période préliminaire qui ne dure que quelques minutes, on introduit la période principale en provoquant la combustion du fil de fer et de la matière organique au moyen d'un courant électrique. Après quatre ou cinq minutes commence généralement la baisse régulière du thermomètre, et par conséquent la période finale. Toute l'opération ne dure guère qu'un quart d'heure, pendant lequel on lit le thermomètre au commencement de chaque minute. On obtient ainsi les chiffres nécessaires au calcul du véritable maximum de température.

Pour calculer la chaleur dégagée, il faut connaître la valeur en eau de tous les instruments. Pour la bombe elle-même, cette valeur est considérable. On peut la calculer d'après la connaissance très exacte du poids et de la chaleur spécifique des diverses parties de cet instrument. — On peut déterminer expérimentalement la valeur en eau d'une bombe, en y brûlant un poids connu d'une matière dont on connaît très exactement la chaleur de combustion (naphtaline, camphre, etc.). On sait alors d'avance la quantité de chaleur dégagée, et les calculs calorimétriques ne renferment plus qu'une seule inconnue, la valeur en eau de la bombe. — On peut enfin procéder tout simplement d'après la méthode des mélanges, et descendre la bombe (de température connue) dans un poids connu d'eau (prise à une température un peu plus élevée). De la température de l'ensemble du système on déduit aisément la capacité calorique de la bombe.

La quantité de matière employée doit être telle qu'au moins les deux tiers de l'oxygène soient en excès, et il est nécessaire de tenir compte de la valeur en eau de l'oxygène comprimé dans l'appareil. De plus, comme l'oxygène commercial (comprimé en cylindres à 100 atmosphères de pression) peut renfermer jusqu'à 10 % d'azote, la combustion produit une certaine quantité d'acide nitrique. Cet acide est à doser, et sa chaleur de formation est à déduire du résultat général. Ce dernier est à diminuer aussi de la chaleur de combustion de la petite spirale de fer. Pour n'avoir pas à tenir compte de l'évaporation d'une partie de l'eau produite par la réaction, on fait usage d'oxygène saturé d'humidité. Il suffit pour cela d'introduire dans la bombe un nombre connu de grammes d'eau (ce qui augmente d'autant la valeur en eau de l'instrument).

En ce qui concerne l'emploi d'un combustible auxiliaire (pour certaines substances difficiles à brûler) ou la combustion des substances sulfurées, chlorées, etc., on consultera avec avantage la *Calorimétrie pratique* de Berthelot.

Pour mieux faire comprendre l'ensemble des opérations et des calculs, je citerai un exemple (tiré de l'ouvrage indiqué ci-dessus) :

*Combustion du carbone* (charbon purifié par le chlore à la température du rouge).

Charbon, 0<sup>gr</sup>,437; cendres, 0<sup>gr</sup>,0028; carbone réel, 0,4342.

Période préliminaire ; température lue :

Après 0 minute	17°,360	3 <sup>e</sup> minute	17°,360
Après la 1 <sup>re</sup> »	17°,360	4 <sup>e</sup> »	17°,360
» 2 <sup>e</sup> »	17°,360		

Combustion :

5 <sup>e</sup> minute	18°,500	7 <sup>e</sup> minute	18°,820
6 <sup>e</sup> »	18°,782	8 <sup>e</sup> »	18°,818

Période finale :

9 <sup>e</sup> minute	18°,810	12 <sup>e</sup> minute	18°,785
10 <sup>e</sup> »	18°,802	13 <sup>e</sup> »	18°,775
11 <sup>e</sup> »	18°,795	14 <sup>e</sup> »	18°,770

Refroidissement initial par minute . . .	0,00
» final » . . .	+ 0,008
Correction de température $\Sigma\Delta$ . . .	= 0,026

Variation de la température :

Non corrigée : $18^{\circ},818 - 17^{\circ},360 = 1^{\circ},458$
Corrigée : . . . . . $1^{\circ},484$

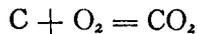
Valeur en eau du calorimètre y compris la bombe, l'oxygène comprimé, le thermomètre, etc. . . . .	2398 <sup>er</sup> ,4
Poids de l'acide azotique formé . . . . .	0 <sup>er</sup> ,0173

Chaleur totale observée 3559,2 cal. :

Dont pour combustion du fil de fer . . . . .	22,4
pour formation d' $\text{HNO}_3$ étendu. . . . .	3,9
pour la combustion du carbone. . . . .	3532,9

1 gramme de carbone dégage . . . . .	8136,6 cal.
12 grammes (un poids atomique-gramme) valent 97,64 Cal.	

Le chiffre ainsi obtenu pour la combustion du carbone est directement utilisable, parce que la réaction



n'est accompagnée d'aucun changement de volume, et produit le même effet thermique sous volume constant ou sous pression constante.

Mais généralement il s'agit de ne pas oublier que dans la bombe calorimétrique nous opérons à *volume constant*, et qu'il faut une correction supplémentaire pour passer aux chiffres que nous obtiendrions si la combustion était faite *sous pression constante*. Si nous désignons par  $Q_{tv}$  la chaleur dégagée dans la bombe par la combustion d'une molécule-gramme de substance, par  $N$  le nombre des volumes moléculaires occupés par les matières gazeuses initiales, et par  $N'$  le nombre des volumes moléculaires occupés par les produits gazeux de la réaction, la chaleur dégagée sous pression constante serait

$$Q_{tp} = Q_{tv} + (N - N') (0,54 + 0,002 t).$$

Dans cette expression  $t$  désigne la température moyenne des mesures calorimétriques <sup>(1)</sup>.

La combustion de la naphthaline ( $C_{10}H_8 + 12O_2 = 10CO_2 + 4H_2O$ ) donne lieu à la disparition de deux volumes moléculaires, de sorte que la correction à faire consiste en une addition de 1,14 Cal.

Pour l'acide formique ( $CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$ ) la combustion s'accompagne d'une augmentation de volume et la correction est négative. Calculée pour la température de 15° elle prend la valeur — 0,28 Cal.

Dans ce résumé de thermochimie nous ne voulons pas trop multiplier les données numériques. Nous nous contenterons de passer en revue quelques séries importantes de substances. Les chaleurs de *combustion* et de *formation* seront indiquées pour la température de 15°, sous PRESSION CONSTANTE et à partir du CARBONE DIAMANT.

### Hydrocarbures.

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION		CHALEUR DE COMBUSTION
		Gaz	Liquide	
Méthane	CH <sub>4</sub>	18,9		213,5 Cal.
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	23,3		372,3
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	30,5		528,4
Butane (triméthylméthane)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	35,0		687,2
Hexane (normal)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		57,6	991,2
Di-isopropyle	Id.	49,9		998,9
Éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	— 14,6		341,1
Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	— 9,4		499,3
Iso-butylène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,6		650,2
Amylène (ordinaire)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	7,3		811,3
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	— 58,1		315,7

(1) Le volume des substances solides ou liquides est considéré comme négligeable, et n'entre pas en ligne de compte. — Pour bien comprendre la formule de correction, on est prié de recourir aux explications de la page 194.

La chaleur de combustion de  $2C$  et de  $3H_2$  étant égale, d'après *Berthelot*, à  $94,3 \times 2 + 69 \times 3$  ou  $395,6$  Cal., et la combustion de l'éthane dégageant  $372,3$  Cal., la différence de  $23,3$  Cal. représente la chaleur de formation de cet hydrocarbure.

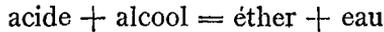
On remarquera que pour les hydrocarbures saturés gazeux une différence de  $CH_2$  dans la constitution moléculaire correspond à une différence à peu près constante (d'environ  $158$  Cal.) dans la chaleur de combustion. Une régularité du même genre se laisse constater pour d'autres séries homologues.

*Alcools et acides de la série grasse.*

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION				CHALEUR DE COMBUSTION
		Gaz	Liquide	Solide	Dissous	
Alcool méthylique	$CH_3 OH$	53,3	61,7 <sup>*</sup>		63,7	170,6 Cal.
» éthylique	$C_2 H_5 OH$	59,8	69,9 <sup>*</sup>		72,4	325,7
» propylique	$C_3 H_7 OH$	68,5	78,6 <sup>*</sup>		81,7	480,3
» isopropylique	Id.		80,6 <sup>*</sup>		84,4	478,3
» isobutylique	$C_4 H_9 OH$		85,5 <sup>*</sup>		88,4	636,7
» amylique (ordin.)	$C_5 H_{11} OH$	80,9	91,6 <sup>*</sup>		94,4	793,9
» caprylique	$C_8 H_{17} OH$		113,3 <sup>*</sup>			1262,1
Glycérine	$C_3 H_8 O_3$		161,7 <sup>*</sup>	165,6	167,1	397,2
Acide formique	$CH_2 O_2$	96,7	101,5 <sup>*</sup>	104,0	101,6	61,7
» acétique	$C_2 H_4 O_2$	112,1 vers 100°	117,2 <sup>*</sup>	119,7	117,6	209,4
» propionique	$C_3 H_6 O_2$	112,5 vers 120°	122,5 <sup>*</sup>		123,1	367,4
» butyrique	$C_4 H_8 O_2$		128,8 <sup>*</sup>		129,4	524,4
» iso butyrique	Id.		135,2 <sup>*</sup>		136,2	518,0
» palmitique	$C_{16} H_{32} O_2$			241,0 <sup>*</sup>		2371,8
				214,0		2398,4
» stéarique	$C_{18} H_{36} O_2$			227,6 <sup>*</sup>		2711,8
				261,6		2677,8

*N. B.* — Les chaleurs de formation marquées d'un signe \* sont celles qui découlent directement des chaleurs de combustion.

*Ethers composés des acides organiques.* — Leur chaleur de combustion est le plus souvent un peu supérieure à la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide (1). La réaction



est donc légèrement endothermique. Aussi est-elle généralement lente et incomplète.

Les tableaux suivants sont importants au point de vue de la physiologie.

*Hydrates de carbone.*

NOM	FORMULE	CHALEUR	CHALEUR
		DE FORMATION — État solide	DE COMBUSTION
Dextrose	$C_6 H_{12} O_6$	302,6	677,2 Cal.
Fructose (lévulose)	Id.	303,9	675,9
Galactose	Id.	309,9	669,9
Saccharose	$C_{12} H_{22} O_{11}$	535,6	1355,0
Lactose	Id.	537,4	1351,4
Maltose	Id.	538,1	1350,7
Dextrine	$(C_6 H_{10} O_5)_n$	n. 243,6	n. 667,2
Amidon	Id.	n. 225,9	n. 684,9
Cellulose	Id.	n. 230,4	n. 680,4
Glycogène	Id.	n. 231,9	n. 678,9

(1) Un des éthers les plus intéressants est la *nitroglycérine*  $C_3H_3(NO_3)_3$ . Sa chaleur de formation (à l'état liquide) est de 92,2 Cal. et sa chaleur de combustion (ou de détonation) de 361,2 Cal.

En moyenne la chaleur de combustion d'une quantité de ces substances renfermant 1 gramme de carbone peut être évaluée à 9,4 Cal.

*Graisses naturelles.* — On a trouvé que la combustion d'un gramme de graisse animale ou d'huile végétale dégage en moyenne 9,5 calories. Pour le beurre ce chiffre descend à 9,23 Cal. La combustion d'une quantité de graisse renfermant un gramme de carbone dégage 12,4 Cal.

*Matières albuminoïdes.*

	CHALEUR DE COMBUSTION		CHALEUR DE FORMATION	
	d'un gramme de matière	d'un poids de matière contenant un gramme de carbone	d'un gramme de matière	d'un poids de matière contenant un gramme de carbone
Albumine d'œuf.	5,69	10,99	0,874	1,689 Cal.
Fibrine	5,53	10,82	0,918	1,796
Chair dégraissée	5,73	10,67	1,137	2,117
Hémoglobine.	5,91	10,68	1,066	1,931
Caséine	5,63	11,08	0,927	1,825
Jaune d'œuf (à 7 % d'azote)	8,124	12,05	0,828	1,228
Gluten	5,995	10,88	0,999	1,795
Peptone	5,299	10,576		
<i>Moyenne</i>	5,691	10,870		

Ces chiffres sont de *Berthelot et André*. Ils sont suffisamment d'accord avec ceux de *Stohmann*.

Remarquons tout d'abord que dans l'économie animale, la combustion des substances albuminoïdes ne va pas jusqu'à

donner de l'azote libre, mais s'arrête à la production de dérivés amidés plus ou moins complexes. *Chez l'homme, les 80 à 85 centièmes de l'azote passent à l'état d'urée.* Si l'élimination se faisait entièrement sous cette forme, la combustion d'une quantité de substance albuminoïde renfermant 1 gramme de carbone se trouverait réduite à 9,13 Cal.

Certaines autres formes d'élimination de l'azote donnent lieu à une déperdition de chaleur encore plus considérable ainsi que le montre le tableau suivant :

	COMBUSTION TOTALE d'une molécule-gramme.	COMBUSTION ORGANIQUE (tous corps dissous, l'azote éliminé comme urée).	
Urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	151,5 Cal.	} (Chiffres de Berthelot et Petit ou de Berthelot et André).	
Acide urique $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ . .	461,4 »		175,8 Cal.
Acide hippurique $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ .	1012,9 »		982,8 »
Glycocolle $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . . .	234,9 »		167,3 »
Alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ . . . . .	389,2 »		327,5 »
Leucine $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . . . . .	855,9 »		811,2 »
Tyrosine $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . . . .	1071,2 »		942,6 »

Une remarque générale qui s'applique à tous ces composés (sauf l'urée et la leucine) est que la chaleur de combustion observée surpasse la valeur calculée d'après l'hypothèse de *Dulong* (ou de *Welter*). Ces savants admettaient que l'on obtient la chaleur de combustion d'une matière organique en éliminant comme eau autant d'hydrogène que possible, et en additionnant ensuite les chaleurs de combustion de l'hydrogène restant et du carbone, considérés comme étant à l'état libre. D'après cette théorie, la chaleur de combustion d'un hydrate de carbone serait égale à celle du carbone renfermé dans la molécule (en réalité, elle est plus grande).

*Substances aromatiques.*

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION				CHALEUR DE COMBUSTION
		Gaz	Liquide	Solide	Dissous	
Benzol	$C_6H_6$	- 11,3 *				784,1
			- 4,1	- 1,8		
Naphtaline	$C_{10}H_8$		- 27,4	- 22,8 *		1241,8
Phénol	$C_6H_6O$		34,5	36,8 *	34,2	736,0
Résorcine	$C_6H_6O_2$			89,4 *	85,6	683,4
Hydroquinone	Id.			87,3 *	82,9	685,5
Pyrocatéchine	Id.			87,6 *	84,1	685,2
Crésol (ortho)	$C_7H_8O$			56,3 *	54,2	879,8
» (meta)	Id.		55,1			881,0
» (para)	Id.		52,9	55,7 *	53,6	880,4
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$		91,9	94,2 *	87,7	772,9
Benzaldéhyde	$C_7H_6O$		25,4 *			841,7
Alcool benzylique	$C_7H_8O$		40,8 *			895,3
Benzoate de méthyle.	$C_8H_8O_2$		86,8 *			944,0
Acide salicylique	$C_7H_6O_3$			132,1 *	125,7	735,0
Ac. para oxybenzoïque	Id.			141,2 *	135,0	725,9
Ac. meta-oxybenzoïque	Id.			138,1 *	132,5	729,0
Aniline	$C_6H_5NH_2$		- 11,2 *			818,5
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$			- 79,2		1555,8
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$		5,1	7,8		733,2
Meta-dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$			6,8		697,0
Phénylhydrazine	$C_6H_8N_2$		36 *	38,6	36,5	805,8
Térébenthine	$C_{10}H_{16}$	- 5,2	4,2 *			1490,8
Camphre	$C_{10}H_{16}O$			80,3 *		1413,7

Le signe \* désigne les chaleurs de formation directement calculées d'après les chaleurs de combustion.

Pour les homologues supérieurs de ces substances, on obtient des chiffres suffisamment approchés par l'addition de 155 Cal. par groupe  $\text{CH}_2$  en plus. En général, pour les corps gras comme pour les substances aromatiques, l'isomérisie n'influe fortement sur les chaleurs de combustion que pour autant qu'elle modifie le genre des soudures qui existent entre les atomes de carbone (simple, double ou triple soudure).

#### LE SYSTÈME DE JULIUS THOMSEN.

Cet auteur a cru pouvoir déterminer la quantité de chaleur nécessaire à la volatilisation et à l'isolement d'un atome de carbone (volatilisation et isolement des atomes renfermés dans 12 grammes de carbone). Tout son système repose sur les données :

$$\begin{array}{l} (\text{C}, \text{O}) = 29,29 \text{ Calories} \\ (\text{C}, \text{O}_2) = 96,96 \quad \gg \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{pour carbone amorphe et sous} \\ \text{volume constant } (1) \end{array} \right.$$

et sur l'hypothèse, *a priori* assez admissible, que les quatre atomicités du carbone sont identiques et que, par conséquent, les fixations successives du premier et du second atome d'oxygène doivent dégager la même quantité de chaleur. Si en apparence il n'en est pas ainsi, si les effets thermiques sont au contraire très différents (29,29 et 67,67), c'est que la

(1) Pour discuter le système de *J. Thomsen* nous admettons momentanément les données fondamentales de cet auteur :

$$\begin{array}{l} (\text{H}_2, \text{O}) = 68,36 \text{ Cal. (eau liquide).} \\ (\text{C}, \text{O}_2) = 96,96 \text{ Cal. (par carbone amorphe).} \\ (\text{C}, \text{O}) = 29,0 \text{ Cal. (sous pression constante).} \\ (\text{C}, \text{O}) = 29,29 \text{ Cal. (sous volume constant).} \end{array}$$

Pour ce dernier chiffre l'augmentation provient de ce que, grâce aux conditions de l'expérience, on évite un travail extérieur équivalent à  $1/2$  (0,58) Cal. — Voir page 194.

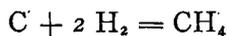
première fixation d'oxygène doit fournir la chaleur nécessaire à l'isolement du carbone. Cet isolement absorbe

$$67,67 - 29,29 = 38,38 \text{ Cal.}$$

*Thomsen* procède alors à la détermination de l'effet thermique développé par les différents rapports qui s'établissent entre les atomes dans les molécules organiques. Pour les hydrocarbures (tous les produits étant supposés gazeux et à la température de  $18^{\circ}$ ), il trouve :

	Sous pression constante.		Sous volume constant.
	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Chaleur de formation.
$\text{CH}_4$ . . . .	211,93 Cal.	21,75 Cal.	21,17 Cal.
$\text{C}_2\text{H}_2$ . . . .	310,05 »	— 47,77 »	— 47,77 »
$\text{C}_2\text{H}_4$ . . . .	333,35 »	— 2,71 »	— 3,29 »
$\text{C}_2\text{H}_6$ . . . .	370,44 »	28,56 »	27,40 »

Les chiffres de la dernière colonne dérivent de ceux de la deuxième par soustraction d'autant de fois 0,58 Cal. qu'il y a de volumes moléculaires disparus lors de la formation de la substance organique. Pour le méthane, la réaction



donne lieu à la condensation d'un volume moléculaire. La chaleur de *formation* sous volume constant est donc de

$$21,75 - 0,58 = 21,17 \text{ Cal.}$$

Passant maintenant à l'analyse des effets thermiques accompagnant la formation des hydrocarbures et désignant par :

$d$ , la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer la disgrégation d'un atome-gramme de carbone ;

$v_1$ , la chaleur dégagée lorsque deux atomes de carbone s'unissent par une simple soudure ;

$v_2$ , idem, par double soudure ;

$v_3$ , idem, par triple soudure ;

$q$ , la quantité de chaleur dégagée lorsqu'un atome d'hydrogène se sépare de son voisin moléculaire et s'unit à un atome de carbone ; nous pouvons exprimer ces effets de la manière suivante :

$$\begin{aligned} (C, H_4) &= -d + 4q = 21,17 \text{ Cal.} \\ (C_2, H_2) &= -2d + v_3 + 2q = -47,77 \text{ »} \\ (C_2, H_4) &= -2d + v_2 + 4q = -3,29 \text{ »} \\ (C_2, H_6) &= -2d + v_1 + 6q = 27,40 \text{ »} \end{aligned}$$

La valeur de  $d$  nous est connue. Nous avons dès lors un système de quatre équations avec quatre inconnues, conduisant aux solutions :

$$v_3 = 0 ; \quad v_2 = v_1 = 14,2 ; \quad q = 15.$$

Tels sont les chiffres à l'aide desquels *Thomsen* a calculé la chaleur de formation d'un certain nombre d'autres hydrocarbures, et ses résultats théoriques ont été confirmés par l'expérience.

La chaleur de formation calculée du benzol est de  $-55,08$  Cal. pour la formule de *Kekulé*, et de  $-12,48$  Cal. pour une formule quelconque à neuf simples soudures. La valeur déduite de la chaleur de combustion du benzol est égale à

$$786,84 - 799,35 = -12,51 \text{ Cal.}$$

sous pression constante, soit  $-13,67$  Cal. à volume constant. Ce chiffre n'est d'accord avec aucun de ceux fournis par la théorie. Il convient pourtant assez bien à une formule à neuf simples soudures (1).

Une fois la route ouverte, il a été possible à *Thomsen* de pousser plus loin et de déterminer l'effet thermique corres-

(1) La chaleur de combustion du benzol (à l'état de vapeur, à 18°) est d'après *Thomsen* : 799,35 Cal.

pendant à d'autres rapports interatomiques. Il a étudié, par exemple, la substitution successive de quatre atomes de chlore aux quatre atomes d'hydrogène du méthane, et a trouvé que ces quatre opérations successives ne dégagent pas la même quantité de chaleur. De même, il a trouvé que la fixation d'un (OH) sur un atome de carbone est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui varie suivant que le résultat de cette combinaison est un alcool ou un acide.

L'effet thermique de la fixation d'un atome ou d'un radical sur un carbone dépend donc, en une certaine mesure, des liaisons antérieurement contractées par ce dernier.

Et pourtant, l'hypothèse fondamentale du système est qu'un atome d'oxygène dégage la même quantité de chaleur en se fixant sur un atome de carbone isolé ou en se combinant à une molécule d'oxyde de carbone. Il me paraît qu'il y a là une contradiction entre les prémisses et les déductions finales (1).

#### LA LOI DU TRAVAIL MAXIMUM (*Berthelot*).

La mécanique nous apprend qu'un système de points matériels se trouve en équilibre lorsque l'ensemble des forces actives sur le système a produit la quantité de travail la plus grande possible. Une règle très générale, qui pendant longtemps a été élevée à la hauteur d'un principe, détermine d'une

(1) Le système théorique de *J. Thomsen* n'a qu'un intérêt historique. Mais cet auteur nous a légué certaines formules générales, qui méritent d'être prises en très sérieuse considération. Je citerai notamment l'équation

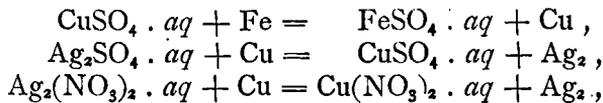
$$f(\text{Ca H}_{2n}) = a \ 135340 + b \ 37780 - n \ 14200 + 580 \text{ calories;}$$

qui donne la chaleur de combustion, sous pression constante, de tous les hydrocarbures; les substances brûlées étant prises à l'état de gaz ou de vapeurs et les produits formés étant de l'anhydride carbonique gazeux et de l'eau liquide (vers 18°). Dans l'équation la lettre *n* désigne le nombre des soudures entre atomes de carbone, en ce sens que chaque soudure simple compte pour **1**, chaque soudure double pour **2**, et chaque soudure triple pour **0**. — THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* **4**, 274, et *Z.* **43**, 491.

manière analogue l'effet à produire par les forces qui agissent entre les atomes. *Tout changement accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur (Berthelot, 1879). Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet (Thomsen, 1853) (1).*

En général il en est bien ainsi et l'on peut dire que cette règle se trouve d'accord avec l'ensemble des faits observés. C'est ainsi qu'à une température peu élevée *l'eau n'est décomposée que par les métaux dont la chaleur d'oxydation est supérieure à celle de l'hydrogène*. Et de la même manière se trouve déterminée l'action des métaux sur les acides étendus : le métal ne se dissout en dégageant de l'hydrogène que s'il peut former un sel dont la chaleur de formation soit supérieure à celle de l'acide employé.

Le déplacement d'un métal par un autre dans une solution saline ne se fait également que dans le sens exothermique. Les réactions



se réalisent avec dégagement de chaleur (35 à 37 Cal.).

Les réactions par substitution directe sont, en général, conformes à la règle du travail maximum. Par combinaison avec l'hydrogène et les métaux, le chlore dégage plus de chaleur que le brome, et celui-ci plus que l'iode. Aussi l'acide iodhydrique et les iodures sont-ils décomposés par le brome et par le chlore, l'acide bromhydrique et les bromures par le chlore seulement.

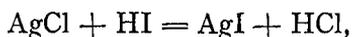
D'autre part, l'iode se substitue au chlore lorsqu'on le fait agir sur l'acide chlorique, parce que la chaleur de formation de ce dernier acide est moindre que celle de l'acide iodique.

(1) Toute action simple ou complexe, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

On ne saurait considérer comme étant en opposition avec la règle, dont nous poursuivons l'étude, certaines transformations endothermiques réalisées par une réaction dont l'ensemble produit un effet thermique positif.

*Exemples :*

1° La transformation de l'iodure d'argent en chlorure par l'action directe du chlore dégage 14,8 Cal. Et pourtant, la transformation inverse est possible d'après la réaction



parce que cette double décomposition correspond à un dégagement de

$$-(29,0 - 6,4) + (14,2 + 22) = 13,6 \text{ Cal.}$$

2° La préparation du chlorure de silicium par l'action du chlore sur l'anhydride silicique est impossible, parce que la réaction



produirait un effet thermique de

$$-179,6 + 121,8 = -57,8 \text{ Cal.}$$

Mais la préparation réussit du moment que l'on opère à haute température en présence du carbone. Elle devient alors légèrement exothermique, si l'oxygène de l'acide silicique passe à l'état d'oxyde de carbone. La formation du chlorure d'aluminium (en partant de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) offre un exemple analogue.

Dans ces réactions, la transformation endothermique est possible grâce à un excédent de chaleur fourni par une transformation concomitante. C'est bien souvent par une compensation de ce genre que peuvent prendre naissance certaines combinaisons endothermiques par elles-mêmes.

*Exemples :*

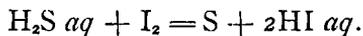
1° Nous avons vu que

$$(H, I) = - 6,4 \text{ Cal.}$$

tandis que

$$(H_2, S) = 4,8 \text{ Cal.}$$

Aussi  $H_2S$  et  $I_2$  n'exercent-ils aucune action l'un sur l'autre. Mais les tendances changent du tout au tout lorsqu'on opère en solution aqueuse étendue. Les chaleurs de dissolution peuvent alors fournir une énergie de secours, et la réaction



se fait parce qu'elle dégage environ

$$- 9,5 + 26,4 = 16,9 \text{ Cal.}$$

2° La préparation des combinaisons oxygénées du chlore par l'union directe des éléments donnerait lieu à une absorption de chaleur. Aussi ces substances ne prennent-elles naissance que conjointement avec des chlorures métalliques, par l'action du chlore sur les oxydes ou hydroxydes de certains métaux. La réaction



est exothermique et produit l'hypochlorite de potassium.

Ces exemples suffiront pour démontrer que l'existence de certaines combinaisons endothermiques n'est pas incompatible avec la loi du travail maximum : elles prennent naissance dans des réactions dont l'ensemble est exothermique. Du reste, ces combinaisons sont assez instables, et si leur formation ne réussit que par des moyens détournés, leur décomposition est généralement facile et souvent même spontanée.

La difficulté devient plus sérieuse lorsqu'il s'agit d'interpréter des réactions qui sont endothermiques dans leur ensemble. Parmi ces dernières il y en a qui ne tombent pas sous l'appli-

cation du principe de *Berthelot* parce qu'elles ne se réalisent qu'à très haute température ou sous l'influence d'une énergie étrangère. Telles sont la préparation du sulfure de carbone, la formation de l'acétylène au sein de l'arc voltaïque ; telles encore les synthèses par réduction qui se passent sous l'influence de la lumière dans les parties vertes des plantes.

Mais il y a aussi des réactions endothermiques qui se produisent spontanément, à la température ordinaire et sans être provoquées par une énergie extérieure.

*Exemples :*

a) Beaucoup de chaleurs de dissolution sont négatives. Le chlorure de sodium notamment absorbe 1,1 Cal., et son affinité pour l'eau est telle qu'un mélange de sel et de glace se liquéfie en absorbant, outre la chaleur de dissolution du sel, la chaleur latente de fusion de la glace.

b) Dans la quatrième partie de cet ouvrage (à propos des équilibres chimiques) on rencontrera de nombreux exemples de *réactions réversibles*, qui, suivant les conditions de l'expérience, se font dans un sens ou dans l'autre, avec dégagement ou avec absorption de chaleur. Pour le moment il suffira de rappeler l'équation déjà citée au chapitre relatif aux phénomènes de neutralisation :



et de mettre en parallèle les deux réactions suivantes, expérimentalement étudiées par *Thomsen* :



Ces réactions partent de deux systèmes initiaux différents (sulfate + acide nitrique et nitrate + acide sulfurique), et aboutissent à un même équilibre final. Or, cet équilibre s'établit quel que soit le signe thermique de la transposition préalable : la réaction thermonégative est donc tout aussi normale que son antagoniste.

Ces faits démontrent à toute évidence que *la loi du travail maximum* n'a pas la valeur d'un principe. Elle n'est qu'une règle plus ou moins générale, dont l'origine est empirique plutôt que profondément scientifique.

Pour mieux appuyer cette conclusion je citerai dès maintenant *le théorème de Le Chatelier* d'après lequel : lorsque l'équilibre d'un système est dérangé par une influence extérieure, l'établissement d'un équilibre nouveau s'accompagne d'effets qui réagissent contre cette influence. En thermochimie nous dirons : si, par un changement de température, nous rompons l'équilibre d'un système <sup>(1)</sup>, nous provoquons une transposition dont l'effet thermique s'oppose au changement de température. En refroidissant le système, nous provoquons des échanges exothermiques ; en le chauffant, nous favorisons au contraire les transpositions endothermiques. Celles-ci rentrent donc bien dans l'ordre naturel des choses, et paraissent devoir se réaliser surtout à haute température <sup>(2)</sup>.

*Remarque.* — Je me suis borné pour le moment à exposer la loi du travail maximum à un point de vue plus ou moins empirique. Une discussion plus approfondie sera présentée dans la cinquième partie de cet ouvrage.

## II. — L'électrochimie <sup>(3)</sup>.

Une forme quelconque de l'énergie se laisse exprimer par le produit de deux facteurs dont l'un représente une *quantité*

(1) Il s'agit, par exemple, de l'équilibre d'une réaction réversible



(2) La formation de l'acétylène au sein de l'arc voltaïque dans une atmosphère d'hydrogène, peut ici servir d'exemple. Parmi les transformations que la métallurgie réalise à haute température, il y en a plusieurs qui sont endothermiques.

(3) *Bibliographie.* — MAX LE BLANC, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Leipzig, 1900. — KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig,

et l'autre une *tension*. Lorsque nous soulevons un objet pour le placer à une certaine hauteur au-dessus du sol, l'*énergie potentielle* acquise vaut  $p \times e$ , c'est-à-dire le poids de l'objet (la force vaincue) multiplié par la hauteur atteinte (la longueur du chemin parcouru). Lorsque l'objet ainsi soulevé tombe, sous l'influence de la pesanteur, il arrive au sol avec une vitesse  $c$  en vertu de laquelle il représente une *énergie virtuelle*  $\frac{mc^2}{2}$ ,  $m$  désignant la « masse » du corps en question.

Nous savons que  $\frac{mc^2}{2}$  est équivalent à  $p \times e$ .

Le supplément d'énergie dont un corps devient dépositaire lorsque nous élevons sa température d'un certain nombre de degrés, est égal à la capacité calorifique du corps (quantité) multipliée par l'élévation de température (augmentation de tension).

D'une manière analogue, pour évaluer l'énergie développée par un *courant électrique*, nous devons tenir compte de la *quantité* de l'électricité écoulee et de sa *perte de tension* (chute de potentiel).

#### LOI D'OHM <sup>(1)</sup>.

Considérons une portion de conducteur limitée par les sections A et B.



L'*intensité* du courant, c'est-à-dire la *quantité d'électricité* <sup>(2)</sup> qui, en une seconde, traverse une section quelconque C, est

1898. — HABER, *Technische Elektrochemie*, München und Leipzig, 1898. — W. OSTWALD, *Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre*, Leipzig, 1894. — RIBAN, *Électrochimie analytique*, Paris, 1899. — Etc.

(1) G. S. OHM, *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*, Berlin, 1827. — *Pogg. Ann.*, 7.

(2) Le terme *intensité de courant* est consacré par l'usage. Nous ferons remarquer qu'il représente le facteur *quantité* de l'énergie électrique.

proportionnelle à la *force électromotrice* active <sup>(1)</sup>, et inversement proportionnelle à la *résistance* de la portion de conducteur considérée :

$$I = \frac{E}{R}$$

### LOI DE JOULE <sup>(2)</sup>.

La dépense d'énergie électrique faite par seconde entre deux sections d'un conducteur a pour expression le produit de l'intensité du courant par la perte de force électromotrice.

$$T = IE = RI^2.$$

Pour trouver aux facteurs I, E, R, une expression numérique, nous devons les rapporter à des UNITÉS bien déterminées. Ces unités ont été rattachées au système C. G. S. et choisies de telle façon que l'unité d'énergie électrique soit équivalente à 10 millions d'ergs (erg = dyne × centimètre). En d'autres termes, sous l'influence de l'unité de tension, un conducteur offrant l'unité de résistance laisse passer un courant d'une unité d'intensité. En une seconde il s'écoule alors une quantité d'électricité dont l'énergie  $E \times I$  vaut 10<sup>7</sup> ergs.

La définition théorique des unités est tirée de phénomènes électrostatiques ou électromagnétiques. Cette définition ne nous intéresse que médiocrement, et peut être passée sous silence. Nous donnons directement la valeur des unités pratiques actuellement en usage.

L'unité de tension ou de force électromotrice s'appelle volt. Elle est choisie de telle façon que la tension d'un élément Daniell est voisine de 1,1 volt.

L'unité de résistance est l'ohm. C'est exactement la résistance à 0° d'une colonne de mercure ayant une section de

(1) C'est-à-dire à la chute de potentiel entre les points A et B.

(2) JOULE, *Mag.* 16 (1840).

1 millimètre carré et une longueur de 1<sup>m</sup>,063 (l'ohm légal ne mesure que 1<sup>m</sup>,060, l'unité de *Siemens* mesure 1 mètre).

L'unité d'*intensité* s'appelle *ampère* : elle est l'intensité d'un courant qui circule dans un conducteur ayant une résistance d'un ohm, sous l'action d'une force électromotrice d'un volt. En une seconde, ce courant débite l'unité de *quantité* ou *coulomb*.

Lorsqu'un *coulomb* éprouve une chute de potentiel d'un *volt*, une quantité d'électricité équivalente à 10<sup>7</sup> ergs se trouve transformée en une autre modification de l'énergie (chaleur, lumière, mouvement, énergie chimique, etc.).

Étant donné qu'une (petite) *calorie* vaut environ 42700 gramme-centimètres de travail, ou 41830000 ergs, nous trouvons les équivalences suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Un voltcoulomb} &= 10\,000\,000 \text{ d'ergs} \\ &= 0,239 \text{ calorie} \\ &\text{ou } 1 \text{ joule } (^{\circ}). \end{aligned}$$

Et par conséquent

$$\begin{aligned} \text{Un calorie} &= 4,183 \text{ joules} \\ &\text{ou le même nombre de voltcoulombs.} \end{aligned}$$

### L'ÉLECTROLYSE ET LA LOI DE FARADAY (<sup>2</sup>).

Les corps qui laissent passer l'électricité peuvent se comporter de deux manières différentes. Les *conducteurs de première classe*, tels que les métaux et certaines variétés de charbon, transmettent le courant sans subir de transformation

(<sup>1</sup>) *Remarque*. — Le *Watt* est l'unité de *puissance* électrique et vaut un volt-coulomb par seconde, ou 10<sup>7</sup> ergs par seconde ou  $\frac{1}{736}$  cheval-vapeur

(<sup>2</sup>) FARADAY, *Experimental researches on Electricity* VII; *Pogg. Ann.* 33.

chimique. Leur conductivité diminue généralement à mesure que la température s'élève (1).

Les *conducteurs de deuxième classe* ou *électrolytes* ne transmettent le courant qu'en devenant le siège de permutations chimiques. Leur conductivité augmente avec la température. — A ce groupe appartiennent les sels, les bases et les acides (dissous ou fondus), et le passage du courant a pour effet de décomposer ces corps en leurs *ions* : le *cation*, de nature électropositive, se sépare sur la *cathode*; tandis que l'*anion*, de nature électronégative, remonte le courant et se sépare sur l'*anode*. — Voici quelques exemples de décomposition électrolytique :

		Cations.		Anions.
Li Cl	donne	Li	et	Cl.
Na C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	»	Na	»	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	»	2 K	»	SO <sub>4</sub> .
K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>	»	3 K	»	Fe Cy <sub>6</sub> .
K <sub>4</sub> Fe Cy <sub>6</sub>	»	4 K	»	Fe Cy <sub>6</sub> .

On sait que les ions séparés par le courant ne restent pas toujours inactifs, mais attaquent éventuellement soit le dissolvant soit une électrode (2).

*Cellules électrolytiques impolarisables.* — Lorsqu'un courant traverse une solution de nitrate d'argent disposée entre des électrodes d'argent (ou une solution d'un sel zincique ou cuivrique entre électrodes de zinc ou de cuivre), il ne produit aucun travail chimique effectif. Car pour tout atome de métal dissous sur l'anode il s'en dépose un autre sur la cathode, de sorte que le poids total des lames métalliques et le poids du

(1) La conductivité d'un fil métallique, de longueur  $l$  et de section  $s$ , s'exprime par  $c \frac{l}{s}$ ;  $c$  désignant la conductivité spécifique du métal.

La résistance du même conducteur est  $\frac{l}{cs}$  (en ohms).

(2) Exemples :  $\overset{+}{\text{Na}} + \text{HOH} = \text{NaOH} + \text{H}$  } Attaque du dissolvant.  
 $2\overline{\text{NO}_3} + \text{HOH} = 2\text{HNO}_3 + \text{O}$  }  
 $\overline{\text{SO}_4} + \text{Zn} = \text{Zn SO}_4$  : Attaque d'une électrode métallique.

sel dissous demeurent invariables. Aussi les électrodes ne se polarisent-elles point, et le courant traverse-t-il la cellule quelque faible que soit la force électromotrice. — Conformément à la loi d'Ohm  $I = \frac{E}{R}$ , E désignant la force électromotrice active entre les électrodes (1), et R la résistance proprement dite des matériaux à traverser.

Pour trouver la réalisation parfaite de ces prévisions théoriques il est nécessaire de remuer l'électrolyte, de manière à maintenir la concentration tout à fait uniforme. A défaut de cette précaution le processus électrolytique a pour effet de rendre la solution plus concentrée sur l'anode et plus diluée sur la cathode et de transformer la cellule en un *couple de concentration*, contraire au courant électrolyseur (2).

*Cellules polarisables.* — Les choses se passent tout autrement lorsqu'on électrolyse, par exemple, une solution de chlorure de potassium entre électrodes de platine. Pour chaque molécule décomposée on obtient alors sur la cathode une molécule de potasse et un atome d'hydrogène et sur l'anode une molécule d'acide chlorhydrique et un équivalent (demi-atome) d'oxygène. Le courant sépare donc l'acide de la base et décompose une demi-molécule d'eau liquide ; c'est-à-dire qu'il fait naître un système capable de fournir une quantité d'énergie dont nous connaissons la valeur en calories. — A cette production d'énergie potentielle correspond un travail d'une nature toute spéciale : le courant ne rencontre pas seulement la résistance proprement dite des électrodes et de la solution saline ; mais grâce à leur contact avec les produits séparés les électrodes *se polarisent*, et la cellule électrolytique devient une véritable pile chimique, opposée au courant électrolyseur. Aussi ce dernier se trouve-t-il bientôt arrêté s'il n'est animé d'une force électromotrice supérieure à la force antagoniste dont il provoque le développement.

La formule d'Ohm n'en reste pas moins applicable mais

---

(1) Mesurable par un voltmètre, mis en dérivation entre les bornes de la cellule électrolytique.

(2) Nous saurons bientôt ce que c'est qu'un *couple de concentration*.

devient  $I = \frac{E - e}{R}$ ,  $E$  désignant la force électromotrice du courant, mesurée entre les bornes de la cellule, et  $e$  la force électromotrice contraire due à la polarisation des électrodes.

*Remarque.* — Supposons que dans une cellule électrolytique nous partageons le bain liquide en une infinité de tranches parallèles aux électrodes. Chacune de ces tranches est limitée d'un côté par une face cathodique et de l'autre par une face anodique ; de sorte que la juxtaposition des tranches détermine la formation d'une multitude de plans de séparation qui peuvent être considérés comme des *électrodes imaginaires*, fonctionnant cathodiquement dans un sens anodiquement dans l'autre, et chimiquement *impolarisables*. Remarquons en effet que, lors d'une électrolyse, toutes les tranches sont traversées par le même courant et doivent être le siège de transpositions également rapides ; et que, par conséquent, la libération de quelques atomes de métal sur la face cathodique d'une de nos électrodes imaginaires doit coïncider avec la dissolution du même nombre d'atomes métalliques sur la face anodique de la même électrode. Dans tout l'intérieur du liquide le courant ne trouve donc à fournir aucun travail chimique effectif et ne rencontre que la résistance proprement dite de la solution saline. Le développement éventuel de forces électromotrices adverses doit donc être localisé aux endroits où des produits d'électrolyse peuvent se trouver réellement mis en disponibilité, c'est-à-dire aux surfaces de contact entre l'électrolyte et les électrodes *matérielles*.

Pour mieux faire comprendre la démonstration, j'ajouterai qu'il n'est point difficile de *réaliser* une combinaison très semblable à notre système imaginaire de tout à l'heure. Il suffit de choisir comme électrolyte une solution de nitrate d'argent, et de remplacer nos électrodes imaginaires par de minces cloisons d'argent métallique (1).

*La loi de Faraday.* — L'énoncé le plus général de cette loi comporte deux propositions conjointes :

1° *L'équivalent électrochimique* d'un élément est le poids atomique divisé par la valence. *L'équivalent d'un radical* est

---

(1) L'interprétation néglige les couples de concentration qui pourraient être développés par une électrolyse plus ou moins prolongée.

égal à la somme des poids atomiques divisée par la valence du radical. — Il est évident que le terme ainsi défini ne doit être appliqué qu'aux éléments et radicaux qui peuvent jouer le rôle d'ions <sup>(1)</sup>.

2° Lorsqu'une électrolyse a produit ses effets pendant un certain temps, *les quantités des ions amenées sur les électrodes sont proportionnelles à la durée et à l'intensité du courant, ET AUX ÉQUIVALENTS DES IONS.*

Un moyen très simple de contrôler l'exactitude de la loi consiste à mettre une série de cellules électrolytiques sur le passage d'un même courant, et à déterminer expérimentalement les effets produits par une électrolyse plus ou moins prolongée. La durée et l'intensité du courant sont alors les mêmes pour tous les électrolytes mis en expérience, de sorte que les quantités transportées des différents ions doivent être directement proportionnelles aux équivalents. — Si l'action simultanée porte sur une solution de nitrate d'argent, une autre de sulfate de cuivre et une troisième de chlorure de zinc, les quantités de métal déposées sur les cathodes seront entre elles comme  $\text{Ag} : \frac{\text{Cu}}{2} : \frac{\text{Zn}}{2}$ , c'est-à-dire comme 107,93 : 31,8 : 32,7 ; et les quantités des anions conduites vers les anodes seront comme  $\text{NO}_3 : \frac{\text{SO}_4}{2} : \text{Cl}$ , c'est-à-dire comme 62,04 : 48,03 : 35,45 (Nous avons déjà dit qu'au lieu des ions négatifs on recueille le plus souvent des acides et de l'oxygène).

Revenant maintenant à nos unités électriques nous pouvons

(1) Il est à remarquer : 1° que le mot *équivalent* prend ici une signification que nous ne lui connaissions pas encore, et 2° que l'équivalent électrochimique d'un élément ou d'un radical est sujet aux mêmes variations que l'atomicité. Pour le cuivre on aura  $\frac{63,6}{2}$  ou 31,8, suivant qu'il s'agit d'une combinaison cuivrique ou cuivreuse. Pour les sels ferreux et ferriques on aura de même les équivalents  $\frac{56}{2}$  et  $\frac{56}{3}$ . Dans le ferrocyanure de potassium l'équivalent de l'ion négatif est  $\frac{\text{Fe Cy}_6}{4}$ , tandis qu'il est  $\frac{\text{Fe Cy}_6}{3}$  dans le ferricyanure. Et ainsi de suite.

les mettre en rapport avec les phénomènes d'électrolyse. Il résulte des travaux de *Kohlrausch*, de *Lord Rayleigh* et de quelques autres physiciens, qu'un courant d'un ampère, agissant pendant une seconde sur une solution de nitrate d'argent, dépose sur la cathode 0,001118 grammes de métal. Un coulomb met donc en liberté la 96540<sup>me</sup> partie d'un équivalent gramme d'argent (et la même fraction d'un équivalent gramme de l'ion négatif NO<sub>3</sub>) ; de sorte que la décomposition d'un équivalent gramme de sel argentique correspond au passage de 96540 coulombs (1).

Or, d'après la loi de *Faraday*, cette conclusion n'intéresse pas seulement le sel que nous venons de citer, mais s'applique à la généralité des substances électrolysables. La décomposition d'un équivalent gramme de n'importe quel électrolyte demande le passage de 96540-coulombs (2).

*Remarque.* — On a l'habitude de considérer comme direction d'un courant le sens dans lequel s'écoule l'électricité positive. Et, si nous nous mettons à ce point de vue, nous pouvons dire qu'un équivalent gramme d'un cation quelconque conduit dans le sens du courant la quantité constante de 96540 coulombs d'électricité positive (3). Mais il ne faudrait pas vouloir déduire

(1) F. et W. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.*, 27, 1.

LORD RAYLEIGH et MISS SIDGWICK, *Proceedings Royal Soc.*, 37, 144.

(2) Sous l'influence d'un courant d'intensité I, l'électrolyse d'un sel MA se fait avec une vitesse telle qu'au bout de t secondes la cathode reçoit une fraction  $\frac{tI}{96540}$  d'un équivalent gramme de métal (ou d'hydrogène). — C'est d'après ce principe que l'on peut mesurer l'intensité d'un courant à l'aide d'un voltamètre ou par la pesée d'un dépôt électrolytique (Cu ou Ag). — D'après TH. RICHARDS et G. HEIMROD le chiffre 96540 serait à remplacer par 96580. Ces auteurs ont fixé la nouvelle constante en faisant l'électrolyse du nitrate d'argent (entre électrodes argentiques) dans une cellule où la liqueur anodique était séparée de la cathodique par un bon diaphragme, et en tenant compte de l'humidité (0,018 %) retenue par le dépôt métallique séché à 150° (*Z.*, 41, 302).

(3) Il serait peut-être préférable de dire que le cation sert de véhicule à 48270 coulombs d'électricité positive, et l'anion à la même quantité d'électricité négative. Mais aussi longtemps que l'essence même de l'électricité demeure pour nous lettre close, la phraséologie du texte est bien admissible.

de là que cet ion transporte constamment le même montant d'énergie électrique. La fausseté de pareille interprétation devient évidente lorsqu'on considère le passage du courant à travers une série de cellules électrolytiques. Ces cellules transmettent par seconde la même quantité d'électricité, et sont le siège de permutations chimiques également rapides. Mais le premier électrolyte rencontré par le courant reçoit la quantité d'énergie qui correspond à sa propre électrolyse (1), et transporte par dessus le marché toute l'énergie que le courant trouve à dépenser dans le reste de son parcours. Et la même remarque s'applique aux électrolytes suivants, y compris l'avant-dernier. D'où il résulte qu'en un temps donné les ions des électrolytes successifs transportent, il est vrai, des quantités égales d'électricité, mais des sommes d'énergie qui vont en diminuant de la première cellule à la dernière.

*Le calcul de la force électromotrice minima, nécessaire à une électrolyse.* — Abstraction faite de tout développement d'un « couple de concentration », le problème ne se rapporte qu'aux cellules électrolytiques polarisables.

Reprenant l'exemple d'une solution de chlorure de potassium entre électrodes de platine, et nous souvenant de ce que l'électrolyse d'un équivalent gramme du sel correspond à la séparation de la base et de l'acide et à la décomposition d'une demi-molécule d'eau liquide, nous pouvons évaluer en calories, et en joules, l'énergie mise à notre disposition :

$$[\text{KOH aq.}, \text{HCl aq.}] + \frac{1}{2} [\text{H}_2, \text{O}] = 48200 \text{ cal.} = 201620 \text{ joules.}$$

Admettant que le courant ne peut produire cet effet qu'en dépensant une quantité équivalente d'énergie électrique, et tenant compte de la loi de Faraday (d'après laquelle l'électrolyse d'une moléculegramme de KCl demande le passage de 96540 coulombs), nous voyons que la force électromotrice active doit être conforme à l'équation

$$96540 \times E = 201620 \text{ volt-coulombs}$$

(1) Aux résistances vaincues et au travail accompli dans chaque cellule correspond pour le courant une perte de force électromotrice.

(car un joule vaut un volt-coulomb). — D'où nous tirons :

$$E = 2,1 \text{ volts.}$$

Si le courant ne possède pas cette force électromotrice, il se trouve bientôt arrêté. Si, au contraire, il est d'une force suffisante, il traverse la cellule électrolytique tout en y subissant, rien que du fait de l'électrolyse et indépendamment de toute autre cause d'affaiblissement, une perte de force électromotrice d'environ deux volts.

*Remarque.* — Il n'est pas toujours facile d'apprécier exactement l'énergie absorbée par un processus électrolytique.

Supposons, par exemple, que nous voulions faire l'électrolyse d'une solution normale d'acide sulfurique entre électrodes de platine (à surface métallique brillante). Régulièrement nous devrions mettre en œuvre une force électromotrice de  $\frac{34500 \times 4,183}{96540}$  ou 1,5 volt, puisque l'opération revient à décomposer de l'eau. Or, en réalité, il faut 1,67 volt.

La différence ainsi constatée provient de plusieurs causes. 1° Le processus électrolytique a pour effet de concentrer la solution acide au contact immédiat de l'anode, de manière à faire naître un « couple de concentration » dont la force électromotrice est opposée à celle du courant électrolyseur. Et 2° dans la donnée thermo-chimique

$$\frac{1}{2} [H_2, O] = 34500 \text{ calories,}$$

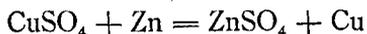
les gaz initiaux sont supposés être sous la pression atmosphérique, tandis que les gaz produits par l'électrolyse se développent sous une pression beaucoup plus grande (1) et doivent faire un travail considérable pour se dégager sous la forme de bulles. — Si nos électrodes étaient recouvertes de *noir de platine*, l'action adsorbante de ce dernier aspirerait en quelque sorte les gaz produits, et la force électromotrice nécessaire à la décom-

(1) Due à la tension superficielle du liquide tout autour des bulles naissantes.

position de l'eau descendrait même au-dessous de la valeur calculée (1).

Supposons enfin que nous fassions l'électrolyse d'une solution étendue d'acide chlorhydrique. L'opération revient encore une fois à décomposer de l'eau et demande, comme au cas précédent, environ 1,7 volt. — Mais si l'acide est concentré, deux fois normal par exemple, la force électromotrice nécessaire descend à 1,26 volt. C'est que dans ces conditions l'ion négatif Cl n'agit plus sur de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène mais passe pour la plus grande partie à l'état de chlore libre. Or la dissolution de ce dernier dans de l'acide chlorhydrique concentré (au voisinage de l'anode) dégage une quantité de chaleur non négligeable, de sorte qu'il devient compréhensible que l'électrolyse ne demande plus qu'une force électromotrice d'environ 1,3 volt (2).

*Le calcul théorique de la force électromotrice d'une pile.* — Les relations que nous venons de mettre en lumière n'existent pas seulement pour les décompositions électrolytiques. Elles sont vraies aussi pour les réactions productives d'électricité, et permettent de calculer la force électromotrice d'une pile. — Dans l'*élément Daniell*, par exemple, nous trouvons une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc et une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre, les deux liquides étant séparés par un vase poreux. La réaction chimique revient, en dernière analyse, au déplacement du cuivre par le zinc :



et peut fournir par atome de zinc dissous :

$$[\text{Zn}, \text{S}, \text{O}_4, \text{aq.}] - [\text{Cu}, \text{S}, \text{O}_4, \text{aq.}] = 248000 - 197500 \text{ cal.},$$

soit 50500 calories ou 211240 joules.

(1) Le noir de platine forme avec l'hydrogène des combinaisons exothermiques :  $[\text{Pt}_{30}, \text{H}_2] = 42600 \text{ cal.}$  et  $[\text{Pt}_2, \text{H}_2] = 33900 \text{ cal.}$  — Le dernier hydrure est stable à 200° dans le vide (voir les *Données et Lois numériques* de BERTHELOT, tome II, p. 382). — Concernant la combinaison du platine avec l'oxygène, voir ENGLER et WÖHLER, *Zeitschr. anorg. Chem.* **29**, 1.

(2) Voir les *Données et lois numériques* de BERTHELOT, tome II, pp. 47 et 51. — Voir aussi l'*Elektrochemie* de MAX LE BLANC.

Tenant compte de la bivalence du zinc, nous pouvons dire que, si nous obtenons à l'état électrique toute l'énergie calorifique rendue disponible par l'entrée en jeu d'un atome gramme de zinc, la force électromotrice de l'élément Daniell doit être indiquée par l'équation

$$2 \times 96540 E = 211240 \text{ volt-coulombs}$$

$$E = 1,09 \text{ volt.}$$

Et dans le cas actuel l'expérience confirme le chiffre théorique.

L'énergie d'un couple se trouve nécessairement en rapport avec la quantité de chaleur dégagée par la réaction chimique. Mais l'accord entre la force électromotrice calculée et le résultat de l'expérience n'est pas toujours parfait. Il y a des couples qui s'échauffent en fonctionnant, dans lesquels, par conséquent, l'énergie chimique ne se trouve pas intégralement transformée en électricité : leur force électromotrice diminue quand on élève la température. Il y en a aussi qui se refroidissent, empruntent de la chaleur au milieu ambiant et donnent un rendement supérieur à la théorie : leur force électromotrice augmente avec la température (*von Helmholtz*) <sup>(1)</sup>.

*Couples de concentration.* — On connaît même des éléments qui ne disposent en réalité d'aucune énergie (interne), et dont l'activité repose entièrement sur de l'énergie calorifique soutirée au milieu ambiant. Voici deux exemples de ces couples dits « *de concentration* ».

Amalgame de zinc  
centré.

Solution de sulfate de zinc.

Amalgame de zinc  
pauvre.

Argent..... Solution concentrée  
(0,1 normale) de  
nitrate d'argent.....

Solution étendue  
(0,01 normale) de  
nitrate d'argent..... Argent.

(1) V. HELMHOLTZ, *Wied. Ann.*, **3**, 201.

Dans la première de ces combinaisons les deux amalgames tendent à passer à la même concentration. Du zinc se dissout sur l'électrode riche et se porte (électrolytiquement) vers l'électrode pauvre. Cette dernière fonctionne donc comme pôle positif.

La deuxième combinaison manifeste à 18° une force électromotrice de 0,055 volt (*Nernst*). La solution étendue dissout du métal, et la solution concentrée en dépose une égale quantité sur l'électrode opposée. Tandis que l'ion Ag, et avec lui l'électricité positive, va de la solution étendue vers la solution concentrée, une quantité correspondante de l'ion NO<sub>3</sub> se déplace en sens contraire. Et ces permutations tendent à uniformiser les concentrations.

Nous aurons l'occasion d'approfondir cette étude en thermodynamique.

#### INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS.

Après cet exposé général, il convient de donner des indications pratiques concernant les principales recherches électrochimiques. Je ferai toutefois observer que la description détaillée de tous les appareils offrant quelque importance m'entraînerait à donner à ce chapitre un développement outré, sortant tout à fait du cadre de cet ouvrage. Je me bornerai donc à des indications sommaires concernant les opérations les plus essentielles.

Parmi les appareils auxiliaires d'un laboratoire électrochimique figurent en première ligne les PILES ÉTALONS. Je citerai les combinaisons *Daniell-Fleming*, *Gouy*, *Clark*, *Weston*.

Une modification de ce dernier élément met en présence : de l'amalgame de cadmium (pôle —), une solution saturée de sulfate de cadmium (avec un excès de sel non dissous), et du mercure (pôle +) recouvert d'une pâte de sulfate de cadmium et de sulfate mercurieux. La force électromotrice est quasi indépendante de la température. Vers 15° à 20°,  $E = 1,0186 + 0,00004 (20 - t)$  volt.

*Wilhelm Ostwald* recommande un élément de 1 volt et à très faible coefficient de température. Voici la combinaison : zinc amalgamé, solution de  $ZnCl_2$  (de densité 1,409), calomel, mercure. Une solution zincique plus étendue donne une tension plus forte, une solution plus concentrée produit une tension moindre. On compare l'élément avec un étalon *Weston* et par l'addition d'eau ou de chlorure de zinc on amène le potentiel à être exactement de 1 volt. Le coefficient de température est inférieur à + 0,00007 volt (la tension augmente très légèrement avec la température).



FIG. 49.

*Sources d'électricité.* — Pour courants de faible intensité on prend de préférence les éléments *Leclanché*. Leur force électromotrice est 1,2 à 1,3 volt. Pour des courants énergiques et de longue durée, les accumulateurs et les « cupronelements » rendent les meilleurs services. On pourrait employer avantageusement les piles thermo-électriques, si la plupart de ces instruments n'étaient trop facilement détruits par le surchauffage. La nouvelle *pile Gülcher* paraît cependant être assez robuste.

Je laisse aux traités spéciaux la description des conducteurs, des clefs, des contacts, des commutateurs, etc., et passe immédiatement aux INSTRUMENTS DE MESURE.

Pour évaluer directement l'INTENSITÉ D'UN COURANT d'une certaine force on peut faire usage d'un *voltmètre* ou d'une *boussole des tangentes*. Pour des courants de faible intensité les *galvanomètres* rendent les meilleurs services. J'ajouterai que parmi les *ampèremètres* à aiguille indicatrice on trouve actuellement de bons instruments, qui sont parfaitement utilisables pour usages électrochimiques pourvu que l'opérateur soit à même de contrôler de temps en temps l'exactitude de la graduation.

Pour mesurer une CHUTE DE POTENTIEL entre deux points d'un conducteur, on peut installer entre ces points un circuit dérivé comprenant un *voltmètre* à aiguille indicatrice. Mais lorsqu'il s'agit d'un travail vraiment scientifique, on préfère généralement ramener la mesure d'une FORCE ÉLECTROMOTRICE à celle d'une résistance, en recourant à la *méthode*

*compensatrice de Poggendorff* <sup>(1)</sup>. A cet effet on doit posséder un indicateur d'absence de courant (un « nullinstrument »), par exemple une forme simplifiée de l'*électromètre à mercure de Lippmann* <sup>(2)</sup>.

L'appareil se compose d'un tube vertical A continué inférieurement par une portion effilée d'un diamètre intérieur très

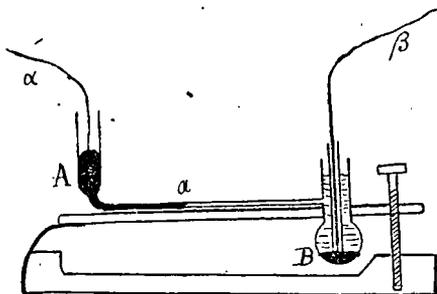


FIG. 50.

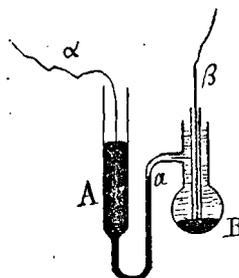


FIG. 51.

petit ( $0^{\text{mm}},5$ ), laquelle communique avec le réservoir B. Le tube A contient une colonne de mercure qui pénètre par son poids dans le tube étroit et y vient au contact d'une colonne capillaire d'acide sulfurique étendu (1 vol. en 6 vol. d'eau). Le réservoir B renferme également de l'acide sulfurique étendu, mais son fond est couvert d'une couche de mercure. Deux fils de platine  $\alpha$  et  $\beta$  (ce dernier séparé de l'acide par une gaine de verre) servent à fermer l'appareil sur lui-même ou à l'interposer dans un circuit. Lorsque l'appareil est fermé sur lui-même (par la jonction des fils  $\alpha$  et  $\beta$ ), le mercure de la branche capillaire s'arrête en une position d'équilibre qui détermine le zéro de l'appareil. Vient-on maintenant à intercaler entre  $\alpha$  et  $\beta$  une différence de potentiel  $e$ , on observe que le ménisque mercuriel se déplace et prend une nouvelle position d'équilibre. L'importance du déplacement dépend de la valeur de  $e$ , et

(1) POGGENDORFF, *Pogg. Ann.* **54**. E. DU BOIS REYMOND, *Berl. Acad.* **1862**.

(2) LIPPMANN, *Pogg. Ann.* **149**, 546 ; *Ann. ch. phys.* [5], **5**, 494.

peut, entre des limites assez étroites (0,1 volt), lui servir de mesure (1).

Voici maintenant le principe et l'application de la *méthode de Poggendorff*.

Dans la figure schématique n° 52, E représente une pile à courant constant, donc la force électromotrice doit être supérieure à celle de la pile à mesurer. Elle est fermée par un circuit dont font partie une résistance R variable au gré de

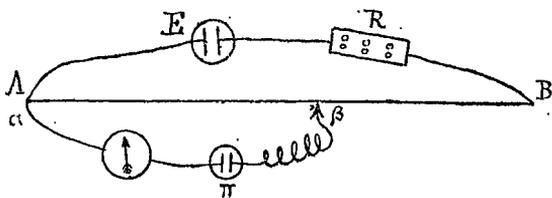


FIG. 52.

l'opérateur et une résistance fixe AB. La différence de potentiel aux points A et B dépend de la force de la pile E et de la résistance auxiliaire R.

Un circuit secondaire  $\alpha\pi\beta$  comprend éventuellement une pile  $\pi$  et un galvanomètre ou un électromètre. L'une de ses extrémités ( $\alpha$ ) est fixée en A, tandis que l'autre peut glisser le long de la résistance graduée AB par un contact mobile  $\beta$ .

Si le contact mobile se trouvait ramené au point A, le courant envoyé par E dans la dérivation  $\alpha\pi\beta$  serait nul. Mais à mesure que  $\beta$  se déplace vers la droite, la différence de potentiel entre les points  $\alpha$  et  $\beta$  s'accroît et le courant dérivé en  $\alpha\pi\beta$  augmente d'intensité.

Une pile  $\pi$  étant mise en opposition au courant dérivé, si nous faisons glisser le contact mobile de A vers B, il vient un moment où les potentiels antagonistes se font exactement

(1) Le déplacement du mercure n'est qu'un phénomène secondaire et résulte d'une modification produite dans la tension superficielle des surfaces métalliques. — Pour que le ménisque (capillaire) reste propre et net, la masse mercurielle A ne peut jamais être mise en rapport qu'avec un pôle négatif, et la polarisation ne doit jamais dépasser 1 volt.

La lecture de l'instrument se fait le mieux à l'aide d'un microscope à faible grossissement, muni d'un oculaire à échelle micrométrique. L'électromètre *Lippmann* sert le plus souvent comme « null-instrument », destiné à démontrer l'équilibre des potentiels.

équilibre et où le galvanomètre indique l'absence de courant dans le circuit  $\alpha\pi\beta$ . Si pour la pile  $\pi$  étudiée, l'équilibre des potentiels se manifeste lorsque le contact mobile touche au point  $\beta$  de la résistance fixe, tandis que pour une pile étalon  $\pi_0$  le même phénomène se réalise au point  $\beta_0$ , il est évident que les forces électromotrices des deux éléments seront entre elles comme les longueurs  $\alpha\beta$  et  $\alpha\beta_0$ . L'équation  $\alpha\beta : \alpha\beta_0 = e : e_0$  ne renferme qu'une seule inconnue et donne  $e$  en fonction  $e_0$  (force électromotrice du couple étalon).

*En pratique*, la résistance AB doit être assez considérable. Elle consiste fréquemment en une planchette qui porte une série de 21 tiges métalliques, pouvant par leur extrémité supérieure être mises en communication avec un circuit, et reliées inférieurement par des résistances de 10 ou de 100 ohms (<sup>1</sup>).

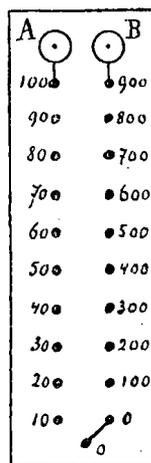


FIG. 53.

Cette résistance totale de 1,000 ohms, plus encore une résistance auxiliaire R, est introduite dans le circuit d'un élément *Leclanché* E (*fig. 54*). En modifiant R on fait en sorte qu'entre les bornes A et B règne une différence de potentiel égale à 1 volt (<sup>2</sup>).

Entre les boutons 0—0, il n'y a aucune différence de potentiel, puisqu'ils sont directement reliés entre eux. Mais à mesure que l'on avance vers la droite ou vers la gauche, la différence de potentiel s'accroît. Si nous considérons, par exemple, les boutons 100 et 60, nous aurons une différence de 0,1 + 0,06, soit 0,16 volt.

Supposons maintenant que dans un circuit dérivé se trouvent placés :

1° Une pile  $\pi$  à étudier, en opposition au courant principal émanant de E ;

(1) W. OSTWALD, Z. 1, 403.

(2) Pour réaliser cette condition, on établit entre A et B un circuit dérivé comprenant un électromètre et, en opposition au courant principal, un étalon d'un volt. On modère ensuite la résistance R jusqu'à ce que l'électromètre indique l'équilibre des potentiels.

- 2° Un électromètre *Lippmann* ;  
 3° Éventuellement un ou plusieurs étalons de 1 volt (*a, b, c, d, e, ...*) en opposition à l'élément  $\pi$  ;

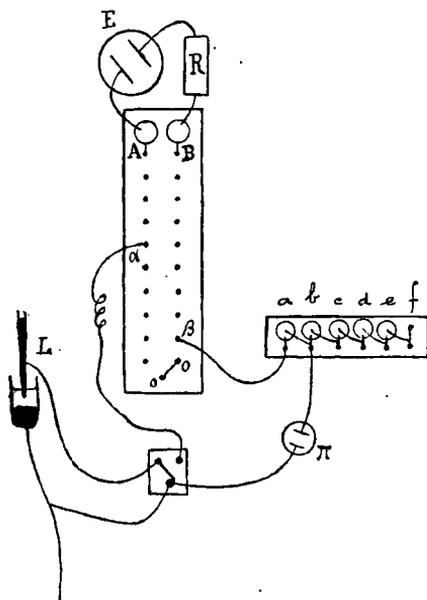


FIG. 54.

tenir compte de l'intercalation opposée d'un étalon de 1 volt.

- 4° Un commutateur permettant de fermer l'électromètre en lui-même ou de compléter le circuit dérivé en y intercalant l'électromètre.

Après quelques tâtonnements, on parvient à donner aux extrémités  $\alpha$  et  $\beta$  du fil secondaire des positions telles sur la résistance A — B que l'introduction momentanée de l'électromètre laisse le mercure à sa position d'équilibre.

Si, dans l'exemple figuré, cette condition se trouve réalisée, la force électromotrice mesurée est de 1,16 volt, car il faut

## LA MESURE DES RÉSISTANCES.

### *Méthode du pont de Wheatstone* (1).

Soient deux conducteurs dérivés ayant des potentiels P et P' aux points de jonction A et B. Relions entre eux par un pont (muni d'un galvanomètre) deux points C et D ayant le même

(1) WHEATSTONE, *Transact.*, 1843 ; *Pogg. Ann.*, 62.

potentiel  $p$ , et appelons  $r$  et  $r'$ ,  $R$  et  $R'$  les résistances des quatre tronçons ainsi formés. Dans les conducteurs  $ACB$ ,  $ADB$ , nous aurons conformément à la loi d'*Ohm* :

$$I = \frac{P - p}{r} = \frac{p - P'}{r'}$$

$$I' = \frac{P - p}{R} = \frac{p - P'}{R'}$$

Conclusion :

$$\frac{r}{R} = \frac{r'}{R'}$$

Puisque nous supposons les deux points  $C$  et  $D$  au même potentiel il n'y aura aucun courant dans le pont et le galvanomètre sera au 0. Inversement, lorsque dans un pareil

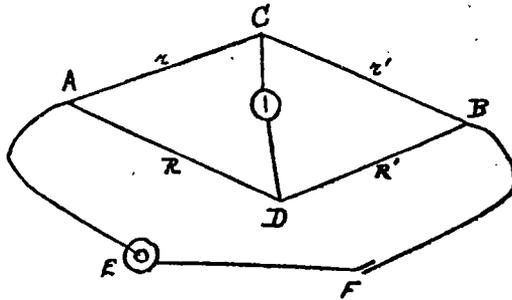


FIG. 55.

système le galvanomètre est au 0, les points  $C$  et  $D$  sont au même potentiel, et entre les résistances  $r$ ,  $r'$ ,  $R$ ,  $R'$  existe la relation  $\frac{r}{R} = \frac{r'}{R'}$ .

*En pratique*,  $r$  et  $r'$  sont des résistances connues et modifiables à volonté, de 1, 10, 100, 1000 ... ohms. En  $R$ , on met une *boîte de résistance*, et en  $R'$  la résistance à mesurer. On dispose les clefs de la boîte de telle façon que le galvanomètre indique l'absence de courant. On connaît alors  $r$ ,  $r'$  et  $R$ , et on peut calculer l'inconnue  $R'$ .

*Remarque.* — Pendant les tâtonnements que nécessite l'opération, le circuit de la pile reste ouvert. A l'aide du contact à ressort  $F$ , on établit le courant tout juste pendant les intervalles nécessaires à l'observation du galvanomètre.

Le pont de *Wheatstone* sert également à découper dans un fil de cuivre ou d'alliage une résistance égale à un étalon d'un ou plusieurs ohms (Pour les détails, voir le *Hand-und Hilfsbuch* de *W. Ostwald* <sup>(1)</sup>).

#### LA CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES <sup>(2)</sup>.

Nous abordons maintenant un sujet d'une importance telle qu'il est devenu depuis plusieurs années une sorte de « Leitmotiv » dans plus d'un traité de chimie théorique. La conductivité des solutions électrolysables se trouve en rapport étroit avec certains phénomènes que nous avons déjà passés en revue, notamment avec la pression osmotique et les faits corrélatifs. Comme toutes ces fonctions sont d'une étude plutôt récente, on comprend qu'elles jouent un rôle prépondérant dans les préoccupations des théoriciens modernes.

Un courant ne peut traverser une solution saline et en faire l'électrolyse continue, que s'il est animé d'une force électromotrice suffisante pour vaincre les potentiels adverses développés par la polarisation des électrodes. Mais si, par des artifices que nous étudierons bientôt, les effets de polarisation se trouvent neutralisés ou du moins réduits à un minimum négligeable, la moindre force électromotrice suffit pour produire un courant. Celui-ci n'est plus influencé dès lors que par la résistance proprement dite de la solution.

Pour évaluer en ohms la *résistance spécifique* d'une solution, nous considérons cette dernière sous la forme d'un cube ayant 1 centimètre de côté. La résistance de ce cube étant  $r$ , la fonction inverse  $\frac{1}{r} = l$  nous représente la *conductivité*. En multipliant celle-ci par le nombre de centimètres cubes renfermant un équivalent-gramme de la substance dissoute, nous obtenons

(1) *W. OSTWALD, Hand-und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen, Leipzig 1902.*

(2) Voir les indications de littérature dans le livre déjà cité de KOHLRAUSCH et HOLBORN.

la *conductivité équivalente*; c'est-à-dire la conductivité que nous observerions si la quantité de solution renfermant un équivalent-gramme du corps dissous se trouvait disposée entre deux larges électrodes distantes de 1 centimètre.

Pour appliquer nos définitions, nous prenons comme exemple une solution cinquantième-normale de chlorure de potassium (74<sup>gr</sup>,6 en 50 litres). D'après *Kohlrausch*, la conductivité spécifique conforme à notre définition est 0,0024. La conductivité équivalente est donc  $0,0024 \times 50\,000 = 120$ . Ces chiffres valent pour la température de 18° (A 25° la conductivité équivalente devient 138,7) (1).

*Instruments.* — Les effets de polarisation se laissent éviter, d'après *Kohlrausch*, par l'emploi de courants alternatifs de grande fréquence. L'ensemble du dispositif opératoire réalise un pont de *Wheatstone* dans lequel le galvanomètre, inutilisable en l'occurrence, se trouve remplacé par un téléphone. La bobine B, transformatrice du courant envoyé par la pile P, est de petit calibre et à vibrations très rapides. Les modèles construits pour usages médicaux conviennent parfaitement.

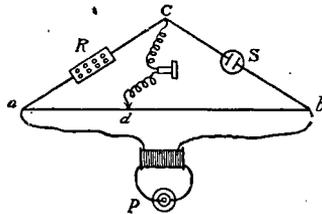


FIG. 56.

La boîte R, comprenant des étalons de 1, 10, 100, 1000,

(1) Contrairement à nos définitions, *Kohlrausch* a longtemps mesuré les résistances non pas en ohms mais en unités Siemens. Il obtenait ainsi pour exprimer la résistance spécifique d'une solution un chiffre (environ) 1,063 fois trop fort, et pour la conductivité spécifique une valeur 1,063 fois trop faible. Telle est l'origine des données historiques :

Solution 1/50 normale de chlorure de potassium :

Conductivité spécifique	à 18° :	0,002244
»	équivalente à 18° :	112,2
»	»	à 25° : 129,7

Ces chiffres sont encore maintenus dans certains traités, et ne nuisent aucunement à la comparabilité des conductivités équivalentes que l'on en déduit pour d'autres solutions et d'autres sels. Il paraît cependant rationnel de les corriger

10000... ohms, sert à intercaler en *ac* une résistance du même ordre de grandeur que celle de la cellule électrolytique S.

Le pont *cd* porte le téléphone T et se termine en *d* par un contact mobile glissant sur la résistance graduée *ab*.

Cette résistance consiste souvent en un fil de platine iridié, ayant  $0^{\text{mm}},2$  de diamètre et 1 mètre de longueur. Ce fil est tendu au-dessus d'une planchette portant une échelle graduée en millimètres.

Comme la résistance des solutions varie entre des limites assez étendues, on est forcé de modifier en conséquence la forme du vase S. Si la conductivité à mesurer est relativement grande, on prend un vase semblable à celui qui est représenté par la figure 57. Si la conductivité est petite on rapproche

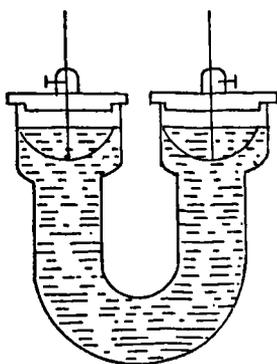


FIG. 57.

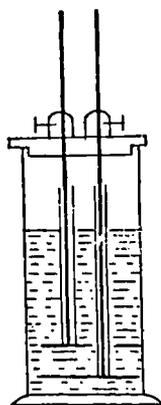


FIG. 58.

(Les figures 57 et 58 sont de dimensions réduites, tandis que la fig. 59 est à peu près de grandeur naturelle).

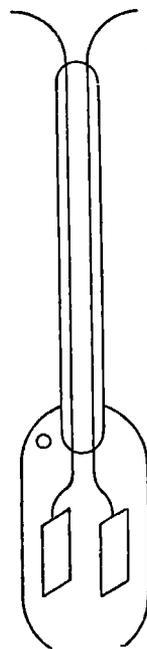


FIG. 59.

davantage les électrodes, en faisant usage de la cellule électrolytique proposée par Arrhenius (fig. 58). Dans certains cas on emploie de préférence une combinaison plongeante de deux électrodes (fig. 59). — Les électrodes sont en platine, de

grandeur variable, et généralement recouvertes d'un dépôt électrolytique de noir de platine. — Les fils conducteurs sont rivés ou soudés aux électrodes, et soustraits au contact des liquides par une gaine de verre ou de caoutchouc (').

*Mode opératoire.* — On commence par déterminer ce que l'on appelle la *capacité de la cellule électrolytique*. A cet effet, on y introduit une solution de conductivité spécifique connue (par exemple une solution  $\frac{1}{50}$  normale de KCl). Après avoir mis en mouvement de vibreur de la bobine, on déplace le contact mobile le long de la résistance graduée *ab* (fig. 56) jusqu'à ce que le téléphone se taise, ou du moins laisse reconnaître un maximum de silence. En ce moment, nous avons la relation :

$$R : ad = S : db.$$

Nous aurons donc pour la résistance cherchée :

$$S = \frac{R \cdot db}{ad},$$

et pour la conductivité cherchée :

$$\frac{1}{S} = \frac{ad}{R \cdot db}.$$

Mais nous opérons avec une solution de conductivité spécifique connue *l*. De la relation

$$l = k \times \frac{ad}{R \cdot db}$$

---

(') Je ne puis tenir compte que de la méthode la plus usuelle et des appareils les plus fréquemment employés. Comme monographie à consulter, je citerai le livre de KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898. Je signale également à l'attention du lecteur une étude de LIVINGSTON, MORGAN et HILDBURGH, *Journ. of the American chem. Society*, 22, 304, et *Chemisches Centralblatt*, 1900, II, 76. Dans ce dernier travail on trouvera le moyen de concilier l'emploi du galvanomètre avec celui de courants alternatifs.

nous tirons la valeur  $k$ , que nous appelons la *capacité* du vase électrolytique employé. Cette capacité est le facteur par lequel nous devons multiplier les indications directes obtenues au moyen de ce vase, pour les transformer en conductivités spécifiques conformes à notre définition.

Si maintenant dans la même cellule, *non modifiée*, nous introduisons un liquide de conductivité inconnue, nous trouvons une *nouvelle valeur*

$$\frac{I}{S'} = \frac{ad'}{R' \cdot bd'}$$

Multipliant par  $k$ , nous trouverons la *conductivité spécifique* cherchée. Multipliant cette dernière par  $v$  (le nombre de centimètres cubes occupé par un équivalent-gramme de substance dissoute), nous aurons la *conductivité équivalente* :

$$\mu = k \frac{v \cdot ad'}{R' \cdot bd'}$$

*Remarques :*

1° La conductivité spécifique d'une solution donnée *augmente* considérablement à mesure que la température s'élève (1) : aussi toutes les déterminations doivent-elles être faites très exactement à la température choisie par l'expérimentateur (généralement 18° ou 25° C.).

2° La *conductivité équivalente* augmente avec la *dilution* jusqu'à un certain maximum, qui pour les bons conducteurs se laisse pratiquement atteindre et correspond à une solution renfermant un équivalent de substance dissoute dans environ 2000 litres d'eau.

---

(1) Par une élévation de la température tous les éléments constitutifs d'une solution deviennent plus libres, les uns par rapport aux autres ; et les « frottements » à vaincre par les ions en mouvement se trouvent diminués.

Le tableau suivant cite quelques conductivités équivalentes observées par *Kohlrausch*, à la température de 18°.

DILUTION	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	LiCl	KNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1 Litre	98,2	97,0	74,4	63,2	80,4	67,8	70,3	71,8	28,9	45,5
10 Litres	111,9	110,7	92,5	82,9	104,4	94,7	92,2	95,9	50,1	72,9
50 »	120,0	119,6	100,2	91,1	115,2	105,6	103,3	111,8	68,1	89,5
100 »	122,5	122,1	102,8	93,6	118,1	108,7	107,7	117,4	76,6	96,2
1000 »	127,6	127,3	107,8	98,5	122,9	114,0	116,9	129,0	100,2	112,0
2000 »	128,3	128,1	108,5	99,3		114,5	118,3	130,8	104,8	
5000 »	129,1	128,8	109,2	100,2		115,2	119,8	132,7	108,7	
10000 »	129,5	129,2	109,7	100,7	124,7	115,5	120,5	133,5	110,4	

Les chiffres pour KCl, NaCl, LiCl et KNO<sub>3</sub> ont subi récemment de légères modifications (*Kohlrausch* et *Maltby*, *chemisches Centralblatt* 1899, II, 465).

On remarquera que l'augmentation de la conductivité équivalente par la dilution varie suivant la nature des sels. Elle est relativement faible pour les sels formés de deux ions monovalents, plus forte pour le type BaCl<sub>2</sub> ou K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, plus forte encore pour le type MgSO<sub>4</sub>.

4° Pour les sels neutres, *Ostwald* et *Walden* ont constaté une régularité qui peut éventuellement servir à déterminer la basicité et par là même la grandeur moléculaire des acides (1). La conductivité équivalente du sel de sodium d'un acide monobasique s'accroît de dix unités lorsqu'on fait passer la dilution de 32 à 1024 litres. Pour un acide bibasique, la conductivité s'accroît de vingt unités ; pour un acide tribasique,

(1) W. OSTWALD, *Z.*, 1, 74 ; 2, 901. — P. WALDEN, *Z.*, 1, 529.

de trente unités, et ainsi de suite (toujours pour la même augmentation de la dilution).

On a signalé bien d'autres régularités encore, mais je ne veux plus appeler l'attention que sur la

LA LOI DE KOHLRAUSCH  
ET L'HYPOTHÈSE D'ARRHENIUS <sup>(1)</sup>.

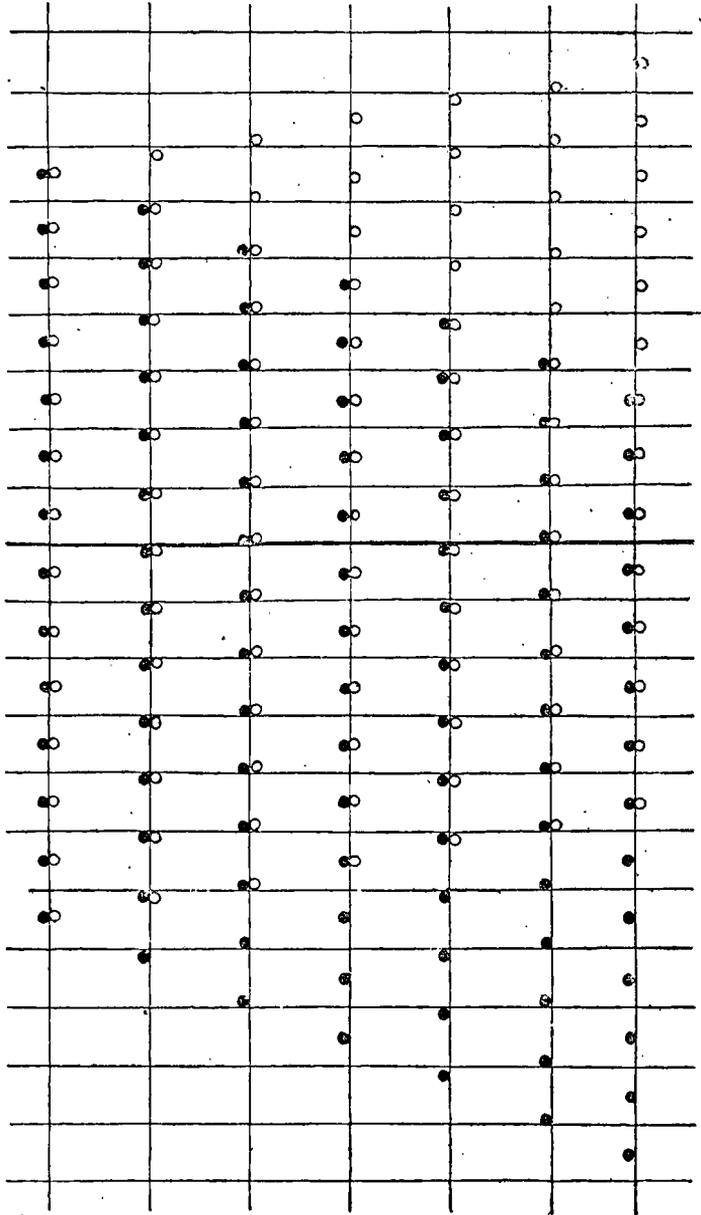
*Kohlrausch* a trouvé que : la conductivité équivalente des sels neutres se compose additivement de deux parties, dont l'une dépend exclusivement de la nature de la base, et l'autre de celle de l'acide. Cette loi rappelle absolument la loi de thermoneutralité.

Elle est en corrélation étroite avec certaines considérations émises par *Hittorf* <sup>(2)</sup>. Si dans l'électrolyse l'ion positif et l'ion négatif se déplaçaient également vite, la perte de concentration de la solution devrait être égale aux deux électrodes. Comme en général il n'en est pas ainsi, *Hittorf* a émis l'idée que les ions ont des VITESSES inégales, ainsi que cela est figuré dans le schéma ci-après.

Les points noirs et blancs représentent les ions. Sous l'influence du courant les ions noirs se dirigent vers la gauche, les blancs vers la droite, avec cette différence que pour glisser de molécule en molécule les premiers se déplacent deux fois plus rapidement que les seconds. La première ligne du schéma représente l'état de la solution avant l'électrolyse, les suivantes des états successifs pendant l'électrolyse. — Le trait vertical *ab* divise la solution primitive en deux parties égales. Initialement on trouve de part et d'autre sept ions noirs et autant de blancs. L'état final représenté montre six molécules

(1) KOHLRAUSCH et collaborateurs : *Pogg. Ann.*, **138**, 280 et 370 (1869); **142**, 1 (1871); **159**, 233 (1876), — *Göttinger Nachrichten*, **1874**, 405; **1876**, 213; **1877**, 181, — *Pogg. Ergänzungsband*, **8**, 1 (1878), — *Wied. Ann.*, **6**, 1, 145 (1879); **11**, 653 (1880); **26**, 161 (1885); **50**, 385 (1893); etc. etc. — *Leitfaden der praktischen Physik*, **1896**. — ARRHENIUS, *Z.*, **1**, 631.

(2) HITTORF, *Pogg. Ann.*, **89**, **98**, **106**.

b  
FIG. 60.

décomposées. Les molécules non décomposées sont au nombre de cinq à gauche du trait vertical  $ab$  et de trois dans la section de droite. A gauche le nombre des ions noirs a augmenté de quatre (de sept à onze), tandis qu'à droite les ions blancs n'ont augmenté que de deux. Le rapport  $\frac{4}{2}$  exprime la VITESSE RELATIVE QUE NOUS AVONS SUPPOSÉE AUX IONS (1).

Si nous observons maintenant que pendant toute la durée de l'électrolyse d'une solution *étendue* de chlorure de potassium (1 équivalent en 1000 litres), la concentration diminue quasi uniformément aux deux électrodes, nous devons admettre que les ions K et Cl marchent également vite. Étant donné que la conductivité équivalente d'une pareille solution vaut sensiblement 127,6 (*unités Kohlrausch*), nous prendrons la moitié de ce chiffre, soit 63,8, pour exprimer le *coefficient de conductivité* du potassium et celui du chlore.

Et nous possédons dès lors la clef du système. Car, si de la conductivité équivalente du chlorure de sodium (1 équivalent en 1000 litres) nous soustrayons le coefficient du chlore, nous trouvons pour le sodium la valeur 44. Par une déduction semblable nous trouvons pour le lithium 34 ; et ainsi de suite pour une série d'autres ions.

---

(1) Pour déterminer expérimentalement ce rapport de vitesse, il suffit d'analyser les changements survenus du côté de l'une des deux électrodes. Un exemple fera comprendre la nature de ces recherches. Supposons qu'une solution de nitrate d'argent ait déposé, après un certain temps d'électrolyse, 15<sup>gr</sup>,2591 d'argent métallique ; et qu'un volume suffisant de solution, pris du côté de la cathode, renferme encore 12<sup>gr</sup>,5533 d'argent, tandis qu'un même volume de la solution *primitive* renfermait 13<sup>gr</sup>,1426. La solution cathodique a donc perdu 0<sup>gr</sup>,5893 de métal et envoyé dans la direction de l'anode une quantité équivalente de l'ion NO<sub>3</sub>. En même temps 1,2591 — 0,5893 = 0<sup>gr</sup>,6698 d'argent ont immigré de la solution anodique vers la cathode. L'immigration de l'argent est donc à l'émigration du groupe NO<sub>3</sub> comme 0,6698 : 0,5893 ou comme 0,532 est à 0,468. Ces chiffres expriment les vitesses relatives des ions du nitrate d'argent étudié en solution assez concentrée (en solution étendue c'est l'ion NO<sub>3</sub> qui se transporte le plus rapidement).

Une étude analogue des changements survenus du côté de l'anode permettrait également de déterminer les vitesses relatives des ions Ag et NO<sub>3</sub>.

Pour plus de détails, voir les mémoires originaux de HITTORF, WIEDEMANN, NERNST, et autres ; ou le *Lehrbuch der Elektrochemie* de MAX LE BLANC.

Les coefficients ainsi déterminés sont approximativement entre eux comme les *vitesses de migration* trouvées par *Hittorf* et déduites des changements de concentration aux électrodes. Les deux moyens d'investigation mènent à des résultats suffisamment concordants.

L'étude des sels neutres, en solution aqueuse, nous donne ainsi pour toute une série d'ions la constante que nous avons appelée *coefficient de conductivité* et que l'on désigne aussi sous le nom de *vitesse de migration* <sup>(1)</sup>.

(1) En se basant sur l'ensemble de ses travaux KOHLRAUSCH admet, pour une dilution de 1000 litres et la température de 18°, les coefficients de conductivité relatés par ce tableau :

H	314	1/2 Sr	48,9	NO <sub>3</sub>	59,3
K	63,7	1/2 Ca	47,8	ClO <sub>3</sub>	54,1
Na	42,9	1/2 Mg	43	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	32,6
Li	34,0	1/2 Zn	42,3	1/2 SO <sub>4</sub>	64,0
NH <sub>4</sub>	62,7	OH	171	1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58
Ag	54,7	Cl	64,4	1/2 CO <sub>3</sub>	69
1/2 Ba	52,2	I	65,1		

Pour une dilution de 10 000 litres ces chiffres s'accroissent encore d'une à trois unités. — Lorsqu'il s'agit d'un électrolyte composé exclusivement d'ions bivalents (MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, etc.) les coefficients subissent une diminution de quelques unités.

Un travail récent de KOHLRAUSCH et VON STEINWEHR indique les conductivités suivantes : Li = 33,44 ; Na = 43,55 ; K = 64,67 ; Rb = 67,6 ; Cs = 68,2 ; NH<sub>4</sub> = 64,4 ; Ag = 54,02 ; Fl = 46,64 ; Cl = 65,44 ; Br = 67,63 ; I = 66,40 ; SCN = 56,63 ; NO<sub>3</sub> = 61,78 ; ClO<sub>3</sub> = 55,03 ; IO<sub>3</sub> = 33,87 (Dilution de 10 000 litres, température 18°). *Centralblatt*, 1902, II, 178.

*Remarque.* — N'oubliez pas que ces coefficients (ou *vitesses relatives*) sont exprimées en *unités Kohlrausch*, dont le sens est en rapport avec le système exposé aux pages précédentes. — LODGE et WHETHAM ont mesuré les *vitesses absolues* U et V des ions de certains sels neutres, c'est-à-dire les nombres de centimètres dont ces ions se déplacent par seconde, sous l'influence d'une force électromotrice d'un volt, entre électrodes distantes d'un centimètre. D'après BUDDE et KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 50, 403) on peut calculer les vitesses absolues en divisant les vitesses relatives *u* et *v* par 96540. A la dilution de 1000 L. on trouve ainsi pour le potassium 0,0066 centimètre. Il n'est pas difficile de démontrer le bien-fondé de cette déduction.

Les *acides* du type HCl et HNO<sub>3</sub> ont des conductivités équivalentes très grandes, dues surtout à la vitesse de l'hydrogène.

Dilution	HCl	HNO <sub>3</sub>
1 litre	310	310
100 litres	370	368
1000 litres	377	375

En soustrayant de 377 la vitesse du chlore, nous trouvons pour l'*hydrogène* 313 à 314 (1).

Pour les *bases alcalines*, Kohlrausch a trouvé à 18° :

Dilution	KOH	NaOH
1 litre	184	160
100 litres	228	200
1000 litres	234	208

La conductivité équivalente de la potasse diminuée de la vitesse du potassium donne pour l'*hydroxyle* la constante 170.

Les relations sont moins simples pour les acides et les bases à ions plurivalents.

D'autre part, il existe des corps électrolysables dont la conductivité équivalente est même inférieure à celle de l'hydrogène ou de l'hydroxyle qu'ils renferment :

Dilution	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{1}{3}$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH
1 litre	198	22	1,32	0,89
100 litres	308	85	14,3	9,6
1000 litres	361	106	41	28,0

Pour interpréter cet état de choses Arrhenius, Ostwald et plusieurs autres théoriciens distingués, admettent que la dissolution d'un corps électrolysable (sel, base, acide) est accompagnée d'une *dissociation plus ou moins complète en ions libres*, et que *seuls les ions libres prennent part au transport de l'électricité*. Pour les *bons conducteurs* formés d'ions monovalents

(1) D'après NOYES la vitesse de l'hydrogène serait encore plus grande et vaudrait à 18° environ 330 unités (*Amer. Chem. Soc.*, 24, 944).

la dissociation est généralement très avancée, et à la dilution de 1000 à 2000 litres on peut même la supposer complète.

Dès lors des solutions suffisamment étendues renferment par équivalent de sel le même nombre d'ions libres ; et comme ces derniers sont tous porteurs d'une même quantité d'électricité (loi de *Faraday*) la conductivité équivalente des solutions considérées ne dépend que de la vitesse propre des ions.

Pour les *mauvais conducteurs* (ammoniaque, acide acétique, acide phosphorique, etc.), *Arrhenius* admet que la dissociation n'est que partielle et même très peu avancée. Les ions libres étant alors peu nombreux, la conductivité se trouve forcément très réduite.

Si nous admettons provisoirement cette manière de voir, la conductivité équivalente d'une substance dissoute sera proportionnelle au nombre des ions libres qu'elle forme et à la vitesse de migration de ces ions. La *loi de Kohlrausch* n'aura donc pas pour expression

$$\mu = u + v$$

( $u$  représentant la conductivité équivalente d'un sel à une dilution donnée,  $u$  et  $v$  les vitesses de ses ions), mais

$$\mu = x(u + v),$$

$x$  étant un nombre fractionnaire qui exprime le *degré de dissociation* du sel.

A mesure que la dilution augmente la valeur de  $x$  s'accroît. Pour une dilution infinie  $x = 1$ , et alors

$$\mu_{\infty} = u + v.$$

Pour les sels (à ions monovalents) la dissociation est quasi complète par une dilution de 1000 à 2000 litres ; par une dilution plus grande leur conductivité équivalente n'augmente que très peu. Il en est de même pour certains acides et certaines bases : HCl, HNO<sub>3</sub>, KOH, NaOH, etc. Pour ces substances  $\mu_{\infty}$  peut être déterminé expérimentalement, et nous avons vu comment des conductivités, prises à la dilution commune de 1000 litres, on peut déduire les vitesses  $u$  et  $v$  des différents ions.

Les sels des acides forts avec une base faible, ou des acides faibles avec une base forte, rentrent aussi dans la catégorie des corps aisément dissociables. De leur étude on peut déduire la vitesse de migration des ions des acides faibles et des bases faibles, de sorte que cette fonction devient mesurable pour tous les ions (1).

Possédant dès lors un tableau complet des valeurs  $u$  et  $v$ , nous pouvons des équations

$$\begin{aligned}\mu &= x(u + v) \\ \mu_{\infty} &= u + v\end{aligned}$$

tirer la valeur du degré de dissociation d'une solution donnée :

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

Dans cette équation  $x$  désigne le degré de dissociation d'un électrolyte pris à telle ou telle dilution ;  $\mu$  est la conductivité équivalente mesurée à cette même dilution, et  $\mu_{\infty}$  la conductivité équivalente calculée pour une dilution infiniment grande (somme de  $u$  et de  $v$ ). *La détermination de la conductivité électrique d'une solution nous fait donc connaître le degré de dissociation de la substance dissoute.*

#### APPENDICE.

##### *Le degré de dissociation de l'eau.*

Pour la préparation des solutions dont on veut déterminer la conductivité électrique il est indispensable d'employer de l'eau aussi pure que possible. L'eau distillée ordinaire renferme

---

(1) Si de la conductivité équivalente maxima de l'acétate de sodium nous soustrayons la vitesse de l'ion Na, nous obtenons la vitesse de l'ion  $C_2H_3O_2$ . Ajoutant à cette dernière la vitesse de l'ion H, nous obtenons  $\mu_{\infty}$  pour l'acide acétique.

généralement de l'acide carbonique, et même de l'ammoniaque, et accuse une conductivité non négligeable. Si toutefois on distille lentement, dans un appareil bien étamé, et si on prend soin d'écartier les premiers produits de l'opération, on réussit à obtenir une eau convenable dont la conductivité spécifique n'excède guère  $2 \times 10^{-6}$  <sup>(1)</sup>.

En distillant l'eau dans le vide *Kohlrausch* a fait descendre la conductivité propre du liquide à la plus petite valeur observée :  $0,036 \times 10^{-6}$  (pour un cube de 1 Cm. de côté et à la température de 18°) <sup>(2)</sup>.

Si dans un litre de cette eau nous isolons par la pensée un équivalent-gramme de substance <sup>(3)</sup>, considérant le reste comme du dissolvant de conductivité nulle, la conductivité *équivalente* de la substance H<sub>2</sub>O « dissoute » sera  $0,036 \times 10^{-3}$ . Or nous connaissons les vitesses *u* et *v* de l'hydrogène et de l'hydroxyle, et l'équation

$$\mu = x(u + v)$$

devient

$$0,036 \times 10^{-3} = x(313 + 170).$$

Dès lors le degré de dissociation de l'équivalent-gramme d'eau considéré prend la valeur

$$x = \frac{0,036 \times 10^{-3}}{483} = 8 \times 10^{-8}.$$

La faible conductivité de l'eau provient donc de ce qu'un litre de cette substance ne renferme en état de dissociation que huit centmillionnièmes d'un équivalent-gramme.

(1) Il est utile d'ajouter un peu de chaux à l'eau que l'on veut distiller.

(2) KOHLRAUSCH et HEYDWILLER, *Wied. Ann.* **53**, 209.

(3) Un équivalent d'eau = HOH.

### III. — De la nature des solutions salines.

#### A. LES SOLUTIONS AQUEUSES ÉTENDUES.

*L'étude comparée des conductivités électriques* nous a portés à admettre une dissociation des électrolytes dissous. Il nous reste à voir si cette hypothèse est compatible avec tous les caractères des solutions salines, et spécialement avec les propriétés exceptionnelles que nous avons signalées aux chapitres intitulés *Les méthodes osmotiques*.

Considérant d'abord *la pression osmotique* elle-même, nous devons nous rappeler que *la loi de van 't Hoff* n'est directement applicable qu'aux substances à fonction chimique peu prononcée. Les acides, les bases et les sels développent généralement une pression trop forte qui, pour des solutions étendues, se montre plus ou moins proportionnelle au nombre d'ions dont se compose une molécule de la substance dissoute.

Or, lorsque nous avons traité de la densité des gaz et des vapeurs, et des applications de l'hypothèse d'*Avogadro*, nous avons constaté une anomalie du même genre. La vapeur de certaines substances, telles que  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CO}_{\text{NH}_2}^{\text{ONH}_2}$ , etc. manifeste une densité *i* fois trop petite, correspondant à un poids moléculaire *i* fois trop petit : sous une pression donnée cette vapeur occupe un volume *i* fois trop grand, ou, ce qui revient au même, sous un volume donné elle exerce *une pression i fois trop forte*. Pour interpréter cet état de choses nous avons admis qu'en passant à l'état gazeux les molécules des corps en question se dédoublent <sup>(1)</sup> en particules plus petites.

Une interprétation tout à fait analogue rend compte de l'anomalie qui nous intéresse en ce moment. Lorsqu'une substance manifeste une *pression osmotique i fois trop élevée*,

(1) *Toutes*, ou du moins jusqu'à concurrence d'un certain pour-cent.

il est probable qu'elle forme  $i$  fois trop de particules osmotiquement actives, c'est-à-dire quelle éprouve une dissociation. — *Les exceptions à la loi de van 't Hoff nous ramènent donc à l'hypothèse dont nous avons déjà fait usage pour rendre compte des conductivités électriques.*

\* \* \*

A première vue les propriétés les plus caractéristiques des solutions aqueuses se laissent donc bien mettre d'accord. Mais il reste à voir si la concordance est parfaite, et se maintient même lorsqu'on examine les choses *au point de vue quantitatif*.

Prenons donc une solution de composition connue, renfermant *un équivalent gramme* d'un électrolyte dans un volume total de  $V$  litres, et demandons-nous par quels moyens nous pourrions évaluer *le degré de dissociation*  $x$  de la substance dissoute.

Une première réponse nous est fournie par *l'électrochimie* :

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

si nous exprimons par  $\mu_v$  la conductivité équivalente de l'électrolyte dissous, pris à la température et à la dilution actuelles, et par  $\mu_{\infty}$  la conductivité maxima à la même température et à très grande dilution ( $u_{\infty} = u + v$ ).

Et une autre réponse peut être déduite de la *pression osmotique* développée par la solution considérée. Nous pouvons, en effet, calculer la valeur théorique de cette pression :

$P = \frac{RT}{1000 V}$ , le dénominateur exprimant en centimètres cubes le volume de la solution qui renferme une *MOLÉCULE-gramme* de substance dissoute <sup>(1)</sup>. Or, comme il s'agit d'un électrolyte, l'expérience directe amène une pression  $i$  fois trop forte, et nous pouvons nous baser sur ce fait pour tenir le

(1)  $P =$  la pression osmotique en grammes par  $\overline{\text{cm}^2}$  de surface, et  $R = 84750$ . — Pour les électrolytes binaires à ions monovalents le volume *moléculaire*  $V'$ , en litres, est égal à  $V$ .

raisonnement suivant. — En l'absence de toute dissociation, la quantité de matière mise en solution serait constituée par un nombre (inconnu)  $N$  de molécules unitaires, et la pression serait normale. Mais une fraction  $x$  de ce nombre de molécules subissant la dissociation, il ne reste que  $(1 - x) N$  molécules unitaires, tandis que les  $xN$  molécules dissociées ont donné  $xN$  fois  $n$  ions ( $n$  étant le nombre d'ions dont se compose chaque molécule). La pression n'est donc pas déterminée par  $N$  mais par  $(1 - x) N + nxN$  particules matérielles ; et comme elle est évidemment proportionnelle au nombre des particules actives, elle est  $\frac{(1 - x) N + nxN}{N}$  fois trop forte. — Or, l'expérience osmotique nous dit qu'elle est effectivement  $i$  fois trop élevée, et par conséquent nous pouvons mettre :

$$i = \frac{(1 - x) N + nxN}{N} = 1 + (n - 1) x$$

et

$$x = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Mais, dira-t-on, les essais osmotiques directs sont très délicats et peu nombreux, et il serait risqué de les faire servir de base à un système théorique.

L'objection serait grave s'il n'existait un rapport mathématique entre la pression osmotique d'une solution et ses propriétés ébullioscopiques et cryoscopiques. Ces dernières étant connues on peut *calculer* la pression, de sorte que la détermination directe devient assez superflue (1). — D'ailleurs l'ensemble des faits observés suffit pour démontrer empiriquement qu'il y a une relation étroite entre la méthode osmotique et les procédés indirects. Lorsque la pression développée par une

---

(1) La démonstration de ce rapport mathématique repose sur des considérations thermodynamiques. — Voir à ce sujet dans la cinquième partie du livre (titre II, B, paragraphes 38 et 41) les formules  $P = \frac{si\Delta}{T}$  et  $P = \frac{sv\Delta}{T}$ .

solution est régulière, et indique par conséquent l'absence de dissociation, on constate aussi que le point d'ébullition et le point de congélation sont déterminés par les formules

$$\frac{\Delta \text{ ébullioscopique}}{p} M = E$$

et

$$\frac{\Delta \text{ cryoscopique}}{p} M = C,$$

dans lesquelles  $M$  désigne le poids moléculaire théorique de la substance dissoute. Lorsque, au contraire, la pression osmotique est trop forte, comme c'est le cas pour les électrolytes, et décèle par conséquent un poids moléculaire fractionnaire, on constate que le point d'ébullition et le point de congélation sont également anormaux et conduisent, pour la substance dissoute, à un poids moléculaire  $i$  fois trop petit. — La valeur trouvée pour  $M$  étant naturellement en raison inverse du nombre des particules formées par une quantité donnée de matière, nous pouvons également nous servir de l' $i$  ébullioscopique ou cryoscopique pour établir la même équation que ci-dessus :

$$i = \frac{(1-x)N + nxN}{N} = 1 + (n-1)x$$

$$x = \frac{i-1}{n-1}.$$

Nos moyens d'investigation sont donc multiples et variés. Mais en réalité ils ne fournissent cependant que deux valeurs  $x$  foncièrement distinctes : l' $x$  ÉLECTROCHIMIQUE et l' $x$  OSMOTIQUE (ce dernier étant le plus souvent déterminé d'après une des méthodes indirectes).

Or, l'expérience a démontré :

1° Que le degré de dissociation dépend de plusieurs circonstances, et notamment :

a) De la nature de la substance dissoute. — Les acides

forts, les bases fortes, et les sels qui renferment un acide fort ou une base forte, sont aisément dissociables. Le contraire est vrai pour les acides faibles ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , etc.) et pour les bases faibles ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , etc.).

*b) De la concentration de la solution considérée.* — La dissociation progresse à dilution croissante, et pour la plupart des sels elle devient (quasi) totale par une dilution de 1000 à 2000 litres, ainsi que le démontre la réalisation de la conductivité maxima  $\mu_\infty$ . — A des solutions moindres correspondent des valeurs  $x$  fractionnaires (voir en Électrochimie).

*c) De la température.* — Suivant la nature de la substance dissoute, le degré de dissociation ( $x = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ) peut augmenter ou diminuer à mesure que la température s'élève. La première éventualité constitue en quelque sorte la règle générale. Mais la deuxième n'est pas absolument rare et se réalise notamment pour des solutions aqueuses de certains acides à chaleur de neutralisation très élevée. (tels que  $\text{PH}_3\text{O}_4$ ,  $\text{HFl}$ , etc.) — On admet que la dissociation de ces acides est un processus *exothermique* et doit par conséquent rétrograder à mesure que la température s'élève (application du théorème *thermodynamique* de *Le Chatelier*).

2° Que pour les solutions suffisamment diluées (un équivalent-gramme d'un électrolyte dans au moins 10 à 25 litres d'eau) LA CONCORDANCE DES DEUX  $x$  est, sinon toujours parfaite, du moins généralement satisfaisante. — *Arrhenius* a établi ce fait en comparant l' $x$  *électrochimique* (à la température de 18° C) et l' $x$  *cryoscopique* (à 0° C) pour une série de 76 électrolytes, pris à la dilution de 1 gramme de substance pour 100 grammes de dissolvant. Malgré la différence des températures et la concentration relativement forte des solutions essayées, l'auteur a pu conclure à la concordance approximative des deux  $x$ , et baser sur cette constatation son *hypothèse de la dissociation électrolytique* (1).

(1) Pour quelques-unes des solutions considérées par *ARRHENIUS* la concordance des deux  $x$  laissait cependant à désirer.

*Sixth circular of the British Association committee for Electrolysis, May 1887. — Z, 1, 631 (1887).* —

La nature de cette dissociation n'est pas encore définitivement élucidée, bien qu'elle ait déjà donné lieu à beaucoup de discussions. Aussi convient-il de tenir compte des différentes interprétations qui se trouvent en présence.

## I. LA THÉORIE DES IONS LIBRES.

*Sv. Arrhenius* s'est prononcé (en 1887) pour la *liberté absolue des ions*, et nous avons provisoirement adopté cette manière de voir pour interpréter les faits relatifs à la conductivité électrique des solutions. L'hypothèse d'*Arrhenius* a d'ailleurs reçu bon accueil dans le monde scientifique, et fait article de foi dans les excellents traités de chimie théorique des professeurs *Ostwald* et *Nernst*. Parmi ses principaux avantages on peut citer les suivants :

1° Elle paraît simple et facilite le langage scientifique.

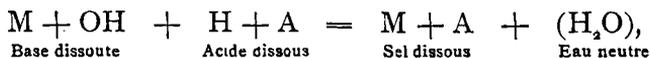
2° Elle rend compte des anomalies osmotiques et autres présentées par les solutions électrolysables.

3° Elle nous fait comprendre immédiatement qu'une solution saline, entre électrodes impolarisables, se laisse traverser par le courant le plus faible

4° Elle interprète parfaitement certains faits dont auparavant nous ne saisissions pas bien la signification ni la raison d'être. Je signalerai :

a) *La loi de thermoneutralité*. — Lorsqu'on met en présence des solutions étendues de deux sels neutres on n'observe en général aucun effet thermique. La raison en est qu'il ne se produit aucun échange. Une solution de  $KCl$ , par exemple, renferme les ions  $K$  et  $Cl$ , et de même une solution de  $NaNO_3$  renferme les ions  $Na$  et  $NO_3$ . Si nous mêlons ces deux solutions, rien n'est modifié : les ions sont libres comme auparavant. — La loi ne s'applique bien qu'aux solutions suffisamment étendues, de dissociation presque complète. Les solutions concentrées peuvent se comporter d'une manière plus ou moins anormale.

b) *La valeur quasi constante de la chaleur de neutralisation d'une base par un acide.* — La réaction devant être formulée



les ions M et A restent libres, et le seul changement survenu consiste dans la formation d'une molécule d'eau. Or, l'eau *n'est pas un électrolyte* et ne se trouve donc pas dissociée : sa formation aux dépens des ions H et OH correspond au dégagement *constant* d'environ 13,7 Calories.

Il arrive toutefois que l'effet thermique observé s'écarte de cette moyenne. Cela provient de ce que les acides et les bases peuvent éventuellement n'être que partiellement dissociés dans leurs solutions aqueuses, tandis que les sels le sont souvent d'une manière plus complète. Lorsqu'on neutralise par une base forte un acide imparfaitement dissocié, l'effet thermique peut être supérieur ou inférieur à 13,7, et la différence observée indique la *chaleur de dissociation* (positive ou négative) de l'acide (pris dans ses conditions actuelles de température et de dilution). — Il est évident que d'une manière analogue on peut étudier la chaleur de dissociation d'une base.

Dans la plupart des cas les chaleurs de neutralisation anormales sont inférieures à 13,7 Cal., et démontrent que la séparation des ions absorbe de la chaleur. Pour certains acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF1, etc.) l'écart est en sens contraire et annonce une chaleur de dissociation positive.

c) *Les réactions nettes auxquelles nous avons recours en chimie minérale pour reconnaître la nature des corps.* — Le nitrate d'argent sert à la recherche du chlore et donne dans la solution de tous les chlorures métalliques un précipité de AgCl. Mais ce même réactif ne réussit pas à déceler le chlore dans une solution de chlorate de potassium ou d'acide monochloracétique. Les sels ferreux donnent par le sulfhydrate d'ammonium un précipité noir de sulfure ferreux, mais le ferrocyanure de potassium, traité par le même sulfhydrate, ne donne pas de précipité noir. On voit par ces exemples (que l'on pourrait multiplier à volonté) que *les réactions se passent entre ions*. La solution argentique n'est pas un réactif du chlore

en général mais de l'ion Cl. Le sulfure d'ammonium est un réactif de l'ion Fe". La chimie analytique est basée en grande partie sur des réactions de double échange entre ions. Elle ne possède pas des réactifs sur tel ou tel élément mais sur tel ou tel *ion*.

Nous ferons remarquer que la réactivité des ions peut être influencée par leur valence. Le fer se comporte autrement dans les combinaisons ferreuses que dans les combinaisons ferriques (Fe" ou Fe'''). Le radical FeCy<sub>6</sub> se conduit d'une manière différente suivant qu'il se trouve engagé dans le prussiate jaune FeCy<sub>6</sub>K<sub>4</sub> ou dans le prussiate rouge FeCy<sub>6</sub>K<sub>3</sub>. Et ainsi de suite (1).

\* \* \*

Mais l'*hypothèse d'Arrhenius* n'a pas que des mérites ; elle présente aussi des défauts.

Elle impose à ses partisans *des interprétations bien embarrassées quant à la manière d'être des ions libres*. L'*ion potassium*, disent-ils, ne doit pas être confondu avec le *métal massif* du même nom. Ce dernier est composé d'un assemblage com-

---

(1) De cet ensemble de faits on pourrait vouloir déduire que les réactions nettes et rapides se passent toujours *entre ions*. Mais la conclusion serait outrée, ainsi que le démontrent : 1° la combustion du carbone pur dans l'oxygène, 2° l'action du chlore sur le soufre ou sur le phosphore, 3° la formation d'amides, en solution benzolique, d'après la réaction  $\text{RCOBr} + 2\text{NH}_2\text{R}' = \text{RCONHR}' + \text{NR}'\text{H}_2\text{Br}$ , 4° la décomposition de l'acide trichloracétique par l'eau bouillante, etc. — Pour ne pas trop multiplier les exemples, nous nous contenterons d'ajouter que de véritables précipitations par double échange, nettes et instantanées, peuvent fort bien se produire dans des milieux qui, loin d'être électrolysables, sont aussi peu conducteurs que l'air atmosphérique : l'acide chlorhydrique sec agit instantanément sur une solution d'oléate de cuivre (de nickel ou de cobalt) dans du benzol sec, et précipite du chlorure cuivrique (nickeleux ou cobalteux) ; et les mêmes solutions d'oléates sont précipitées par une solution benzolique de SnCl<sub>4</sub>, PCl<sub>5</sub>, AsCl<sub>3</sub> ou SiCl<sub>4</sub> (avec formation de chlorures métalliques), ou encore par un courant d'hydrogène sulfuré (avec formation de sulfures). Une solution benzolique d'acide chlorhydrique sec attaque le zinc et le sodium avec dégagement d'hydrogène. Etc. Toutes les solutions en question sont même plus isolatrices que l'air sec, et ne sauraient être considérées comme renfermant des ions libres (L. KAHLBERG, *Journ. of phys. Chem.*, **6**, 1).

plexe d'atomes dépourvus de charge électrique, et possède la propriété de décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène. L'ion, au contraire, est un atome isolé, chargé d'électricité, et sans aucune action sur l'eau dissolvante. Lorsque dans une électrolyse des ions potassium se déposent sur la cathode, ils cèdent en même temps leurs charges électriques et reconstituent du métal massif muni de toutes ses propriétés, y compris celle de décomposer l'eau. — D'une manière analogue l'ion *Cl* serait en quelque sorte paralysé par sa charge d'électricité (négative) et ne reproduirait pas du tout les propriétés bien connues de l'élément de même nom. La comparaison que l'on a faite des deux états du potassium, du chlore, etc. avec les deux états allotropiques du phosphore ne me paraît pas de nature à rendre ces explications beaucoup plus lumineuses.

D'ailleurs la théorie des ions libres est manifestement *en désaccord avec la thermochimie*. Remarquons, en effet, que les dégagements de chaleur qui correspondent aux formations [Na, O, H], [H, Cl] et [Na, Cl] annoncent une amélioration survenue dans la saturation des affinités chimiques, et par conséquent une perte d'énergie potentielle <sup>(1)</sup>. Si donc nous admettons que la dissolution du *sel marin*, par exemple, soit accompagnée de la *mise en liberté* des ions, nous devons prévoir de ce chef une absorption de chaleur considérable. Car le processus doit non seulement restituer la chaleur dégagée lors de la formation du sel, question de ramener le sodium à l'état métallique et le chlore à l'état de molécules Cl<sub>2</sub>, mais fournir en outre des quantités de chaleur supplémentaires : 1° pour constituer les éléments à l'état d'ions atomiquement libres, et 2° pour communiquer à ces ions la force vive qui correspond à la température de l'expérience. En effet, ces ions proviennent d'une *molécule* possédant la force vive en question ; mais après leur isolement ils doivent tous les deux être animés de cette même quantité d'énergie cinétique, ainsi

---

(1) Même si les atomes ne se tiennent pas de *plus près* dans les produits finals que dans les substances initiales, c'est-à-dire si, conformément aux théories de KOPP et de TRAUBE, les volumes atomiques doivent être regardés comme sensiblement constants.

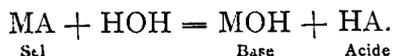
que le démontre la pression osmotique qu'ils sont capables de développer.

Or ces prévisions théoriques ne se trouvent point confirmées par l'expérience. Le sel marin n'absorbe que fort peu de chaleur en se dissolvant, et le plus grand nombre des électrolytes est dans le même cas. D'autres électrolytes, parmi lesquels beaucoup de bases libres et d'acides libres, ont même une chaleur de dissolution positive.

Il semble donc que les partisans de l'hypothèse d'Arrhenius devraient tâcher de découvrir aux phénomènes de dissolution *une source d'énergie* interne, capable de couvrir plus ou moins les dépenses que nous venons d'énumérer. Ils préfèrent toutefois ignorer la difficulté, parce que la source d'énergie ne saurait être trouvée que dans une action des ions sur le dissolvant et que pareille interprétation serait la ruine de l'hypothèse tant choyée (1).

## 2. — LA THÉORIE DES IONS MOBILES (2).

En présence de ces difficultés, je me suis demandé si la théorie de l'ionisation ne serait pas susceptible de perfectionnement, ou plutôt si une dissociation d'un autre genre ne suffirait pas à rendre compte des faits observés. Admettons un instant que la dissolution d'un sel donne lieu à la transposition suivante :



Par ce *dédoublément en acide et en base* le nombre des molécules dissoutes se trouverait doublé, et par là même la valeur anormale accusée par la pression osmotique, et par toutes les fonctions corrélatives, recevrait son interprétation.

(1) Le calcul des *chaleurs d'ionisation* (OSTWALD, Z., 11, 501 et GRUNDRISS de 1899, page 281) n'écarte pas la difficulté, mais ne fait que la présenter sous une autre forme.

(2) J'ai défendu cette théorie depuis 1892 (Bull., [3] 7, 817).

Mais une difficulté se présente. Ce ne sont pas seulement les *sels* qui se comportent en électrolytes ; les *acides* et les *bases* possèdent le même caractère, et accusent en solution des poids moléculaires *i* fois trop petits. Aussi notre hypothèse réclame-t-elle immédiatement ce complément indispensable :

1° *L'entrée en dissolution d'un acide ou d'une base commune à certaines molécules d'eau un caractère chimique opposé à celui de la substance dissoute, et donne lieu à la formation de systèmes salins*  $HA + HOH$  ou  $MOH + HOH$ , dans lesquels l'eau joue le rôle d'une base ou d'un acide ;

2° *Les molécules d'eau ainsi différenciées sont actives au point de vue de la pression osmotique et de toutes les propriétés corrélatives.*

A l'appui de ces propositions nous présentons les considérations suivantes.

L'eau liquide se compose très probablement de particules polymérisées  $(H_2O)_n$  ainsi que le démontrent toutes les propriétés physiques de la substance. En effet, le point de fusion et le point d'ébullition sont relativement élevés, et ne conviennent guère à un corps dont le poids moléculaire ne dépasserait pas 18 unités. La chaleur spécifique et la chaleur de vaporisation sont très grandes et semblent comprendre une notable quantité d'énergie consacrée à la simplification des particules constitutives. Enfin la constante capillaire (*Ramsay*) et le volume moléculaire (*Traube*) annoncent nettement l'association de deux ou même de trois molécules. — De tout cela il ne faudrait cependant pas vouloir conclure que l'eau ne renferme pas une certaine proportion de molécules simples. Il est au contraire fort probable que ces molécules simples existent réellement et que, *douées d'une activité chimique toute spéciale*, elles sont la cause de la conductivité électrique de l'eau, reconnue par *Kohlrausch*. — Or l'eau est l'hydroxyde d'un élément faiblement métallique et doit pouvoir, de même que certains hydroxydes similaires <sup>(1)</sup>, exercer une fonction mixte et agir tantôt comme base et tantôt comme acide.

(1) J'ai en vue les hydroxydes des métaux qui dans la série électrochimique des éléments sont les voisins immédiats de l'hydrogène (Pb, Bi, As, Sb, Sn).

Supposons maintenant que dans l'eau nous dissolvions un corps à fonction chimique bien caractérisée. Si ce corps est *un acide*, il est naturel qu'il entre en relation de neutralisation avec des molécules simples HOH, pour former des *systèmes salins*  $AH + HOH$  à eau basique. Mais dès lors l'équilibre de l'eau dissolvante se trouve rompu, et le rétablissement de cet équilibre donne lieu à la formation de nouvelles molécules simples. Celles-ci sont à leur tour prises par l'acide dissous ; et ainsi de suite... jusqu'à la réalisation d'un *équilibre stationnaire* entre l'influence isolante de l'acide et la tendance associante de l'eau. Le résultat doit être une solution renfermant des molécules acides AH et des systèmes salins  $AH + HOH$ , ces derniers d'autant plus prédominants que l'acide est plus fort et que la solution est plus étendue (1). — On peut donc dire, dans un certain sens, que l'addition d'un acide exalte le caractère basique de l'eau. D'une manière analogue la dissolution d'une *base* doit développer le caractère acide du dissolvant et produire un état d'équilibre stationnaire dont font partie des molécules MOH et des systèmes salins  $MOH + HOH$  à eau acide. — Nous avons déjà émis l'hypothèse que la dissolution d'un *sel* donne lieu à un équilibre du même genre : molécules MA et systèmes salins  $MOH + HA$ , ces derniers généralement très prédominants. Comme dans ce cas l'acide et la base se neutralisent mutuellement, ils sont impuissants à exercer une action ultérieure sur les molécules complexes du dissolvant.

Les molécules d'eau acide ou basique se distinguent de l'eau ordinaire, non seulement par leur poids moléculaire normal,

---

(1) D'après la théorie de GULDBERG et WAAGE (Voir la 4<sup>me</sup> partie du traité) l'équilibre stationnaire de la solution répondrait à l'équation

$$kCa = k's^2,$$

$k$  et  $k'$  étant des constantes pour une température donnée,

$C$  la concentration de l'eau (pour une solution donnée),

$a$  la concentration (nombre d'équivalent grammes par litre) de l'acide non dissocié,

$s$  la concentration de chacune des parties constitutives des systèmes  $AH + HOH$ .

mais aussi par leur caractère chimique plus prononcé. Elles sont donc nettement différenciées et peuvent être osmotiquement actives. — Il est à remarquer d'ailleurs que nous les supposons animées de la force vive normale  $\frac{mc^2}{2}$ , et que la naissance d'une molécule différenciée correspond à une augmentation de la somme des forces vives de la solution et par là même à une augmentation de la pression osmotique.

De ces développements je crois pouvoir déduire que la nouvelle hypothèse permet d'interpréter d'une manière uniforme la constitution des solutions électrolysables, et qu'elle rend compte des anomalies présentées par ces solutions au point de vue de la pression osmotique, du point d'ébullition et du point de congélation.

Tout aussi bien que la théorie d'Arrhenius, elle explique également les faits suivants :

a) *La loi de thermoneutralité.* — Une solution étendue de chlorure de potassium, par exemple, renferme les molécules KOH et HCl ; une autre d'azotate de sodium renferme NaOH et HNO<sub>3</sub>.

Si nous mêlons ces deux solutions, les produits de dissociation restent ce qu'ils étaient et l'effet thermique est naturellement nul.

b) *La valeur quasi constante de la chaleur de neutralisation d'une base par un acide.* — Le phénomène est à formuler



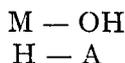
et c'est à la formation de deux molécules d'eau neutre (polymérisée), aux dépens de deux molécules H<sub>2</sub>O différenciées, que correspond le dégagement de 13,7 Cal. (1).

c) *Les réactions nettes de la chimie minérale.* — Ces réactions se passent entre bases et acides. Elles servent à déceler, non pas tel ou tel élément, mais tel ou tel radical basique ou acide, pour autant que ce radical puisse fonctionner comme ion.

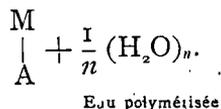
(1) Cette interprétation réfute l'objection que M. OSTWALD présente en une note au bas de la page 216 de son *Grundriss* (édition de 1899).

Si nous ajoutons à tout cela que la dissociation saline en acide et en base nous relève de l'obligation d'attribuer aux ions des propriétés peu compréhensibles et qu'elle ne nous met pas en conflit avec la thermochimie <sup>(1)</sup>, nous aurons une idée assez complète des avantages attachés à cette nouvelle manière de voir.

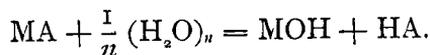
Il nous reste toutefois à justifier notre théorie au point de vue des faits électro-chimiques. Or nous avons déjà dit qu'au sein d'une solution saline les systèmes MOH + HA sont constamment en voie de formation et de dislocation <sup>(2)</sup>. Tel groupement qui momentanément serait à figurer par



se présente l'instant d'après sous la forme



Mais comme la solution est en équilibre stationnaire et maintient un degré déterminé de dissociation, il faut qu'une molécule MA (la même que ci-dessus ou une voisine) agisse tout de suite sur une molécule d'eau quelconque pour faire la transposition inverse.



(1) Puisque nous considérons la dissolution d'un électrolyte comme n'étant pas accompagnée de la suppression de liaisons interatomiques, le phénomène ne doit pas provoquer une grande absorption de chaleur et peut éventuellement devenir exothermique.

(2) L'équilibre n'est pas fixe mais *stationnaire*. — Les termes molécules salines et systèmes salins sont à prendre dans une acception très large : nous pouvons, en effet, considérer l'hydrogène comme un métal et l'hydroxyle comme un résidu halogénique, et dès lors les formules MA et MOH + HA s'appliquent aussi bien à un acide ou à une base qu'à un sel proprement dit.

Il résulte de là que les ions voyagent<sup>\*</sup> continuellement et spontanément de molécule en molécule, de système en système, et jouissent en somme d'une grande *mobilité*.

Dans les circonstances ordinaires, les déplacements des ions se font indifféremment dans tous les sens et ne manifestent aucune espèce d'orientation. Mais lorsqu'une solution livre passage à un courant électrique, ce dernier exerce une influence directrice : l'ion électro-positif ne fait plus alors que se déplacer dans le sens du courant, tandis que l'ion négatif se dirige en sens contraire.

Si maintenant nous admettons que la *mobilisation* des ions est d'autant plus grande que l'équivalent-gramme d'un électrolyte forme un nombre plus considérable de systèmes salins  $\text{MOH} + \text{HA}$ , et si nous tenons compte de ce que la charge électrique de tous les ions est déterminée par la loi de *Faraday*, nous comprenons que la conductivité équivalente d'un électrolyte dissous doit dépendre de deux circonstances : 1° de l'état de mobilisation des ions, c'est-à-dire du degré de dissociation  $x$ , et 2° de la nature spécifique des ions et notamment de leur facilité de déplacement. La conductivité en question sera donc régie par la loi de *Kohlrausch* :

$$\mu = x(u + v).$$

\* \* \*

Selon notre interprétation des phénomènes d'électrolyse, la *migration* est le fait non seulement des ions (M et A) mais aussi des H et des OH. L'étude expérimentale (*Hittorf* et *Kohlrausch*) ne porte naturellement que sur les déplacements des ions, mais ce n'en est pas moins de la facilité relative de tous les déplacements que résulte la conductivité spécifique de telle ou telle solution. — Quant aux produits séparés sur les électrodes, ils doivent être tels que leur libération demande une dépense aussi petite que possible d'énergie électrique. Sur la cathode on recevra du métal M ou de l'hydrogène suivant la facilité relative de l'isolement de l'un ou de l'autre de ces corps (eu égard aux effets thermiques à compenser et à toutes les autres conditions du processus); et des considérations

analogues valent pour les substances à recueillir sur l'anode. — Il n'en est pas moins rationnel d'admettre que les véritables véhicules de l'électricité sont *les ions*, et que, lors de l'électrolyse d'un sel alcalin dissous, les produits primitivement libérés sur les électrodes sont du métal et un résidu halogénique (1). La formation d'hydrogène et d'oxygène correspondrait donc à des réactions d'ordre secondaire; et si l'un ou l'autre de ces gaz trouve un emploi direct (mettons qu'il s'agisse de la réduction ou de l'oxydation de quelque substance sur la cathode ou sur l'anode), la réaction supplémentaire serait à considérer comme étant d'ordre tertiaire (2). Mais, en fait, il est probable que tous les effets se produisent d'une manière tellement rapide, qu'ils sont plutôt simultanés et peu susceptibles de classification.

*Remarques.* — 1° D'après la *théorie des ions mobiles*, des molécules d'eau s'occupent autour des molécules salines et des ions pour communiquer à ces derniers la liberté d'allures annoncée par les phénomènes d'électrolyse. Cette manière de voir est le développement d'une hypothèse émise par Clausius en 1857 (3). Elle est confirmée par des travaux récents, travaux que leurs auteurs interprètent dans le sens de la théorie d'Arrhenius, mais qui sont plutôt favorables à l'hypothèse des ions simplement mobilisés : d'après Kohlrausch (4) les ions semblent entraîner dans leurs mouvements des « atmosphères aqueuses », et d'après Hantzsch (5) toutes les molécules salines et tous les ions (dissous) se trouveraient à l'état d'hydrates.

2° Comme argument en faveur de la théorie des ions mobiles, on peut ajouter que déjà en 1875 Friedel (6) s'est basé sur l'existence, même à l'état

gazeux, de molécules  $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{O}}} - \text{CH}_3$ , (combinaison d'éther méthylique et

d'acide chlorhydrique) pour admettre que dans certains cas l'oxygène peut agir par quatre valences. — Vingt ans plus tard Brühl (7) fut conduit à la même hypothèse par les variations du pouvoir réfringent de l'oxygène dans

(1) Ne fût-ce que pour interpréter l'analogie qui existe entre l'électrolyse d'un sel dissous et l'électrolyse d'un sel fondu.

(2) De l'exothermicité de cette réaction peut résulter une diminution de la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse.

(3) CLAUSIUS, *Pogg. Ann.*, 101.

(4) KOHLRAUSCH, *Centralblatt*, 1902, II, 177.

(5) HANTZSCH, *Centralblatt*, 1902, II, 922.

(6) FRIEDEL, *Bull.*, 24, 160 et 241 (1875).

(7) BRÜHL, *Ber.*, 28, 2847 et 2866.

les substances  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $H_2O_2$ . — *Drude* et *Calvert* (1) ont confirmé la théorie par l'étude de la constante diélectrique de l'eau oxygénée. — Enfin *Baeyer* et *Villiger* (2) ont montré qu'une quantité de substances (alcools, éthers, aldéhydes, cétones, oxydes tels que l'oxyde d'éthylène, le cinéol et la diméthylpyrone) sont aptes à fixer certains acides (l'acide ferro- ou ferricyanhydrique, l'acide cobalticyanhydrique, ou même l'acide chlorhydrique) en formant des *sels d'oxonium*, dans lesquels l'oxygène semble être quadrivalent et jouer un rôle analogue à celui du soufre dans les sels de sulfonium. — Or, si réellement l'oxygène était capable d'agir par quatre valences, supposition qui cadre bien avec la classification périodique des éléments, l'eau dépolymérisée nous représenterait une substance *non saturée*, et les réactions de l'équilibre stationnaire d'une solution saline pourraient être formulées :



Entre les systèmes 1 et 3 la transition serait ménagée par le système 2, et la quadrivalence de l'oxygène nous apparaîtrait comme la cause déterminante de la mobilité des ions et du poids moléculaire anormal des sels dissous.

### 3. — LA THÉORIE DES « ÉLECTRONS » ET CELLE DES « CORPUSCULES ».

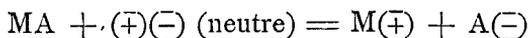
L'électricité positive et l'électricité négative sont, d'après *Nernst* (3) deux éléments monovalents, dont les atomes, appelés *électrons*, sont à désigner par les symboles  $(\oplus)$  et  $(\ominus)$ . Bien que les électrons soient impondérables (n'aient point de masse), ils sont capables d'exercer certaines actions extérieures. Entre eux ils se repoussent ou s'attirent conformément aux lois de *Coulomb*. Avec les atomes des autres éléments ils peuvent former, par la saturation réciproque de valences, des sortes de combinaisons chimiques. — Dans cet ordre d'idées une solution d'un électrolyte renfermerait, à côté de molécules

(1) DRUDE et CALVERT, *Wied. Ann.*, [4] 1, 483.

(2) BAEYER et VILLIGER, *Ber.*, 34 (plusieurs publications).

(3) NERNST, *Theoretische Chemie*, édition de 1898, p. 347. — Comparer KAUFMANN, Réunion des Naturalistes allemands à Karlsbad (en 1902), et ABRAHAM, *Annalen der Physik*, [4] 10, 105.

non dissociées, des combinaisons d'ions et d'électrons. Pour l'acide chlorhydrique (dissocié) nous aurions  $H(\oplus)$  et  $Cl(\ominus)$ , pour l'acide sulfurique  $2H(\oplus)$  et  $SO_4(\ominus)$ , pour le chlorure de baryum  $Ba(\oplus)$  et  $2Cl(\ominus)$ ; et ainsi de suite. — Les ions ne seraient donc pas réellement libres mais auraient leurs valences saturées par des électrons; et comme chacun de ceux-ci représenterait la quantité constante et matérielle d'un atome d'électricité, la *loi de Faraday* trouverait immédiatement une explication très simple. — J'ajouterai que, s'il était possible de supposer que la réaction



fût suffisamment exothermique, la nouvelle doctrine serait aisément conciliable avec la thermochimie (voir page 266). — Mais j'avoue ne pas bien comprendre que les électrons, soustraits à l'attraction universelle, soient cependant doués d'affinité chimique. En outre, je ne suis point partisan de la matérialisation de l'électricité.

Bien différente est la théorie de *J. J. Thomson* <sup>(1)</sup>. D'après cet auteur les atomes des différents éléments sont des agrégats de « *corpuscules* » mille ou deux mille fois plus légers qu'un atome d'hydrogène et véritables représentants de la matière unique et primordiale dont est formé tout l'univers <sup>(2)</sup>. Le poids d'un atome déterminé n'est pas absolument invariable,

(1) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, [5] **44**, **48**, etc.; *Die Entladung der Electricität durch Gase*, traduction de l'anglais par Dr P. EWERS, Leipzig, 1900.

Comparer : I. STARK, *Naturw. Rundschau*, **17**, 533 et 549; P. KÖTHNER, *Zeitschr. f. angew. Chemie*, **15**, 1153 et 1183; A. ST. MACKENZIE, *Journ. Franklin Institute*, **153**, 451. — BIGELOW, *Journ. phys. Chem.*, **6**, 603.

*Question à résoudre* : étant admis que la « matière corpusculaire » de THOMSON est la substance unique et primordiale dont est formé tout l'Univers, quelle idée peut-on se former de cette autre matière, non moins subtile, que les physiciens désignent sous le nom d'« éther lumineux » ?

(2) Il est *a priori* très vraisemblable que les « atomes » des divers éléments ne sont indivisibles que par nos procédés d'analyse. — LOCKYER a confirmé cette idée par des travaux spectroscopiques.

mais peut être *très légèrement* modifié par le départ ou l'ad-  
vention d'un ou de plusieurs corpuscules (d'autant de corpus-  
cules que l'atome considéré manifeste de valences). *Lorsqu'un*  
*atome perd un corpuscule, il passe à l'état d'ion positif, et le*  
*corpuscule détaché se trouve chargé d'électricité négative. En*  
*se portant sur un autre atome, dont il augmente la masse, le*  
*corpuscule détermine la formation d'un ion négatif.* Une solu-  
tion d'un électrolyte MA doit donc être considérée comme  
renfermant des ions positifs M, de masse réduite, et des ions  
négatifs A, de masse augmentée. Lorsque, lors d'une électro-  
lyse, il y a mise en liberté d'un ion positif (que nous suppo-  
serons univalent), cet ion revient à l'état d'atome neutre et  
normal en complétant sa masse à l'aide d'un corpuscule sorti  
de la cathode ; et en même temps l'anode reçoit un corpuscule  
provenant d'un ion négatif qui, lui aussi, revient à l'état  
d'atome neutre, de masse normale. — Il est à remarquer que,  
d'après cette théorie, c'est l'écoulement de l'électricité *néga-*  
*tive* qui détermine le *sens du courant* ; et que dans les solu-  
tions comme dans les conducteurs métalliques les charges  
électriques sont portées par des « corpuscules ».

Les conceptions de *Thomson* peuvent paraître très auda-  
cieuses, mais ne sont certes pas banales et donnent à réflé-  
chir <sup>(1)</sup>. Elles ne résolvent pas la difficulté thermo-chimique  
(page 266), mais pour éviter ce reproche elles n'auraient qu'à  
se modifier légèrement de manière à s'adapter à « la théorie  
des ions mobiles ».

## B. LES SOLUTIONS AQUEUSES CONCENTRÉES.

*La concordance des deux  $\alpha$* , sur laquelle nous avons basé  
l'hypothèse de la dissociation saline, ne se maintient guère  
pour les solutions concentrées. Je m'empresse d'ajouter que ce  
fait n'est pas de nature à renverser immédiatement nos con-

---

(1) Elles sont du reste en rapport avec des faits que nous signalerons tout  
à la fin de ce traité.

ceptions théoriques, attendu qu'il était à prévoir de par les considérations suivantes.

a) Pour les solutions concentrées *la loi de van 't Hoff* annonce des pressions osmotiques très élevées, de sorte que l'état de la substance dissoute y est à comparer à celui des gaz fortement comprimés. Et comme ces derniers se comportent d'une manière anormale, et accusent des poids moléculaires qui varient considérablement suivant la pression régnante, il n'y a rien d'étonnant à ce que les propriétés osmotiques des solutions concentrées soient également anormales et correspondent à des poids moléculaires (ébullioscopiques ou cryoscopiques) franchement irréguliers <sup>(1)</sup>.

b) Nous avons des raisons pour admettre que beaucoup de solides et même certains liquides sont constitués par des particules polymères (associées), tandis que les solutions étendues, abstraction faite de toute dissociation, renferment la substance dissoute à l'état de molécules simples. — Or, il est bien probable que dans les solutions concentrées nous rencontrons un état de choses intermédiaire, en ce sens que le dissolvant n'y agit pas par une masse suffisamment prépondérante pour qu'il puisse *achever* la disgrégation de la matière dissoute. Celle-ci reste alors pour une certaine proportion à l'état de particules *associées*, et son poids moléculaire expérimental devient naturellement trop grand.

c) Pour autant qu'il s'agisse d'une solution saline, *la dissociation* a pour effet de multiplier les particules dissoutes et de diminuer le poids moléculaire apparent. Mais comme la décomposition peut affecter aussi bien les groupements polymères, avec mobilisation d'ions complexes, que les molécules isolées, avec formation d'ions aussi simples que possible, nous comprenons fort bien qu'une conductivité même assez grande ne doive pas toujours être corrélative d'un poids moléculaire fractionnaire.

Il résulte de tout cela qu'une solution saline concentrée nous représente *un équilibre complexe, au sujet duquel la connais-*

---

(1) A dilution croissante, la valeur trouvée pour M pourra éventuellement passer par un maximum, ainsi que le fait comprendre la note à la page 62 (compressibilité du gaz carbonique).

sance même des deux  $x$  ne fournit que des renseignements insuffisants.

Pour permettre au lecteur de se faire une idée de la difficulté du problème, je résume en un tableau (voir page 279) les résultats d'une étude très importante de *L. Kahlenberg* <sup>(1)</sup>.

Les travaux de *Kahlenberg* ont trouvé confirmation de la part de différents auteurs. — *Biltz* a montré notamment que le poids moléculaire cryoscopique de CsCl, RbCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, diminue à mesure que la dilution progresse (n'oublions pas qu'il s'agit de solutions assez concentrées), mais que celui de NaCl reste sensiblement constant et que celui de LiCl va même en augmentant. — Le poids moléculaire cryoscopique des chlorures à cations bivalents (Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Ni) va d'abord crescendo, puis diminuendo. — Les nitrates et les sulfocyanates se comportent en général d'une manière plus normale que les chlorures, tandis que les bromures, fluorures et iodures laissent reconnaître des anomalies plus accentuées <sup>(2)</sup>. —

*Jones* et *Getman* ont constaté que les substances HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> et BaCl<sub>2</sub> présentent, d'après la méthode cryoscopique, un maximum de poids moléculaire correspondant à une certaine dilution ; mais que leur conductivité moléculaire n'en augmente pas moins régulièrement à dilution croissante <sup>(3)</sup>.

### C. SOLUTIONS FAITES A L'AIDE DE DISSOLVANTS AUTRES QUE L'EAU.

#### a) Dans l'anhydride sulfureux liquide <sup>(4)</sup>.

L'anhydride sulfureux bout à — 10° C, et sa constante ébullioscopique est 15. — La conductivité spécifique est très faible :  $1,7 \times 10^{-6}$  (environ).

(1) L. KAHLBERG, *Journal of physical chemistry*, juin 1901.

(2) W. BILTZ, *Z.* **40**, 185.

(3) H. JONES et F. GETMAN, *Amer. chem. J.* **27**, 433.

(4) P. WALDEN, *Berichte* **32**, 2862 ; WALDEN et CENTNERSZWER, *Bulletin de l'Académie Impériale de St-Petersbourg*, juin 1901.

	M	Cryoscopie			Conductivité à 0° C.			RÉSULTATS SIMILAIRES POUR :
		M TROUVÉ (1)	$\alpha$	DILUTION PAR MOLECULE	$\mu_v$	$\alpha$	DILUTION PAR ÉQUIVALENT	
NaCl	58,5	31,7	0,84	1. lit.	47,4	0,70	1 lit.	KCl, KBr.
		32,6	0,79	5 »	53,3	0,79	4 »	
					67,8		2048 »	
MgSO <sub>4</sub>	120,4	114,5	0,05	1,3 »	13,0	0,20	0,5 »	
		112,6	0,07	2 »	17,6	0,27	1 »	
		85,8	0,40	17 »	29,5	0,46	8 »	
				63,6		2048 »		
CuSO <sub>4</sub>	159,7	171,2		1,1 »	12,3	0,19	0,5 »	ZnSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> .
		175,4		1,7 »	22,4	0,35	4 »	
		115,6	0,38	8,7 »	63,2		2048 »	
MnSO <sub>4</sub>	151,1	135,5		0,8 »	12,1	0,19	0,5 »	NiSO <sub>4</sub> .
		146,5	0,03	1,4 »	23,4	0,37	4 »	
		125,2	0,21	7,8 »	62,8		2048 »	
Ébullioscopie				Conductivité à 95° C.				
NaCl	58,5	24,1		0,187 »				KCl, KBr, KI.
		26,4		0,28 »	115,9	0,34	0,25 »	
		33,4	0,75	5,13 »	236,3	0,70	4 »	
				339,1		2048 »		
MgCl <sub>2</sub>	95,26	24,3		0,43 »				BaCl <sub>2</sub> .
		35,2		1 »				
		42,1	0,63	2,83 »	158,7	0,50	1 »	
				317,1		2048 »		
KNO <sub>3</sub>	101,2	75,0	0,35	0,16 »				KClO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub> .
		58,5	0,73	3,63 »	251,3	0,72	4 »	
					349,6		2048 »	
CuSO <sub>4</sub>	159,7	101,8		0,23 »				MgSO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub> , NiSO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> .
		221,8		1 »				
		214,9		2,04 »	58,8	0,19	1 »	
		191,8		4,76 »	67,9	0,23	2 »	
					298,3		2048 »	

(1) Les signes *crescendo* et *diminuendo* ( $\langle \rangle$ ) marquent l'allure des résultats intermédiaires entre ceux qui sont inscrits au tableau.

Walden et Centnerszwer ont étudié des solutions sulfureuses de dix-neuf électrolytes, et les résultats obtenus se trouvent groupés dans le tableau suivant.

	M	Ébullioscopie ( <sup>1</sup> )		Conduct. à 0° C.		RÉSULTATS SIMILAIRES POUR :	
		M TROUVÉ	DILUTION	$\mu_v$	DILUTION		
1	KI	166	395	1 lit.	39,4	16 lit.	NaI, RbI, NH <sub>4</sub> I, KCNS, NH <sub>4</sub> CNS, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl, N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl, N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> I.
			263	4 »	51,4	64 »	
			193	16 »	112,3	1024 »	
2	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	109,6	94,5	1 »	86,5	16 »	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> HCl, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> HCl. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br, S(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I.
			104,4	4 »	98	64 »	
			107,5	16 »	161	1024 »	
3	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> I	257,1	160	1 »	99	16 »	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> I.
			202	4 »	112,7	64 »	
			232	16 »	164,8	1024 »	

Concernant la partie ébullioscopique de ce travail, on observera :

1° Que la concentration des solutions fait prévoir des anomalies.

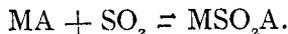
2° Que dans la plupart des cas il serait impossible (groupe 1) ou peu rationnel (groupe 3) de faire servir les valeurs trouvées pour M au calcul de valeurs  $\alpha$  (osmotiques).

(<sup>1</sup>) WALDEN fait usage de la formule  $M = 100 E \frac{g}{V_s \Delta}$ .

3° Qu'à dilution croissante les  $M$  expérimentaux tendent à se rapprocher de leur valeur théorique ( $\alpha$  tend vers 0).

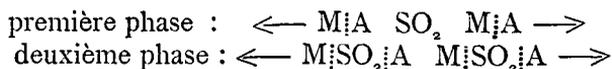
Quant aux conductivités  $\mu_v$ , elles sont le plus souvent très considérables et dépassent quelquefois, notamment pour les iodures d'ammonium ou de sulfonium *persubstitué*, les chiffres trouvés pour des solutions aqueuses de même concentration et de même température. Mais encore une fois, les chiffres du tableau ne permettent pas la déduction de valeurs  $\alpha$  (électrochimiques) parce que les conductivités  $\mu_\infty$  sont inconnues (les conductivités équivalentes en solution sulfureuse n'atteignent pas leur maximum à la dilution de 1024 ou même de 2048 litres).

Bien que l'absence des deux  $\alpha$  nous prive de notre base théorique habituelle, nous pouvons cependant nous appuyer sur les faits découverts par *Walden* pour motiver une conclusion très importante. Nous voyons, en effet, qu'un électrolyte  $MA$ , dissous dans  $SO_2$  liquide, tend à manifester son poids moléculaire normal et développe néanmoins une grande conductivité équivalente. Pour concilier ces propriétés, qui semblent tout d'abord contradictoires, nous proposons d'admettre que la solution sulfureuse renferme des molécules  $MA$  et des combinaisons  $MSO_2A$ , ces dernières en quantité plus ou moins moins prédominante suivant la dilution (1). La régularité du poids moléculaire se trouve par là justifiée, car notre hypothèse n'entraîne aucune multiplication des particules dissoutes. Et d'autre part la mobilisation des ions nous apparaît comme étant le résultat de la formation et de la dislocation continues des combinaisons  $M-SO_2-A$ , c'est-à-dire de l'équilibre stationnaire.



(1) L'existence réelle de ces combinaisons a été confirmée par des travaux expérimentaux. *Péchar*d a trouvé qu'à basse température les iodures alcalins et alcalinoterreux absorbent du gaz  $SO_2$  pour former des substances solides du type  $MISO_2$  (*C. R.* 130, 1188); et *Ch. Fox* vient de prouver l'existence de  $KBrSO_2$ ,  $KClSO_2$ ,  $KCNSSO_2$ . — D'après ce dernier auteur la grande solubilité de l'anhydride sulfureux dans certaines solutions salines tend à faire croire que bon nombre de sels (surtout les iodures et sulfocyanates d'ammonium et de potassium) s'accouplent avec  $SO_2$  même au sein de l'eau (*Z.* 41, 458). — Voir aussi *WALDEN* et *CENTNERSZWER*, *Z.* 42, 432.

Le jeu de cette réaction réversible implique probablement le concours d'un ensemble de molécules :



les ions extrêmes n'étant libérés que pour aller contracter aussitôt de nouvelles liaisons, soit avec d'autres ions momentanément disponibles, soit avec des molécules  $\text{SO}_2$ . — Et nous comprenons ainsi que le dissolvant fonctionne comme une espèce de *substratum* sur lequel les ions peuvent se déplacer de molécule en molécule, tout en ayant constamment leurs affinités satisfaites. Ils ne sont libres (mais sollicités de toutes parts) que pendant le temps très court qu'ils mettent à passer d'une liaison à une autre.

*Appendice.* 1° *Walden et Centnerszwer* ont déterminé pour quelques solutions sulfureuses la variabilité de la conductivité d'après la température. Dans tous les cas ils ont pu observer que la conductivité la plus forte correspond à une température intermédiaire entre  $-70^\circ$  et  $+7^\circ \text{C}$ , et qu'à partir de cet *optimum* la conductivité diminue graduellement pour devenir sensiblement nulle vers  $155^\circ$  (température critique du dissolvant).

2° Dans l'anhydride sulfureux liquide la diméthylpyrone manifeste une conductivité considérable : à  $0^\circ$ ,  $\mu$  (18 à 310 litres) = 4 à 19. Le triphénylméthyle (de *Gomberg*), ainsi que l'hydroxyde, le chlorure et l'iodure de triphénylméthyle, sont dans le même cas ; et le bromure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{CBr}$  accuse des conductivités aussi fortes que celles qui se trouvent marquées dans la deuxième division du tableau de la page 280 :  $\mu$  (95 à 2000 l.) = 115 à 161 (1).

L'anhydride sulfureux donne même des solutions plus ou moins conductrices avec certaines substances auxquelles il paraît difficile de reconnaître un caractère salin bien prononcé.

(1) Le lecteur est supposé connaître la théorie des sels d'oxonium et de carbonium.

Parmi ces dernières je citerai : le brome ( $\mu_{10-600} = 0,2$  à  $2$ ), le trichlorure d'iode ( $\mu_{100-1000} = 0,67$  à  $2,29$ ),  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ , et surtout  $\text{IBr}$  ( $\mu_{10-1000} = 3,2$  à  $49,5$ ). — Comme le contrôle ébullioscopique des dissociations possibles fait encore défaut, toute conclusion théorique serait à considérer comme plus ou moins arbitraire.

3° Certains chlorures métalloïdiques, notamment  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  et surtout  $\text{SbCl}_3$  (qui tous possèdent une petite conductivité propre), dissolvent certains électrolytes en fournissant des solutions plus ou moins conductrices (1).

(b) Dans l'ammoniaque liquide.

L'ammoniaque liquide ressemble à l'eau par la plupart de ses propriétés physiques et notamment par la valeur très grande de sa chaleur spécifique, de sa chaleur de vaporisation et de son facteur d'association. Elle constitue d'ailleurs un excellent dissolvant pour certaines substances organiques et pour un grand nombre de sels minéraux, et possède même la propriété de jouer fréquemment le rôle d'ammoniaque de cristallisation.

L'ammoniaque bout à  $-38^\circ$  et possède à cette température une densité voisine de  $0,68$ . — Sa constante ébullioscopique est  $3,4$ , ainsi que le démontrent des solutions ammoniacales d'eau, d'alcool, d'aniline, de phénol, etc. (formule  $\frac{\Delta}{p} M = E$ ).

La petitesse de cette constante a pour effet de limiter l'étude ébullioscopique aux solutions concentrées, parce que pour des solutions plus ou moins étendues les surélévations  $\Delta$  seraient à peine sensibles et masquées par les erreurs expérimentales.

Quant aux propriétés électriques, la conductivité spécifique du dissolvant lui-même est très faible ( $0,13 \times 10^{-6}$  à  $-38^\circ$ ) (2). Mais les solutions ammoniacales de certains sels

(1) WALDEN, *Ber.* **34**, 4185; **35**, 1764, 2018; *Zeitschr. anorg. Chem.* **25**, 209; **29**, 371; **30**, 145; *Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 513; **43**, 385. Concernant l'action dissolvante de  $\text{NO}_2$  liquide, étudiée par BRUNI et BERTI, ainsi que par FRANKLAND, voir le *Centralblatt*, **1902**, I, 796.

(2) Comparer FRENZEL, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **6**, 477.

constituent de bons conducteurs, ainsi que le démontrent les valeurs  $\mu_v$  du tableau ci-dessous (1). Les renseignements fournis par ce tableau sont empruntés aux publications de deux chimistes américains, *E. Franklin* et *C. Kraus* (2).

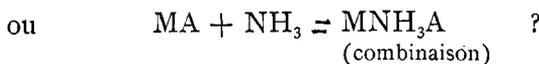
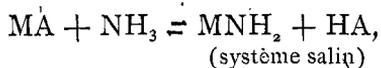
	Ébullioscopie		Conductivité à $-38^\circ$	
	M TROUVÉ	DILUTION	$\mu_v$	DILUTION
KI (166)	 96 178 340	0,43 4,3 15,0	151,4	34,3
NH <sub>4</sub> Br NH <sub>4</sub> Cl			103 70,9 264,7	15,8 14,43 4059
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (80)	 52 76 73	0,37 3,2 6,3	169,7 281,4	105 4325
NaNO <sub>3</sub> (85)	 55 86 121	0,3 1,3 8,2		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (60)	 123 55	0,57 42		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Na (82)	 121 66	3,7 44,7		

(1) Ces conductivités équivalentes sont généralement supérieures à celles que l'on trouverait pour des solutions aqueuses de même concentration, prises à la température de  $18^\circ$ .

(2) FRANKLIN et KRAUS, *American chem. Journ.*, **20, 21, 23, 24** (1898 à 1900).

*Franklin et Kraus* ont étudié encore quelques autres électrolytes, soit au point de vue ébullioscopique (certains phénols), soit au point de vue électrochimique (certains sels et quelques amides). Mais l'application comparée *des deux méthodes* fait presque complètement défaut. — Si nous ajoutons à cela que le calcul de l' $\alpha$  ébullioscopique est le plus souvent impossible et que l' $\alpha$  électrochimique manque de précision (1), nous sommes amenés à conclure que le travail soumis à notre analyse ne se prête guère à des déductions théoriques.

Car la question à résoudre serait celle-ci : l'action mobilisante de l'ammoniaque liquide est-elle assimilable à celle de l'eau ou à celle de l'anhydride sulfureux ? En d'autres termes, l'équilibre stationnaire qui règne au sein d'une solution ammoniacale est-il à formuler



Dans le premier cas, la conductivité de l'électrolyte dissous serait corrélative d'un poids moléculaire fractionnaire ; et dans le deuxième, cette conductivité serait parfaitement compatible avec le poids moléculaire théorique. Or, si les résultats publiés par *Franklin et Kraus* parlent plutôt en faveur de la *deuxième* alternative, ils ne sont cependant ni assez nombreux ni assez concordants pour inspirer une conviction bien profonde.

*Appendice.* 1° Entre les températures absolues de 215° et 380°, la conductivité des solutions ammoniacales commence

---

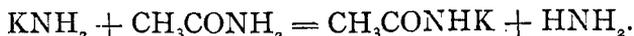
(1) D'une part il arrive fréquemment que les  $M$  trouvés pour une substance soient trop grands ou aillent en s'accroissant à mesure que la dilution progresse. — Et d'autre part, les conductivités  $\mu_\infty$  sont noyées dans le vague, de sorte que le calcul  $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  ne peut donner qu'un résultat approximatif.

par augmenter à mesure que la température s'élève, atteint un optimum (vers 285° à 305°), et finit par décroître rapidement.

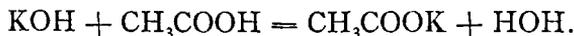
2° Une solution fraîchement préparée d'un métal alcalin dans  $\text{NH}_3$  liquide conduit le courant à l'instar d'un métal, et sans qu'il se produise aucune polarisation des électrodes (1). Cet état de choses ne se maintient toutefois que pendant quelques minutes, car petit à petit le métal alcalin réagit avec le dissolvant pour former des dérivés amidés ( $\text{KNH}_2$ , etc.), et ces derniers se comportent en électrolytes.

3° Dans une publication récente *Franklin et Stafford* (2) ont montré la similitude qui existe entre l'action d'une *métal-amide*  $\text{MNH}_2$  (M désignant du potassium, du sodium ou du magnésium) sur une *acidamide* et l'action d'un hydroxyde métallique sur un acide :

Dans  $\text{NH}_3$  liquide :



Dans l'eau :



Ce nouveau rapprochement entre les substances amidées et les hydroxylées parle évidemment en faveur de la *première* de nos deux interprétations de l'équilibre stationnaire des solutions ammoniacales.

c) Dans les dissolvants organiques.

Dans l'*alcool méthylique* on a principalement étudié les sels.  $\text{KI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ ,  $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ ,  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ , ainsi que certaines bases et quelques acides :  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ , etc.

(1) CADY, *Journ. of phys. chem.*, **1**, 707. — FRANKLIN et KRAUS, *Am. chem. Journ.*, **23**, 306.

(2) FRANKLIN et STAFFORD, *Am. chem. Journ.*, **28**, 83.

Pour les solutions concentrées ou modérément étendues on a trouvé des conductivités  $\mu_v$  relativement faibles ; mais ces conductivités augmentent à mesure que la dilution progresse et tendent vers une valeur maxima (que dans certains cas on a pu reconnaître expérimentalement mais que bien souvent on a dû calculer par extrapolation). Pour quelques-uns des sels signalés la conductivité  $\mu_\infty$  est aussi grande ou même plus grande dans l'alcool méthylique que dans l'eau. — Les acides examinés conduisent moins bien dans le dissolvant organique. La potasse et la soude y manifestent la même conductivité que les combinaisons  $\text{KOCH}_3$ ,  $\text{NaOCH}_3$ .

L'étude ébullioscopique a démontré que l'alcool méthylique exerce un pouvoir dissociant considérable et que les électrolytes dissous y manifestent un poids moléculaire fractionnaire. — Il semble donc y avoir concordance entre l' $\alpha$  électrochimique et l' $\alpha$  osmotique. Malheureusement l'étude des solutions méthylalcooliques n'a pas été poussée suffisamment loin pour que l'accord quantitatif des deux  $\alpha$  puisse être considéré comme dûment établi.

L'action mobilisante et l'influence dissociante de l'alcool éthylique sont inférieures à celles de son chef de file <sup>(1)</sup>.

L'acide formique dissout assez facilement les chlorures et les bromures alcalins et donne des solutions conductrices et dissociées (cryoscopie). Mais il dissout sans les dissocier, les acides chlorhydrique, acétique et trichloracétique.

L'acide acétique fournit avec les chlorures alcalins comme avec les acides (cités) des solutions dans lesquelles les substances dissoutes ne sont ni conductrices ni dissociées <sup>(2)</sup>.

L'acétone est un dissolvant qui, au point de vue électrochimique, est à rapprocher de l'alcool méthylique. Mais l'étude ébullioscopique des solutions obtenues (notamment pour les sels  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $\text{NaI}$ ) conduit à des poids moléculaires normaux. Nous rencontrons donc une fois de plus

(1) G. CARRARA, *Gazz.*, **24**, II, 504 ; **26**, I, 119 ; **27**, I, 89, 207. — H. JONES, *Z.*, **31**, 114. — VÖLLMER, *Wied. Ann.*, **52**, 328.

(2) TESSARIN, *Gazz.* **26**, I, 311.

l'incompatibilité apparente des deux  $\alpha$ , déjà constatée pour les solutions sulfureuses (2).

Des anomalies du même genre ont été signalées pour certaines substances dissoutes dans l'*acétonitrile* ou le *benzonitrile*. — Dans ce dernier dissolvant  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$  et  $\text{AgNO}_3$  sont des électrolytes, mais les deux premiers sels paraissent ébullioscopiquement non dissociés, tandis que le troisième annonce un poids moléculaire un peu trop petit. D'autre part la diphénylamine dissoute dans du benzonitrile ne conduit pas le courant et n'en accuse pas moins un poids moléculaire anormalement petit (3).

L'*acide cyanhydrique liquide* donne avec certains sels ( $\text{KI}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{KCNO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) des solutions plus conductrices que des solutions aqueuses de même dilution, mais avec d'autres sels ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , etc.) des solutions relativement peu conductrices. Certaines bases, notamment l'amylamine, la strychnine et la morphine, développent dans l'acide cyanhydrique des conductivités  $\mu_v$  considérables. Mais l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique n'y sont que médiocrement conducteurs ; et les acides organiques, y compris l'acide trichloracétique, n'y sont presque pas conducteurs du tout. — L'étude ébullioscopique de ces solutions fait encore défaut (3).

Certains éthers peuvent éventuellement former avec certains sels des solutions plus ou moins conductrices. *Exemple* : les solutions de bromure d'aluminium dans le bromure d'éthyle (4).

Concernant la *pyridine*, la *pipéridine* et quelques autres bases, le lecteur trouvera des renseignements dans quelques-uns des mémoires cités en ce chapitre. Je n'insisterai pas non plus

(1) G. CARRARA, *loc. cit.* — DUTOIT et FRIDERICH, *Bull.* [3] **19**, 321. — H. JONES, *Am. chem. journ.* **27**, 16.

(2) A. WERNER, *Zeitschr. anorg. Chem.* **15**, 1. — L. KAHLBERG, *Journ. phys. chemistry*, **6**, 45.

(3) CENTNERSZWER, *Z.* **39**, 220. — KAHLBERG et SCHLUNDT, *Journ. of phys. chem.* **6**, 447.

(4) PLOTNIKOW, *Centralblatt 1902, II*, 617 ; *Bulletin*, **30**, 630.

sur les hydrocarbures, les aldéhydes, le nitrobenzol, et quelques autres dissolvants peu travaillés (1).

Le résumé, qu'on vient de lire, ne relève pas certaines anomalies extraordinaires, telles que la diminution qu'éprouvent certaines conductivités  $\mu_v$  à dilution croissante (2), etc. Mais, tel qu'il est, il paraît suffisamment disparate pour faire comprendre la difficulté qu'il y aurait à grouper tous les faits sous une interprétation uniforme. L'idée générale, qui découle de l'ensemble des observations, c'est que la mobilisation des ions peut se faire d'après des mécanismes divers et résulte, dans chaque cas spécial, de l'union intime du dissolvant et de la matière dissoute. — La théorie d'Arrhenius est d'une forme trop rigide pour qu'elle puisse s'accommoder de la variabilité des rapports que l'on observe entre les propriétés électrochimiques et les propriétés osmotiques des diverses solutions.

#### D. LES ÉLECTROLYTES FONDUS.

Tout le monde sait qu'à l'état de fusion beaucoup de sels, certaines oxydes et quelques sulfures, sont aptes à conduire le courant suivant le mode électrolytique et conformément à la loi de Faraday (3). Admettrons-nous, par une extension de l'hypothèse d'Arrhenius, que les électrolytes fondus soient partiellement décomposés en ions libres? La supposition serait bien invraisemblable, étant donné que pas mal de substances

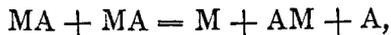
(1) Concernant l'étude de dissolvants mixtes (eau + alcool méthylique; acide acétique + pyridine + alcools; etc.) voir JONES et LINDSAY, *Am. chem. Journ.* **28**, 329. — PATTEN, *Journ. of phys. chem.* **6**, 554.

(2) Tel est le cas pour des solutions d'acide chlorhydrique dans l'éther (KABLUKOW, *Z.* **4**, 429), d'acide sulfurique dans l'acide acétique (JONES, *Z.* **13**, 419), de bromure d'aluminium dans  $C_2H_5Br$  (PLOTNIKOW, *loc. cit.*), de NaI ou NaBr dans  $C_6H_5CN$  (EULER, *Z.* **28**, 619), de  $AgNO_3$  dans la pipéridine (LINCOLN, *Journ. of phys. chem.* **3**, 457), de  $FeCl_3$  dans la pyridine (KAHLENBERG, *Journ. of phys. chem.* **3**, 12), etc.

(3) R. LORENZ et collaborateurs, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, **19**, 208; **23**, 97; **24**, 222; **25**, 436; *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **7**, 277 et 753.

salines sont fusibles, voire même volatilisables, sans montrer le moindre signe d'altération ni de dissociation.

Nous préférons donc revenir à la théorie des *ions mobiles*, en nous aidant cette fois de considérations cinétiques. — Dans une masse fluide nous avons à considérer plusieurs sortes de mouvements internes. Car 1° les molécules se déplacent, tout en s'entrechoquant très fréquemment, et 2° les atomes réunis en une même molécule vibrent ou tournoient autour de positions d'équilibre, et vont tantôt en se rapprochant tantôt en s'écartant les uns des autres. La solidité de l'édifice moléculaire passe donc par des alternatives de renforcement et d'affaiblissement, et cette circonstance nous fait prévoir l'éventualité suivante : lorsque deux molécules MA s'entrechoquent au moment de leur dislocation maxima, il pourra se faire que les attractions *extramoléculaires* l'emportent sur les *intramoléculaires* et provoquent la réaction



les atomes extrêmes n'étant libérés que pour le temps très court qu'ils mettront à s'unir, soit entre eux, soit avec d'autres atomes rendus disponibles par quelque transposition voisine. — Si nous ajoutons maintenant que tout ce remue-ménage doit être d'autant plus intense que la température est plus élevée, il devient très admissible qu'un électrolyte *fondus* soit le siège de permutations *intermoléculaires* très fréquentes, et renferme constamment une bonne proportion d'ions migrants ou mobilisés (1).

#### APPENDICE.

##### *L'hydrolyse proprement dite.*

Certains sels, constitués par un acide faible ou par une base faible, subissent en solution aqueuse un dédoublement d'un

(1) Ce passage est à rapprocher de l'interprétation de la constante *k* de *Guldberg et Waage* (Introduction à la quatrième partie du livre).

genre spécial, auquel on a réservé le nom d'*hydrolyse*. Le chlorhydrate d'aniline, par exemple, ne forme pas seulement des systèmes salins  $C_6H_5NH_3OH + HCl$ , mais se décompose pour une certaine proportion en aniline et acide libre, ce dernier subissant ensuite la dissociation régulière (la solution rougit le tournesol). — D'une manière analogue le phénate de sodium ne donne pas seulement des systèmes salins  $C_6H_5OH + NaOH$ , mais se dédouble partiellement en phénol et soude libre, cette dernière formant avec l'eau des systèmes  $NaOH + HOH$  (la solution bleuit le tournesol). — L'eau semble donc posséder jusqu'à un certain point la propriété de *déplacer* les bases faibles et les acides faibles, et de donner ainsi des solutions dans lesquelles le nombre des particules osmotiquement actives éprouve une augmentation d'un genre nouveau.

Pour déterminer le degré d'hydrolyse d'un sel à base faible, *Walker* a mesuré la rapidité avec laquelle la solution étudiée fait la catalyse de l'acétate de méthyle ou l'inversion de la saccharose. L'intelligence du procédé demande l'étude préalable de la quatrième partie de cet ouvrage, mais dès à présent nous pouvons donner les indications suivantes. La vitesse avec laquelle l'acide chlorhydrique fait la décomposition de l'acétate ( $CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3OOH + CH_3OH$ ) se laisse exprimer par une formule renfermant un coefficient  $K$ , lequel est une mesure de l'activité de l'acide. On connaît ce coefficient pour  $HCl$  aqueux à différentes températures et à différentes concentrations, et on sait qu'à température constante il est approximativement proportionnel à la concentration de l'acide. Dès lors, si nous faisons agir sur de l'acétate de méthyle, non pas de l'acide chlorhydrique, mais du chlorhydrate d'aniline, et si nous déterminons la vitesse de la réaction (la valeur momentanée de  $K$ ), nous connaissons par là même la teneur du mélange en  $HCl$  libre, c'est-à-dire le degré d'hydrolyse du chlorhydrate dissous.

D'une manière analogue on peut trouver combien il y a de soude caustique libre dans une solution de carbonate ou de

phénate de soude, en mesurant la vitesse avec laquelle cette solution fait la saponification de l'acétate d'éthyle <sup>(1)</sup>.

L'hydrolyse d'un sel dissous dépend de la température et progresse avec la dilution. Voici quelques exemples :

	DEGRÉ D'HYDROLYSE	TEMPÉRATURE	DILUTION
Chlorhydrate d'aniline	2,6 pour cent	25°	32 litres
» d'orthotoluidine	3,1 »	»	»
» d'urée	76,0 »	»	»
Phénate de potassium	3,1 »	»	10 litres
Cyanure de potassium	1,1 »	»	»
Borax	0,5 »	»	»
Acétate de sodium	0,01 »	»	»

(1) WALKER, Z. 4., 319 (1889). — SHIELDS, Z. 12, 167 (1893). — HANTZSCH, Ber. 32, 3080 (1899).

## QUATRIÈME PARTIE.

---

### Mécanique chimique.

Déjà vers la fin du siècle passé, le chimiste suédois *Bergmann* (1775) émit une théorie sur le mode d'action des forces chimiques. Sa doctrine se laisse résumer en quelques mots : l'affinité chimique propre à une substance se manifeste avec une intensité invariable et la réaction



s'achève toujours aussi loin que possible, du moment que l'affinité du corps A est plus grande pour B que pour C.

Tout autres étaient les idées exposées par *Berthollet* dans son *Essai de statique chimique* <sup>(1)</sup>. D'après lui, l'état d'équilibre résultant d'une réaction dépend avant tout des masses actives, de telle manière que dans un système donné l'action déterminante de chaque substance est proportionnelle au nombre d'équivalents par lequel elle se trouve représentée.

Dans une solution renfermant pour un équivalent de soude un équivalent d'acide sulfurique et un d'acide nitrique, chacun des deux acides prendrait sa part de base et se trouverait saturé

---

(1) C. L. BERTHOLLET : *Recherches sur les lois de l'affinité*, Paris, an IX ; *Essai de statique chimique*, Paris, an XI ; *Annales de chimie*, **36**, 302 ; **37**, 151 et 221 ; **39**, 1 et 113. — *Ostwald's Klassiker*, n° 74.

à moitié. Si l'acide sulfurique était en proportion double, il resterait, après le partage de la base, quatre tiers d'équivalent d'acide sulfurique et deux tiers d'équivalent d'acide nitrique à l'état non saturé.

*Berthollet* prévoit d'ailleurs que le partage normal, tel qu'il serait déterminé par les masses actives, peut être plus ou moins modifié sous l'influence des états de condensation de la matière. Une insolubilité complète ou relative est une circonstance favorable à la formation prédominante d'un corps. C'est ainsi que l'addition d'acide sulfurique à la solution d'un sel de baryum donne lieu à la formation d'une quantité de  $\text{BaSO}_4$  aussi grande que possible. Le partage de la base entre les acides se fait d'abord normalement. Mais le sulfate, en se précipitant, se retire du système, et l'équilibre se trouve rompu. De là une reprise de la réaction avec formation d'une nouvelle quantité du sel insoluble. Et ainsi de suite, jusqu'à précipitation complète de l'acide sulfurique ou de la baryte.

D'une manière analogue, lorsqu'une substance volatile peut prendre naissance l'équilibre ne devient stable qu'après une élimination aussi complète que possible du produit gazeux.

Les idées de *Berthollet* étaient géniales. Elles tendaient à assimiler les effets de l'affinité à ceux de la gravitation, et à faire rentrer dans le domaine de la mécanique les lois régulatrices des actions chimiques (1). Ces idées ont laissé leur trace dans tous nos traités de chimie, du moins en ce qui concerne les cas spéciaux relatifs aux formations de précipités et aux dégagements gazeux. Sous leur forme la plus générale les interprétations de *Berthollet* n'ont pas été trouvées conformes aux faits observés.

---

(1) En appliquant ses théories à la formation même des combinaisons chimiques, *Berthollet* en était arrivé à soutenir que deux éléments peuvent s'unir suivant des proportions quelconques, en constituant une variété infinie de substances. Il croyait connaître, par exemple, toute une série d'oxydes de mercure. — *Proust* l'a contredit sur ce point, et de la polémique (extrêmement courtoise) des deux savants est résultée la confirmation de notre deuxième loi des combinaisons chimiques, celle de la constance des proportions.

En 1867, les chimistes norvégiens *Guldberg et Waage* (1) ont corrigé la théorie en y introduisant un facteur nouveau et en précisant la notion des masses actives. D'après eux la *vitesse* avec laquelle deux substances agissent l'une sur l'autre se trouve exprimée par un produit  $k \cdot p \cdot q$ , dans lequel  $k$  est un « *coefficient d'affinité* », tandis que  $p$  et  $q$  désignent les « *masses actives* » ou *concentrations*.

Occupons-nous d'abord du coefficient  $k$ , et à cet effet demandons-nous quelles conditions doivent être réunies pour que deux substances AA' et BB', élémentaires ou composées, puissent par double échange donner naissance aux corps AB et A'B'. Il faut évidemment :

1° Que les atomes trouvent leurs affinités satisfaites par les nouvelles liaisons contractées.

2° Que les molécules des substances primitives soient douées d'une mobilité suffisante pour que des rencontres entre molécules hétérogènes puissent se produire. Ceci revient à dire que « *corpora non agunt nisi fluida* » et qu'une transposition chimique n'est possible que si l'une au moins des substances réagissantes est liquide, dissoute ou gazeuse (2).

3° Que les conditions de l'expérience, et notamment la *température*, soient favorables au double échange. En effet, les réactions chimiques même les plus vives ne se produisent qu'à partir d'une certaine température. L'hydrogène et l'oxygène ne se combinent avec explosion que si la température est *supérieure à 620°* (3), l'hydrogène et le chlore ne réagissent également que sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. D'une manière générale, il résulte des travaux de *Donny* et

(1) GULDBERG et WAAGE, *Étude sur les affinités chimiques*, Christiania 1867; *Journal für praktische Chemie* [2], 19, 69 (1879). — OSTWALD'S KLASSIKER, 104.

(2) On connaît cependant quelques réactions entre corps solides. D'après *Spring* il suffit d'agiter ensemble du carbonate de baryum et du sulfate de potassium finement pulvérisés (ou aussi du sulfate de baryum et du carbonate de potassium) pour qu'une transposition, d'ailleurs incomplète, se réalise. Sous l'influence d'une forte pression, allant jusqu'à 6000 atmosphères, la réaction se trouve considérablement avivée (*Bull.* 46, 299).

(3) La combinaison lente des deux gaz est déjà démontrable à partir de 300° (V. MEYER et MÜNCH, *Ber.* 26, 2421; V. MEYER et RAUM, *Ber.* 28, 2804).

*Mareska* <sup>(1)</sup> et de *Raoul Pictet* <sup>(2)</sup> que par un froid de  $-90^{\circ}$  les réactions les plus énergiques que nous connaissions se trouvent rendues impossibles : l'acide sulfurique et le chlorure de baryum dans de l'alcool, l'acide chlorhydrique et le nitrate d'argent dans de l'alcool, le sodium et l'acide sulfurique, le sodium et l'alcool, restent indifférents les uns à côté des autres. Vers  $-125^{\circ}$  toute activité chimique paraît absolument suspendue <sup>(3)</sup>. Et la raison d'être de cette inertie n'est pas bien difficile à comprendre. Remarquons en effet que dans les matières mises en présence les atomes A et A' d'une part, B et B' de l'autre, s'attirent à *distance atomique*, et qu'une union si intime ne saurait être aisément défaite par des affinités extérieures, s'exerçant à la distance relativement considérable qui sépare les molécules. Il est donc probable que le *statu quo* se maintiendrait indéfiniment s'il ne fallait tenir compte que du seul jeu des affinités. Mais la théorie cinétique nous apprend que les particules matérielles ne sont pas à l'état de repos, que les molécules sont animées d'un mouvement de translation et que les atomes eux-mêmes vibrent autour de positions d'équilibre ; et dès lors nous prévoyons que la rencontre de deux molécules hétérogènes peut être accompagnée de circonstances favorables à l'établissement de rapports nouveaux. Il suffira pour cela que la prise de contact de ces molécules ait lieu par les atomes prédisposés à s'unir, et cela au moment où la phase oscillatoire de ces atomes les éloigne de leurs conjoints momentanés et les rejette pour ainsi dire vers l'extérieur des molécules. Dans ces conditions, l'attraction extramoléculaire (de B pour A, par exemple) pourra devenir prépondérante et provoquer un double échange. — Or, si la possibilité d'une réaction chimique

(1) DONNY et MARESKA, *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1845.

(2) R. PICTET, *C. R.* **115**, 814 ; *Ber.* **26**, Ref. 1 (1893).

(3) MOISSAN et DEWAR ont trouvé des exceptions à la règle basée sur les travaux de PICTET. A  $-252^{\circ}$  le fluor solide agit avec explosion sur l'hydrogène liquide. A  $-187^{\circ}$  le fluor liquide attaque violemment le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, le sodium, le potassium, la chaux et l'anthracène. Vers la même température le carbone brûle dans le fluor gazeux. (N. B. Les substances employées étaient parfaitement sèches) *C. R.* **136**, 641 et 785 (1903), *Bull.* **29**, 429.

dépend des mouvements atomiques et moléculaires, elle dépend donc aussi de la température dont ces mouvements sont des fonctions.

Ces considérations suffiront pour faire comprendre que le coefficient  $k$  est une constante, qui dépend de la nature des substances réagissantes, de la température, et éventuellement aussi de telle autre condition de la réaction (1).

Quant au terme « masse active », il est synonyme de « concentration », et nous dit le nombre de molécules-grammes par lequel une substance se trouve représentée dans l'unité de volume du système dans lequel elle prend part à une réaction. Comme pour unité de volume on prend généralement le litre, une molécule-gramme par litre est l'unité de concentration.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à interpréter l'influence que les masses actives exercent sur la vitesse. Or, si dans un litre de solution nous mettons une molécule-gramme de chacune des substances AA' et BB', il y aura par seconde un certain nombre de chocs intermoléculaires. Seules les rencontres entre molécules hétérogènes pourront éventuellement donner lieu à une transposition. Si nous doublons la concentration de la substance BB', par la dissolution d'une molécule-gramme supplémentaire, les molécules AA' auront deux fois plus de chances de faire des rencontres opportunes, et la vitesse de la réaction sera  $1 \times 2$  fois plus grande qu'auparavant. Si nous doublons de même la concentration de AA', deux fois plus de molécules AA' feront en une seconde deux fois plus de rencontres favorables au double échange, et la vitesse de la réaction sera  $2 \times 2$  fois plus grande que la vitesse initiale. On voit donc a priori que cette vitesse doit être proportionnelle au produit des masses actives.

Il est bien entendu que la réaction commence avec la vitesse

---

(1) Par les exemples développés au titre II de cette partie du livre, on verra que la constante  $k$  nous dit quel serait, par unité de temps (minute, heure ou jour) et par litre de mélange, le nombre de molécules-grammes pour lequel l'une des substances réagissantes prendrait part aux transpositions, si les masses actives à considérer étaient (et restaient) égales à l'unité. On ne considère la vitesse d'intervention que de l'une des substances, parce qu'elle détermine l'allure de l'ensemble de la réaction.

déterminée par les masses mises en présence. Mais à mesure que la transposition s'opère, ces masses diminuent et le phénomène chimique se ralentit progressivement.

## I. — Les équilibres (statique chimique).

### A. — Les réactions réversibles.

L'action de l'acide acétique sur l'alcool donne naissance à de l'acétate d'éthyle et de l'eau. Inversement l'eau tend à saponifier l'éther formé et à reconstituer les produits initiaux. Aussi l'éthérification et la saponification sont-elles des réactions incomplètes, qui se limitent mutuellement et aboutissent à un état d'*équilibre stationnaire*, déterminé non point par la cessation complète de toute transformation, mais par l'égalité de vitesse des deux transformations inverses.

On connaît de nombreuses réactions de ce genre. Nous les partagerons en deux groupes, suivant la nature des systèmes dans lesquels elles se déroulent.

#### a) RÉACTIONS RÉVERSIBLES, EN SYSTÈMES HOMOGÈNES.

*Premier exemple :*

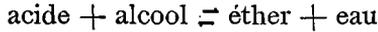
##### L'éthérification d'un alcool par un acide.

Ayons mis en présence  $a$  mol.-grammes <sup>(1)</sup> d'acide acétique,  $b$  d'alcool éthylique,  $a'$  d'éther acétique et  $b'$  d'eau, ce qui nous fait un volume total de  $V$  litres ; et supposons

---

(1) Le terme *molécule-gramme* est d'un emploi très incommode. Il serait avantageusement remplacé par le joli latinisme *une mole*.

qu'après un temps suffisamment long <sup>(1)</sup> la réaction réversible



soit arrivée à son état d'équilibre stationnaire.

Par un simple titrage acidimétrique nous pouvons reconnaître que le mélange ne renferme plus alors que  $(a - x)$  mol.-gr. d'acide libre, c'est-à-dire que  $x$  mol.-gr. d'acide ont agi sur une quantité équivalente d'alcool pour donner de l'éther et de l'eau. Les quatre substances se font donc équilibre par

$$(a - x), \quad (b - x), \quad (a' + x), \quad (b' + x) \text{ mol.-gr.}$$

Leurs concentrations sont par conséquent :

$$\frac{a - x}{V}, \quad \frac{b - x}{V}, \quad \frac{a' + x}{V}, \quad \frac{b' + x}{V};$$

et pour exprimer, avec *Guldberg* et *Waage*, l'égalité de vitesse des deux transformations antagonistes, nous devons écrire :

$$k \frac{(a - x)}{V} \cdot \frac{(b - x)}{V} = k' \frac{(a' + x)}{V} \cdot \frac{(b' + x)}{V}$$

ou plus simplement

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{(a' + x)(b' + x)}{(a - x)(b - x)}$$

Pourvu que l'on opère toujours à la même température, le rapport  $\frac{k}{k'}$  garde une valeur constante. Or cette valeur se laisse déduire une fois pour toutes d'une première expérience faite à

(1) Quelques heures de 100°, de nombreux jours à la température ordinaire.

l'aide d'une molécule-gramme d'acide et d'une molécule-gramme d'alcool : on a dans ces conditions

$$a = b = 1$$

et

$$a' = b' = 0,$$

et par conséquent

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Et comme à l'équilibre le titrage acidimétrique annonce l'éthérisation de 0,666 mol.-gr. d'acide, on trouve

$$\frac{k}{k'} = \left(\frac{0,666}{0,333}\right)^2 = 4.$$

Grâce à la constance de ce rapport, l'équation générale

$$\frac{k}{k'} = \frac{(a' + x)(b' + x)}{(a - x)(b - x)}$$

ne renferme plus qu'une seule inconnue, et nous permet de calculer la valeur que *doit* prendre  $x$  si nous mettons en présence des quantités  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  et  $b'$  d'acide, d'alcool, d'éther et d'eau. Et, si la théorie est exacte, la valeur prévue pour  $x$  doit se trouver confirmée par la détermination expérimentale (faite par titrage acidimétrique).

*Berthelot et Péan de Saint-Gilles* ont multiplié les essais, et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Substances employées				Valeur de $x$	
Acide	Alcool	Éther	Eau	Prévue	Observée
( $a$ )	( $b$ )	( $a'$ )	( $b'$ )		
1	1	»	»		0,666
1	2	»	»	0,845	0,828
2	1	»	»	0,845	0,858
1	1	»	3	0,409	0,407
1	2	»	98	0,073	0,073
1	1	1,6	»	0,492	0,521

L'expérience n'est pas *absolument* d'accord avec la théorie, mais la concordance est suffisante (1).

*Remarque très importante.* — Lorsque les molécules réagissantes apparaissent également nombreuses de part et d'autre du signe = de l'équation chimique, les facteurs  $\frac{1}{V}$  sont également nombreux de part et d'autre du signe = de l'équation d'équilibre et se laissent par conséquent éliminer. Dans le cas actuel nous aurions donc pu établir le raisonnement sur le nombre des molécules d'acide, d'alcool, etc., mises en présence, au lieu d'appliquer strictement la définition des masses actives ou concentrations. Pareille simplification se représente très fréquemment dans l'étude des équilibres.

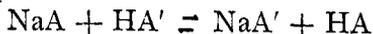
*Deuxième exemple :*

Action d'un acide sur une solution étendue d'un sel.

On peut se demander ce qui arrive lorsqu'à une solution étendue d'un sel *alcalin*, on ajoute une solution étendue d'un acide. Pour autant qu'il ne se produise aucun précipité ni aucun dégagement gazeux, le problème est insoluble par les procédés de la chimie analytique, et réclame impérieusement l'intervention des méthodes physico-chimiques.

Nous mettant au point de vue de la théorie de *Guldberg* et *Waage*, et raisonnant par *équivalents-grammes* (afin que les équations soient applicables à tous les acides, de basicité quelconque), nous pouvons émettre les considérations suivantes :

L'équation chimique



exprime la transformation réversible de deux systèmes dont

(1) BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, *Ann. chim. phys.* [3] **65**, 385 (1862); **66**, 5; **68**, 234 (1863).

chacun comprend un sel alcalin et un acide libre. Or, si nous mêlons quatre solutions étendues renfermant respectivement :

$s$ équiv.-gr du sel NaA	$a$ équiv.-gr. de l'acide HA'	$s'$ équiv.-gr. du sel NaA'	$a'$ équiv.-gr. de l'acide HA
-----------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

il se fait une permutation *très rapide* par laquelle  $x$  équiv.-grammes de l'acide HA' entrent en réaction. A l'équilibre le mélange renferme donc

$$s - x \quad a - x \quad s' + x \quad a' + x \text{ éq.-gr. ;}$$

et les concentrations correspondantes sont

$$\frac{s - x}{V} \quad \frac{a - x}{V} \quad \frac{s' + x}{V} \quad \frac{a' + x}{V}$$

si  $V$  exprime le volume total du mélange.

De là l'équation d'équilibre :

$$\frac{k}{k'} = \frac{(s' + x)(a' + x)}{(s - x)(a - x)}$$

Dès lors, si nous possédons quelque moyen expérimental de reconnaître la valeur de  $x$ , nous pouvons, en une première opération, faite dans les conditions les plus simples, déterminer une fois pour toutes la valeur du rapport

$$\frac{k}{k'} = K.$$

Si nous prenons notamment

$$s = a = 1$$

et

$$s' = a' = 0,$$

nous trouvons

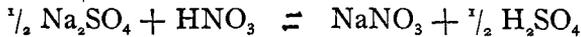
$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Faisant ensuite varier les quantités  $s$ ,  $a$ ,  $s'$  et  $a'$  initialement mises en présence, nous pouvons de par l'équation générale, développée ci-dessus, prévoir la nouvelle valeur que doit atteindre  $x$ , et contrôler la prévision théorique par le résultat expérimental.

Parmi les méthodes physico-chimiques utilisables je ne citerai que les plus importantes.

1° *La méthode thermochimique de F. Thomsen* (1).

Pour préciser les faits nous supposerons que nous mêlions deux solutions étendues dont l'une renferme un équivalent-gramme de sulfate de sodium (sel  $s$ ) et l'autre un équivalent-gramme d'acide nitrique (acide  $a$ ). La réaction réversible



aboutit à un équilibre stationnaire après l'entrée en jeu de  $x$  éq.-gr. d'acide nitrique. Nous aurons alors en présence

$$1-x \quad | \quad 1-x \quad | \quad x \quad | \quad \text{et } x \text{ éq. gr.}$$

Et comme les facteurs  $\frac{1}{V}$  s'éliminent, nous trouvons que

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Or la réaction s'accompagne d'une absorption de chaleur que nous pouvons analyser d'après les données de nos tableaux

(1) *Thermochemische Untersuchungen*, I, 97. *Ueber Berthollet's Affinitätslehre*, *Pogg. Ann.* **138**, 65 (1869); **140**, 505.

thermochimiques. Si nous consultons en effet le tableau de la page 201 nous voyons que la neutralisation de la soude par l'acide nitrique dégage 13,7 Cal., tandis que par l'acide sulfurique elle dégage 15,85 Cal. D'où une différence, en défaveur de l'acide nitrique, de 2,15 Cal (*Thomsen* trouve 2,072 Cal.).

Le déplacement de  $x$  équ.-gr. d'acide sulfurique par de l'acide nitrique correspond donc à un effet thermique de  $x$  fois — 2,072 Cal.

Mais il faut tenir compte aussi de l'action que certains acides exercent sur leurs sels neutres. Pour l'acide nitrique et le nitrate de sodium cette action ne donne lieu qu'à un effet thermique absolument négligeable. Mais l'acide sulfurique et le sulfate de soude réagissent avec une absorption de chaleur assez forte : d'après *Thomsen*.

$$\left[ \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq}, n \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq} \right] = - \frac{n}{n + 0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Or, dans le cas actuel,  $x$  équ. d'acide sulfurique formé trouve l'occasion d'agir sur  $(1 - x)$  équ. de sulfate rémanent. L'effet thermique correspondant se laisse exprimer thermochimiquement de cette manière :

$$\left[ (1 - x) \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq}, x \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq} \right]$$

ou

$$(1 - x) \left[ \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq}, \frac{x}{1 - x} \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \text{ aq} \right],$$

et, d'après la formule de *Thomsen*, il vaut :

$$- (1 - x) \frac{\frac{x}{1 - x}}{\frac{x}{1 - x} + 0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Comme pour la réaction étudiée l'expérience calorimétrique annonce une absorption de 1,752 Cal., nous pouvons écrire

$$-x \cdot 2,072 - (1 - x) \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{x}{1-x} + 0,8} 1,65 = -1,752 \text{ Cal.}$$

La solution de cette équation donne pour  $x$  la valeur 0,665, d'où nous déduisons

$$\frac{k}{k'} = 4.$$

Si, après avoir ainsi déterminé la valeur du rapport constant, nous mélangeons les produits initiaux dans d'autres proportions, nous pouvons prévoir la valeur de  $x$  d'après l'équation

$$4 = \frac{(s' + x)(a' + x)}{(s - x)(a - x)};$$

et connaissant dès lors le mode de partage de la base entre les deux acides, nous pouvons calculer l'effet thermique de la réaction, et contrôler la théorie par l'expérience. *Thomsen* a trouvé :

Equivalents mélangés				Effet thermique	
$s$	$a$	$s'$	$a'$	calculé	observé
sulfate	acide nitrique	nitrate	acide sulfurique		
1	1/2	»	»	- 1,331 Cal.	- 1,292 Cal.
1	1	»	»		- 1,752 »
1	2	»	»	- 1,974 »	- 2,026 »
1	2	»	1	- 0,982 »	- 0,978 »
»	»	1	1	+ 0,298 »	+ 0,288 »
»	»	1	2	+ 0,348 »	+ 0,379 »

La conclusion n'est pas douteuse. Dans ce cas encore la théorie de *Guldberg* et *Waage* paraît être d'accord avec les faits.

Si nous revenons au cas le plus simple, pour lequel nous avons

$$s = a = 1$$

et

$$s' = a' = 0,$$

et si nous nous rappelons que

$$x = 0,665,$$

nous voyons que lorsqu'un équivalent d'acide nitrique et un équivalent d'acide sulfurique trouvent à se partager un équivalent de soude, le premier s'approprie les deux tiers de la base et n'en laisse qu'un tiers à la disposition de son compétiteur. L'acide nitrique paraît donc deux fois plus fort que l'acide sulfurique, et l'*avidité relative* des deux acides se laisse exprimer par les chiffres 1 et 1/2.

*Thomsen* a étudié de la même manière toute une série d'acides, et leur a trouvé (par comparaison avec l'acide nitrique) les *avidités* qui se trouvent renseignées au tableau suivant :

ACIDES	Avidités relatives pour la soude	Chaleurs de neutralisation par la soude (1 équivalent)
HNO <sub>3</sub> . . . . .	1	13,68 Cal.
HCl . . . . .	1	13,74
HBr . . . . .	0,89	13,75
HI . . . . .	0,79	13,68
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,49	15,69
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> . . . . .	0,45	15,19
PH <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,25	14,80
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,24	14,14
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H . . . . .	0,09	14,28
HF <sub>l</sub> . . . . .	0,05	16,27
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> acide tartrique. . . . .	0,05	12,65
<sup>1</sup> / <sub>3</sub> acide citrique . . . . .	0,05	13,00
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	0,03	13,40
HCy . . . . .	0,00	2,77

Comme on le voit, les avidités ne sont guère en rapport avec les chaleurs de neutralisation. Aussi ces dernières ne sauraient-elles être considérées comme représentant une mesure de l'affinité des acides pour la base.

En ce qui concerne les bases formées par les métaux bivalents (Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu), *Thomsen* a trouvé que l'avidité de l'acide sulfurique à leur égard varie de 0,7 à 0,81, celle de l'acide nitrique étant toujours prise pour terme de comparaison. Des irrégularités du même genre existent probablement pour d'autres acides polybasiques.

### 2° La méthode picnométrique de *W. Ostwald* (1).

*W. Ostwald* dissout un équivalent-gramme d'une base ou d'un acide dans une quantité d'eau telle que le poids total de la solution soit de 1 kilogramme. Au moyen du picnomètre, il prend alors la densité de la solution, et du chiffre trouvé il déduit le volume (à la température de 20°).

Neutralisant (par le mélange de deux solutions) un équivalent d'une base par un équivalent d'un acide, *Ostwald* obtient une solution saline pesant 2 kilogrammes. Une nouvelle opération au picnomètre lui indique le volume de cette solution. Or, ce volume n'est pas égal à la somme des volumes des constituants, mais accuse une dilatation ou une contraction d'un certain nombre de centimètres cubes.

La différence entre les changements de volume accompagnant la neutralisation d'un même acide par deux bases différentes est sensiblement constante, quel que soit l'acide employé. La dilatation produite par la neutralisation au moyen de KOH surpasse en moyenne de 0<sup>cc</sup>, 21 celle qui est produite par NaOH, et de 25<sup>cc</sup>, 97 celle qui est produite par l'ammoniaque (laquelle donne lieu à un effet négatif, c'est-à-dire à une contraction).

---

(1) OSTWALD, *Pogg. Ann., Ergänzt.* bnd. 8, 154 (1876); plusieurs publications dans le *Journal für prakt. Chem.* depuis 1877.

Les faits sont consignés dans le tableau suivant.

ACIDES	Dilatation en centimètres cubes produite par la neutralisation au moyen de		
	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub> . . . . .	20,05	19,77	— 6,44
HCl . . . . .	19,52	19,24	— 6,57
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	17,36	17,07	— 8,66
CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	12,95	12,70	— 12,97
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H . . . . .	10,85	10,63	— 15,09
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	9,52	9,29	— 16,26
Acide butyrique . . . . .	6,96	6,84	— 18,63
Acide isobutyrique . . . . .	6,30	6,17	— 19,27
Différence moyenne	0,21	25,76	

Le tableau suivant indique de combien la dilatation qui accompagne la neutralisation de différents acides *surpasse* la valeur trouvée pour l'acide isobutyrique (la dilatation minima constatée). On voit que ces différences sont quasi indépendantes de la nature de la base employée.

ACIDE	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>	Moyenne
HNO <sub>3</sub> . . . . .	13,75	13,60	12,83	13,39
HCl . . . . .	13,22	13,07	12,70	13,00
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	11,06	10,89	10,60	10,85
CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	6,65	6,53	6,30	6,49
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H . . . . .	4,55	4,45	4,18	4,39
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	3,22	3,11	3,01	3,11
Acide butyrique . . . . .	0,68	0,67	0,64	0,66

A l'aide des différences moyennes constatées, nous pouvons calculer théoriquement le changement de volume qui doit correspondre à la neutralisation de telle base par tel acide. Nous savons, en effet, que pour l'isobutyrate d'ammonium la dilatation se laisse exprimer par — 19,27. Désignant par  $a$  et  $b$

les influences respectives de l'acide et de la base, nous pouvons écrire

$$a + b = -19,27.$$

Si au lieu d'acide isobutyrique nous prenons un autre acide, nous aurons à tenir compte des valeurs suivantes :  $a + 0,66$  pour l'acide butyrique,  $a + 3,11$  pour l'acide acétique, et ainsi de suite, jusqu'à  $a + 13,39$  pour l'acide nitrique.

Si au lieu d'ammoniaque nous prenons une autre base, nous aurons les dilatations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pour KOH} : b + 25,97 &= -a - 19,27 + 25,97 = -a + 6,70. \\ \text{pour NaOH} : b + 25,76 &= -a - 19,27 + 25,76 = -a + 6,49. \end{aligned}$$

Voulant alors calculer, par exemple, le changement de volume à observer lors de la neutralisation de l'acide chloracétique par la soude, nous trouvons :

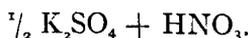
$$\underbrace{(a + 4,39)}_{\text{pour l'acide}} + \underbrace{(-a + 6,49)}_{\text{pour la base}} = 10,88.$$

Le facteur  $a$ , dont la valeur nous est inconnue, se trouve donc éliminé ; et nous voyons clairement que *le changement de volume qui accompagne la neutralisation se compose additivement de deux parties, dont l'une dépend uniquement de la nature de l'acide et l'autre uniquement de la nature de la base.* Cet énoncé rappelle la loi de thermoneutralité, ainsi que les rapports de conductivité électrique des solutions.

Supposons maintenant que par le mélange de trois de nos solutions (préparées comme il est dit plus haut) nous mettions en présence un équivalent d'HCl, un équivalent de KOH et un de NH<sub>3</sub>. Le changement de volume sera tout autre suivant que c'est la potasse ou l'ammoniaque qui s'empare de l'acide. De la dilatation observée on pourra donc déduire la répartition de l'acide entre les deux bases.

Après avoir exposé le principe sur lequel repose notre nouveau moyen d'investigation, nous pouvons revenir à la

réaction que nous avons déjà étudiée au point de vue thermo-chimique, et mêler.



Un équivalent-gramme de sulfate de potassium forme une solution d'un poids total de 2 kilogrammes. Un équivalent-gramme d'acide nitrique correspond à 1 kilogramme de solution.

Si la réaction



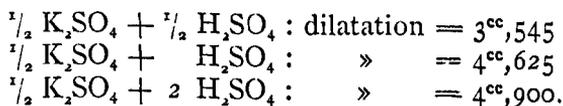
s'achevait complètement, elle serait accompagnée d'une dilatation de  $8^{\text{cc}}, 17$ . En effet, le picnomètre indique

pour la solution de $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	un volume de	1931 <sup>cc</sup> ,75
»	»	$\text{HNO}_3$ » 966 <sup>cc</sup> ,60
»	»	$\text{KNO}_3$ » 1938 <sup>cc</sup> ,11
»	»	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ » 968 <sup>cc</sup> ,41

Or, la somme des deux premiers volumes est inférieure de  $8^{\text{cc}}, 17$  à la somme des deux derniers.

Mais il faut tenir compte de certaines *actions secondaires*.

Il n'y en a point entre les deux sels ni entre les deux acides. Elles sont négligeables pour nitrate + acide nitrique. Mais l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate est considérable. D'après *Ostwald* :



Avec l'ensemble de ces données il est possible de calculer quel changement de volume devra accompagner l'établissement d'un état d'équilibre déterminé. Supposons, en effet, que dans la réaction étudiée une quantité  $x$  de l'acide nitrique

décompose une quantité correspondante de sulfate, avec mise en liberté d'acide sulfurique. Nous aurons alors en solution :  $(1 - x)$  équivalent de sulfate et d'acide nitrique et  $x$  équivalent de nitrate et d'acide sulfurique.

Le changement de volume se composera de  $x$  fois la dilatation qui correspondrait à l'achèvement total du double échange, et en outre de l'effet produit par l'action de l'acide sulfurique libre sur le sulfate rémanent. Il sera égal à

$$x \times 8,17 + (l'action de x d'acide sulfurique sur (1 - x) de sulfate).$$

Admettant que, conformément aux conclusions de l'étude thermochimique, la réaction s'achève aux deux tiers, la dilatation à constater sera de

$$\frac{2}{3} \times 8,17 + \frac{1}{3} \times 4,625 = 7 \text{ centimètres cubes.}$$

Le résultat calculé a été confirmé par l'expérience, de sorte que nos deux moyens d'investigation, la thermochimie et la volumétrie, indiquent la même répartition de la base entre les deux acides.

Par sa méthode volumétrique, Ostwald a déterminé l'avidité relative de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique par rapport à différentes bases.

BASES	Rapport des avidités		
	$\frac{\text{HNO}_3}{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4}$	$\frac{\text{HCl}}{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4}$	$\frac{\text{HCl}}{\text{HNO}_3}$
KOH . . . . .	2,00	1,94	0,97
NaOH . . . . .	2,00	1,92	0,96
NH <sub>3</sub> . . . . .	1,88	1,81	0,96
$\frac{1}{2}$ MgO . . . . .	1,76	1,74	0,99
$\frac{1}{2}$ ZnO . . . . .	1,61	1,53	0,95
$\frac{1}{2}$ CuO . . . . .	1,44	1,40	0,97

Le rapport d'avidité  $\frac{\text{HCl}}{\text{HNO}_3}$  est constant quelle que soit la base.

L'acide sulfurique se conduit d'une manière un peu irrégulière. Son avidité augmente dès qu'il s'agit de Mg, Zn, Cu et autres métaux bivalents. Voici encore quelques acides auxquels *Ostwald* a appliqué sa méthode :

	Avidité.		Avidité.
HNO <sub>3</sub> . . . . .	1,00	CH <sub>2</sub> OHCO <sub>2</sub> H. . . . .	0,05
HCl. . . . .	0,98	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	0,0123
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H. . . . .	0,80	Acide butyrique . . . . .	0,0098
CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H . . . . .	0,33	Acide isobutyrique . . . . .	0,0092
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H . . . . .	0,07		

*Remarque.* — Le pouvoir réfringent des solutions, ainsi que leur pouvoir rotatoire, peuvent servir à des recherches du même genre. — Par l'étude de cette dernière propriété, *Jellet* a pu déterminer la répartition de l'acide chlorhydrique entre deux alcaloïdes, en solution alcoolique <sup>(1)</sup>. Les alcaloïdes employés étaient la quinine, la codéine et la brucine.

### *Troisième exemple :*

#### La décomposition du gaz iodhydrique par la chaleur.

L'acide iodhydrique a, comme on sait, une tendance à se dédoubler en iode et hydrogène. La décomposition est très lente dans les conditions ordinaires, mais s'avive à mesure que la température s'élève ; et vers 440° (au bain de soufre bouillant) elle est suffisamment rapide pour qu'un équilibre stationnaire s'établisse en quelques heures. Si alors on absorbe dans de l'eau l'acide rémanent et l'iode formé, on peut isoler l'hydrogène <sup>(2)</sup> et comparer le volume de ce gaz au volume total du mélange. Or, il résulte des travaux de *Lemoine* que sous des pressions variables (allant de 0,2 à 4,5 atm.), mais à

<sup>(1)</sup> JELLET, *Trans. Irish Acad.* 25, 371 (1875).

<sup>(2)</sup> La reconstitution de l'HI est suffisamment lente pour que cette opération soit possible.

la température constante de 440°, l'hydrogène mis en liberté forme toujours une proportion constante (25 centièmes) de la totalité de l'hydrogène présent (1).

Ce résultat était d'ailleurs à prévoir. Supposons, en effet, que nous disposions de deux mol.-gr. d'acide iodhydrique, et que nous les portions à une température donnée. Elles réagiront conformément à l'équation réversible



et, à l'équilibre, nous aurons en présence :

$$(1-x) + (1-x) + x + x \text{ mol.-gr.}$$

Si nous exprimons par V le volume total du mélange, les concentrations respectives seront

$$\frac{1-x}{V}, \quad \frac{1-x}{V}, \quad \frac{x}{V} \text{ et } \frac{x}{V}.$$

D'où l'équation d'équilibre

$$k \left( \frac{1-x}{V} \right)^2 = k' \left( \frac{x}{V} \right)^2,$$

ou, plus simplement :

$$K = \sqrt{\frac{k}{k'}} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}}.$$

Tenant compte de ce que les pressions partielles des différents gaz sont proportionnelles à leurs concentrations, nous obtenons :

$$K = \frac{p'}{p}$$

(1) LEMOINE, *Ann. chim. phys.* [5], **12**, 145 (1877). Comparer HAUTEFEUILLE, *C. R.*, **64**, 618 (1867).

si nous désignons par  $p'$  la pression partielle de l'hydrogène (ou de l'iode), et par  $p$  la (demi) pression partielle de l'acide iodhydrique rémanent. Nous trouvons ainsi qu'il doit y avoir un rapport constant entre la pression partielle de l'hydrogène et celle du gaz iodhydrique, conclusion qui n'est qu'une paraphrase des résultats constatés par *Lemoine*.

Remarquons aussi que, si nous l'avions voulu, nous aurions pu éliminer les facteurs  $\frac{1}{V}$  de l'équation d'équilibre, et que par conséquent le volume du mélange (c'est-à-dire la pression régnante) est sans influence sur l'équilibre final.

Mais au lieu de partir d'acide iodhydrique pur nous aurions pu dès l'abord ajouter à ce gaz une certaine proportion de l'un ou de l'autre de ses produits de dédoublement. Une addition de  $a$  mol.-gr. d'hydrogène, par exemple, modifierait les prévisions théoriques de la manière suivante. Nous aurions en présence :

	acide iodhydrique,	hydrogène,	iode,	
initialement :	$1 + 1$	$a$	$0$	mol.-gr.
à l'équilibre :	$(1 - x) + (1 - x)$	$(a + x)$	$x$	»

D'où l'équation :

$$\frac{k}{k'} = \frac{x(a+x)}{(1-x)^2},$$

ou, en introduisant les pressions partielles :

$$\frac{k}{k'} = \frac{p'p''}{p^2} :$$

rapport constant entre les produits des pressions partielles de l'hydrogène et de l'iode et le carré de la demi-pression de l'acide rémanent. Ajoutons, pour finir, que cette déduction théorique est d'accord avec les résultats expérimentaux de *Bodenstein* <sup>(1)</sup>.

(1) BODENSTEIN, *Z.*, **22**, 1 (1897).

*Remarques :*

L'étude de l'acide iodhydrique est très instructive. Elle nous montre :

1° Que pour un milieu gazeux la concentration des substances réagissantes se laisse avantageusement remplacer par leur pression partielle ;

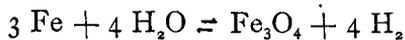
2° Que lorsqu'une substance intervient dans la réaction par deux molécules, l'influence de chacune de ces molécules doit être considérée isolément. La substance en question figure alors dans l'équation d'équilibre par un concentration (ou pression) portée au carré.

b) RÉACTIONS RÉVERSIBLES, EN SYSTÈMES  
NON HOMOGENES.

*Premier exemple :*

Action de la vapeur d'eau sur le fer métallique.

Dans un tube on met, en une nacelle, une quantité quelconque de fer métallique finement divisé. L'une des extrémités du tube peut être mise en communication avec une petite cornue dans laquelle se trouve de l'eau de température connue (0°, 10°, etc.). L'autre extrémité porte un ajutage par lequel elle peut être reliée à un manomètre et à une pompe pneumatique. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on coupe la communication avec la pompe et on laisse tout l'espace intérieur se saturer de vapeur d'eau. Le tube est ensuite porté à la température choisie pour l'expérience. Après un temps suffisamment long la réaction



aboutit à un équilibre stationnaire, qui se laisse reconnaître à la fixité de la pression marquée par le manomètre.

Dans tous les cas on trouve qu'à l'équilibre il y a un rapport constant entre la concentration (ou pression partielle) de l'hydrogène et celle de la vapeur d'eau (1). Ce rapport est réglé par la température, et vers 440° il est voisin de 5,7 (*H. Sainte-Claire Deville*) (2).

Pour comprendre ce résultat nous devons admettre :

1° Que les substances fixes, le fer et l'oxyde, agissent par des masses constantes  $\pi$  et  $\pi'$  ;

2° Que les substances de concentration variable,  $H_2O$  et  $H_2$ , sont représentées dans l'équation chimique par des nombres égaux de molécules, et interviennent par conséquent dans l'équation d'équilibre par des concentrations portées à la même puissance.

L'équation simplifiée prend alors la forme

$$k\pi p^n = k'\pi' p'^n$$

ou

$$K = \sqrt[n]{\frac{k\pi}{k'\pi'}} = \frac{p'}{p} = \text{une constante (pour une température donnée).}$$

*Remarque.* — Le principe d'après lequel les corps fixes ou insolubles doivent figurer dans l'équation d'équilibre par des masses actives (ou concentrations) constantes peut être provisoirement accepté comme une donnée purement empirique. La justification de ce principe sera présentée ultérieurement.

#### *Deuxième exemple :*

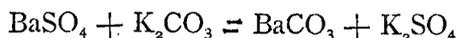
Attaque du sulfate de baryum par une solution de carbonate de potassium, ou du carbonate de baryum par une solution de sulfate de potassium.

Si nous mettons en présence du sulfate de baryum,  $a$  mol.-gr. de carbonate de potassium, du carbonate de

(1) La tension de la vapeur d'eau est connue. Celle de l'hydrogène est à déduire de l'indication manométrique.

(2) STE-CLAIRE DEVILLE, *C. R.*, mars-juillet (1870); *Ann.*, 157, 76 (1870).

baryum et  $a'$  mol.-gr. de sulfate de potassium, la réaction réversible



aboutit, après un temps plus ou moins long, à un équilibre dont on peut reconnaître la nature par le dosage de  $\text{BaCO}_3$  dans le mélange des sels insolubles.

Conformément à l'équation.

$$k\pi \frac{a-x}{V} = k'\pi' \frac{a'+x}{V},$$

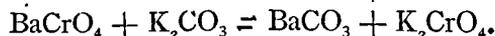
d'où l'on tire

$$K = \frac{k\pi}{k'\pi'} = \frac{a'+x}{a-x},$$

on observe qu'il y a un rapport constant entre les concentrations finales des sels solubles. Les sels insolubles interviennent par des masses actives constantes (*Guldberg et Waage*).

A la température d'ébullition et pour une dilution assez forte (une mol. gr. des sels solubles dans 500 molécules d'eau) le rapport  $\frac{a'+x}{a-x}$  vaut approximativement  $\frac{1}{4}$ . Il est d'ailleurs fortement influencé par la température, et même par le degré de dilution des matières dissoutes et la consistance des sels insolubles (1).

*F. Morris* a étudié quelques réactions du même genre, notamment



Il est arrivé en somme à des constatations analogues aux précédentes (2).

(1)  $\text{BaSO}_4$ , pouvant être cristallisé, précipité à chaud ou à froid, desséché ou préparé fraîchement.

(2) MORRIS, *Ann.* **213**, 253 (1882).

## B. — Les dissociations.

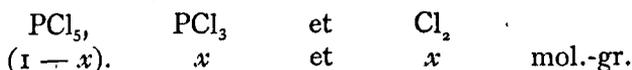
Pour les réactions réversibles (titre A) l'influence du *volume* s'élimine le plus souvent, parce que les facteurs  $\frac{1}{V}$  apparaissent en nombre égal de part et d'autre du signe  $\rightleftharpoons$  de l'équation d'équilibre. Il n'en est pas de même pour les phénomènes de dissociation, ainsi qu'on le verra par les exemples suivants.

## a) SYSTÈMES DISSOCIÉS HOMOGENÈS.

*Premier exemple :*

La dissociation de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , etc. (').  
(Dissociation binaire, milieu gazeux.)

Soit une molécule-gramme de  $\text{PCl}_5$ , occupant à une température T (suffisante pour volatiliser la substance) un volume V sous une pression P. Si une fraction  $x$  du perchlorure se trouve décomposée, il y a en présence :



D'où les concentrations :

$$\frac{1-x}{V}, \quad \frac{x}{V} \quad \text{et} \quad \frac{x}{V},$$

(1) Dissociation de  $\text{PCl}_5$  : WANKLYN et ROBINSON, *Ann.*, **127**, 110; CAHOUS, *Ann.*, **141**, 42; WURTZ, *C. R.*, **76**, 60.

$\text{NH}_4\text{Cl}$  : BINEAU, *Ann. chim. phys.*, **68**, 416; DEVILLE et TROOST, *C. R.*, **49**, 223; **56**, 891; NEUBERG, *Ber.* **24**, 2543.

$\text{N}_2\text{O}_4$  : E. et L. NATANSON, *Wied. Ann.*, **24**, 454; **27**, 606; DEVILLE et TROOST, *C. R.*, **64**, 237; NAUMANN, *Ann. Suppl.*, **6**, 203.

et l'équation d'équilibre :

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

On remarquera que l'équilibre est influencé par le volume  $V$ , et par conséquent par la pression, qui est une des déterminantes du volume. Lorsque la pression augmente  $V$  diminue, et l'expression  $\frac{x^2}{(1-x)V}$  ne peut garder une valeur constante (déterminée par la température  $T$ ) que si le degré de dissociation  $x$  prend une valeur plus petite. Inversement, une diminution de la pression extérieure correspond à un progrès de la dissociation.

Comme il y a proportionnalité entre les concentrations et les pressions partielles, nous pouvons formuler l'équation d'équilibre de la manière suivante :

$$K' = \frac{p_1 p_2}{p} = \text{une constante } (^1).$$

*Remarques :*

1° Dans ce cas, et dans d'autres semblables, le degré de dissociation  $x$  se laisse déduire de la densité de vapeur du mélange. En effet, s'il n'y avait pas de dissociation une mol.-gr. de substance représenterait  $N$  particules gazeuses, et la densité de vapeur  $\Delta$  serait normale. Grâce à la dissociation, il y a en réalité  $2xN + (1-x)N$  particules, et la densité  $\delta$  est trop petite. Or, il est évident que

$$\frac{\Delta}{\delta} = \frac{2xN + (1-x)N}{N} = x + 1$$

---

(1)  $p$  est la pression partielle du perchlore,  $p_1$  celle du trichlore et  $p_2$  celle du chlore libre.

et

$$x = \frac{\Delta - \delta}{\delta}.$$

La pression totale du système est  $P$  et se compose des pressions partielles  $p$ ,  $p_1$  et  $p_2$ . A moins que l'on n'ait ajouté dès l'abord l'un ou l'autre des produits de dissociation, les pressions  $p_1$  et  $p_2$  sont égales, et par conséquent

$$P = p + 2p_1.$$

Comme d'autre part

$$p : p_1 = (1 - x) : x,$$

nous obtenons, par la combinaison de ces deux dernières équations :

$$p = P \frac{1 - x}{1 + x} \quad \text{et} \quad p_1 = P \frac{x}{1 + x}.$$

Si, en outre, nous exprimons  $x$  en fonction de  $\Delta$  et  $\delta$ , il vient :

$$p = P \frac{2\delta - \Delta}{\Delta} \quad \text{et} \quad p_1 = P \frac{\Delta - \delta}{\Delta}.$$

Reprenant maintenant l'équation d'équilibre, et y remplaçant  $p$  et  $p_1$  par leur valeur en fonction de  $P$ ,  $\Delta$  et  $\delta$ , nous obtenons :

$$K = \frac{p_1^2}{p} = P \frac{(\Delta - \delta)^2}{\Delta (2\delta - \Delta)}.$$

2° Si on volatilise le perchlorure en présence de l'un de ses produits de dissociation, les pressions  $p_1$  et  $p_2$  cessent d'être

égales. A l'état d'équilibre, déterminé par une température  $T$ , il y a alors moins de perchlorure dissocié que dans le cas ordinaire, car la présence d'un excès de l'un des produits de dissociation augmente évidemment le produit  $p_1 p_2$  et favorise ainsi la reconstitution de molécules  $\text{PCl}_5$ . Nous comprenons ainsi que *Cahours* ait pu trouver au perchlorure une densité sensiblement normale en volatilissant ce corps, à une température aussi basse que possible, dans une atmosphère de trichlorure ( $\text{PCl}_3$ ).

3° L'addition d'un gaz étranger (air, azote, etc.) ne modifie en rien le phénomène de la dissociation, pourvu que l'introduction de ce gaz ne soit pas accompagnée d'une augmentation du volume  $V$ . S'il y avait augmentation, si on diluait le mélange dissocié par l'addition d'un gaz étranger (tout en laissant la pression constante), le dédoublement du perchlorure progresserait, ainsi que cela ressort de l'équation

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

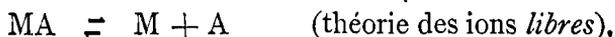
Le deuxième membre de cette équation ne peut garder une valeur constante (à une température  $T$ ) que si à une augmentation de  $V$  correspond un accroissement de  $x$ . Et cette remarque nous montre pourquoi les substances plus ou moins dédoublables par la chaleur accusent fréquemment une densité de vapeur moindre d'après le procédé de *V. Meyer* que d'après le procédé de *Dumas*.

#### *Deuxième exemple :*

##### La dissociation des électrolytes en solution aqueuse.

Nous nous contenterons, provisoirement, de dire un mot des électrolytes binaires, les seuls d'ailleurs dont on connaisse suffisamment bien l'équation d'équilibre.

Supposons que dans  $V$  litres de solution se trouve une mol.-gr. d'un pareil électrolyte. La réaction réversible



ou



aboutit à la dissociation d'une fraction  $x$  de la mol-gr. en question, de sorte que l'équation d'équilibre devient :

$$k\pi \frac{1-x}{V} = k' \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}.$$

L'eau, qui est généralement en quantité très prépondérante, agit par une *masse constante*  $\pi$ .

Nous aurons donc  $\frac{k\pi}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)V}$  — une constante, pour une température donnée. Cette formule est absolument analogue à celle qui nous exprime la constante de dissociation du perchlorure de phosphore, du chlorure d'ammonium, etc.

Le lecteur connaît déjà les méthodes d'après lesquelles on peut reconnaître la valeur de  $x$ , notamment les méthodes osmotiques et la détermination de la conductivité équivalente de la substance dissoute  $\left(x = \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$ . Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur ce sujet très important.

#### b) DISSOCIATION EN MILIEU NON HOMOGÈNE.

*Premier exemple :*

La décomposition du carbonate de calcium.

Cette décomposition commence vers 450° C. et met en présence deux corps solides et un gaz :



Au point de vue de la théorie de *Guldberg* et *Waage* nous trouvons ici deux concentrations constantes ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$ ) et une concentration variable. L'équation d'équilibre est donc

$$k\pi = k'\pi'p$$

$$K = \frac{k\pi}{k'\pi'} = p,$$

dans laquelle  $p$  désigne la pression (proportionnelle à la concentration) de l'acide carbonique gazeux. Cette pression a été trouvée de 85 millimètres de mercure au point d'ébullition du cadmium, et de 520 millimètres au point d'ébullition du zinc. Elle atteint une valeur uniquement déterminée par la constante  $K$ , c'est-à-dire par la température (1).

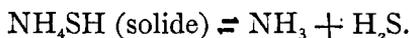
*Remarque.* — Certains sels à eau de cristallisation se décomposent d'une manière analogue. Le phosphate de sodium  $\text{PNa}_2\text{HO}_4$  12 aq. rentre dans cette catégorie : à une température déterminée sa tension de vapeur reste constante aussi longtemps que tout le sel n'a pas été transformé en  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  7 aq. Une fois cette limite atteinte la tension diminue, parce que dès lors la dissociation porte sur une autre substance.

Le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  6 aq. nous offre un exemple du même genre. Remarquons toutefois que le départ de deux molécules d'eau peut donner deux sels  $\text{CaCl}_2$  4 aq. différents, et que la tension de vapeur du chlorure avec 6 aq. varie suivant la nature du produit de déshydratation qui se forme.

#### *Deuxième exemple :*

##### La vaporisation du sulfhydrate d'ammonium.

La volatilisation de cette substance se fait déjà à basse température, et s'accompagne d'une dissociation quasi complète. Le dédoublement a lieu suivant la formule



(1) DEBRAY, *C. R.*, **64**, 603 (1867). LE CHATELIER, *C. R.*, **102**, 1243 (1886).

L'équation d'équilibre est évidemment

$$k\pi = k'p_1p_2$$

$$K = \frac{k\pi}{k'} = p_1p_2.$$

A une température donnée, le produit  $p_1p_2$  des pressions partielles de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré doit donc avoir une valeur constante (à condition, bien entendu, qu'il reste du sulfhydrate non volatilisé). Or, telle est précisément la conclusion qui résulte des constatations expérimentales faites par *Isambert* <sup>(1)</sup> :

A 25° C., tension de vapeur de NH<sub>4</sub>SH pur : 50,1 centimètres de mercure ;

$$p_1p_2 = 25,05 \times 25,05 = 627.$$

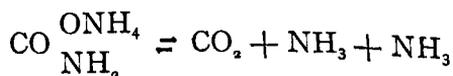
A la même température, pression atteinte par la volatilisation du sulfhydrate dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, dont la pression propre était de 8,6 centimètres de mercure : 50,4 centimètres :

$$p_1p_2 = \frac{50,4 - 8,6}{2} \times \left( \frac{50,4 - 8,6}{2} + 8,6 \right) = 617.$$

*Troisième exemple :*

La vaporisation du carbamate d'ammonium.

La dissociation



(1) ISAMBERT, C. R., 92, 919 ; 93, 731 ; 94, 958 ; 97, 1212.

est un cas analogue au précédent. Elle offre cependant une particularité intéressante en ce que l'une des substances de concentration variable intervient dans la réaction par deux molécules.

Si nous partons du carbamate pur, et si nous le volatilisons dans le vide, les tensions de  $\text{CO}_2$  et de chacune des deux molécules  $\text{NH}_3$  sont égales, de sorte que l'équation d'équilibre est :

$$\frac{k\pi}{k'} = p^3;$$

et elle annonce tout simplement que la pression totale du mélange atteint une valeur qui dépend de la température.

Mais si nous opérons en présence d'un certain excès de l'un des produits de dissociation, l'équation se trouve légèrement modifiée. Supposons que nous ayons mis en présence une quantité quelconque de carbamate et  $n$  mol.-gr. d'ammoniaque, et qu'à une température suffisamment élevée pour provoquer la volatilisation d'une partie du carbamate, le volume total du mélange gazeux soit  $V$ . Nous aurons alors en présence : du carbamate solide,  $x$  mol.-gr. de gaz carbonique, et deux fois  $\left(\frac{n}{2} + x\right)$  mol.-gr. d'ammoniaque. Les concentrations respectives seront  $\pi$  pour le carbamate,  $\frac{x}{V}$  pour  $\text{CO}_2$  et  $\frac{n + 2x}{2V}$  pour chacune des molécules  $\text{NH}_3$ . D'où nous tirons l'équation d'équilibre :

$$k\pi = k' \frac{x}{V} \left(\frac{n + 2x}{2V}\right)^2.$$

Et, en introduisant les pressions partielles :

$$K = p_1 p_2^2.$$

## APPENDICE.

Les dix exemples cités sont choisis parmi les plus importants et les plus classiques, et suffiront, je pense, à donner une idée de la nature des équilibres chimiques et de leur mise en équation. Il me reste toutefois à dire un mot *des applications que l'on a faites de la théorie de Guldberg et Waage à certains processus d'ordre physique, et notamment aux phénomènes de volatilisation et de dissolution.*

Un liquide et sa vapeur saturée nous représentent un système en équilibre stationnaire, dans lequel l'évaporation et la condensation se compensent exactement, de telle manière que la surface de séparation des deux milieux soit à chaque instant traversée dans les deux sens (vers la vapeur et vers le liquide) par un même nombre de molécules. Le liquide pouvant être considéré comme étant de concentration constante (1), l'équation d'équilibre devient

$$k\pi = k'c,$$

ou

$$K = c.$$

Elle annonce pour la vapeur émise une concentration, c'est-à-dire une tension, qui est déterminée par la nature de la substance considérée et par la température.

Un solide (ou un liquide) au contact de sa solution saturée se prête à des considérations absolument semblables. La substance à dissoudre est de concentration constante, et l'équation d'équilibre

$$k\pi = k'c$$

nous dit tout simplement que la matière dissoute doit atteindre un degré de concentration (et manifester une « solubilité ») qui dépend de la température.

---

(1) Du moins entre certaines limites de température.

## II. — La vitesse des réactions (dynamique chimique).

Nous n'avons pas ici de distinction à faire entre les réactions par double échange et les dissociations. Mais il peut être utile de classer en deux groupes distincts les réactions qui s'achèvent complètement dans un sens déterminé, et celles qui ne font que tendre vers un équilibre stationnaire.

### A. — Réactions à achèvement complet.

#### a) UNIMOLÉCULAIRES.

On appelle ainsi les transformations qui ne font varier la concentration que d'une seule espèce de molécules.

#### *Premier exemple :*

L'interversion du sucre de canne, en solution aqueuse,  
sous l'influence d'un acide (').

Cette transformation n'est pas très rapide et ses progrès se laissent aisément reconnaître par des essais polarimétriques. Elle dédouble le sucre en dextrose et fructose, sans que les produits aient la moindre tendance à se recombinaer par réaction inverse. Quant à l'acide, il semble n'agir que par sa présence, et maintient tout le temps sa concentration constante.

Supposons qu'en une solution d'un volume total de  $V$  litres nous ayons mis en présence  $a$  mol.-gr. de sucre et

---

(1) WILHELMY *Pogg. Ann.* **81** (1850), LÖWENTHAL et LENSSEN (1862), FLEURY (1872), OSTWALD (1884), URECH (1884), SPOHR (*Journ. prakt. chem.* 1885-1888), ARRHENIUS (1889), TREVOR (*Z.*, **10**, en 1892), etc., etc.

$b$  mol.-gr. d'un acide. La transformation a commencé immédiatement et a marché d'une allure telle, qu'après un temps  $t$   $x$  mol.-gr. de sucre ont subi le dédoublement. Si nous prolongeons maintenant l'expérience pendant un temps assez court  $dt$ , une nouvelle quantité de sucre  $dx$  se transformera, de sorte que la vitesse de réaction, rapportée à l'unité de volume, est momentanément

$$\frac{dx}{dt} \times \frac{1}{V} \text{ (')}.$$

Mais nous pouvons représenter cette même vitesse d'une autre manière. Selon la théorie de *Guldberg* et *Waage*, elle est égale au produit  $k\pi \frac{a-x}{V}$ , dans lequel  $k$  est un coefficient de vitesse, tandis que les deux autres facteurs représentent la concentration constante de l'acide et la concentration momentanée du sucre.

Égalisant nos deux évaluations de la vitesse, nous obtenons :

$$(1) \quad \frac{dx}{V dt} = k\pi \frac{(a-x)}{V}$$

et nous remarquons immédiatement que pour les réactions unimoléculaires les facteurs  $\frac{1}{V}$  se laissent éliminer. Comme d'ailleurs  $\pi$  est une constante, nous pouvons écrire l'équation simplifiée :

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = K (a-x).$$

D'où nous tirons

$$dt = \frac{1}{K} \frac{dx}{a-x}$$

---

(1) Cette vitesse va en diminuant à mesure que l'expérience se prolonge. Au bout d'un certain temps, théoriquement au bout d'un temps infini, tout le sucre se trouve transformé, et dès lors la vitesse de réaction devient nulle.

et, par intégration,

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{a-x} + \text{Const.}$$

Mais comme au temps 0 la valeur de  $x$  est nulle, nous avons

$$0 = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{a} + \text{Const.}$$

et par conséquent

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{a}{a-x}, \quad \text{et} \quad K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (^1).$$

*Remarques :*

1° Dans l'équation (i) le coefficient  $k$  nous dit quelle serait la quantité de sucre intervertie par intervalle  $dt$  (par minute), et par litre de solution, si les concentrations en jeu étaient égales à l'unité. Mais comme ces concentrations sont  $\pi$  et  $\frac{a-x}{V}$  l'interversion transforme momentanément  $k\pi \frac{a-x}{V}$  mol.-gr. de sucre par minute et par litre.

L'expression  $\frac{dx}{dt}$  se rapporte à la totalité de la solution, et doit être divisée par  $V$  avant de pouvoir être égalée à l'expression précédente.

Dans l'équation (2) le coefficient  $K$  remplace  $k\pi$ , et comprend donc la concentration de l'acide.

2° Pour différents acides, agissant à la même concentration et à la même température, on trouve des constantes  $K$  différentes. Ces constantes sont caractéristiques des acides auxquels elles se rapportent, et donnent une idée de la rapidité d'action et par conséquent de la force relative de ces acides.

(<sup>1</sup>) L'emploi du calcul intégral est ici indispensable.

3° Pour deux acides donnés le rapport des constantes  $K$ , relatives à des concentrations  $\pi$  équivalentes, est quelque peu sujet à des fluctuations ; et l'interprétation des irrégularités constatées n'a pas encore été donnée d'une manière tout à fait satisfaisante.

*Quant à l'application expérimentale*, voici comment, d'après *Ostwald*, on peut procéder. Dans un petit ballon de 20 centimètres cubes, maintenu à la température de 25° dans un bain muni d'un thermostat, on mêle 10 centimètres cubes d'une solution de sucre (200 grammes au litre) et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. Ces deux liqueurs doivent avoir été portées préalablement à la température de 25°, laquelle est à maintenir soigneusement pendant toute la durée des opérations. On exécute alors, en notant chaque fois *le nombre de minutes écoulé* depuis le commencement de l'expérience, une série de déterminations du pouvoir rotatoire. Il est bien entendu que le tube polarimétrique, dans lequel on introduit la solution, doit être lui aussi maintenu à la température de 25°, et qu'après chaque détermination le mélange sucré doit être ramené dans le petit ballon. On fait ainsi une dizaine d'observations convenablement espacées (1), puis, après un temps dix fois plus long que celui qui amène la transformation de la moitié du sucre, on détermine une dernière fois l'angle de rotation. Au lieu de calculer alors pour chaque valeur de  $t$  la quantité correspondante  $(a - x)$  de sucre rémanent, il est plus simple d'établir directement les calculs sur les rotations observées. Dans l'équation

$$K = \frac{1}{t_n} \ln \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$$

$\alpha_0$  est l'angle de rotation initial,  $\alpha_n$  l'angle observé au temps  $t_n$  et  $A$  l'angle final. Cette formule n'est qu'une modification de notre équation

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

(1) Par exemple après 0, 15, 30, 60, 90, 120, et 240 minutes. La première observation faite détermine le temps 0.

et repose sur cette considération que la quantité initiale du sucre ( $a$  dans la dernière équation) est proportionnelle à la différence entre la rotation initiale et la rotation finale, de même que la quantité ( $a - x$ ) du sucre rémanent au temps  $t_n$  est proportionnelle à la différence des rotations  $\alpha_n$  et  $A$ .

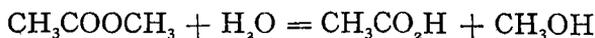
Par l'opération décrite *Ostwald* trouve pour la constante  $K$  la valeur 0,00205, en faisant usage de logarithmes décimaux <sup>(1)</sup>, c'est-à-dire d'après la formule

$$K = \frac{1}{t_n} \log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}.$$

#### *Deuxième exemple :*

L'action catalytique des acides étendus sur l'éther méthylacétique <sup>(2)</sup>.

Cet exemple est absolument analogue au précédent. Les progrès de la transformation



peuvent être reconnus par une série de titrages acidimétriques convenablement espacés. L'opération peut se faire à la température de 25°, à l'aide de petits ballons renfermant pour 20 centimètres cubes d'acide semi-normal (chlorhydrique, sulfurique, etc.) 1 centimètre cube d'acétate de méthyle. Un premier titrage acidimétrique, pour lequel on emploie 1 centimètre cube du mélange, se fait immédiatement après la mise en train. On continue ensuite à prélever des échantillons et à procéder à des titrages à des intervalles de plus en plus pro-

(1) La substitution du logarithme décimal au logarithme naturel revient à multiplier les deux membres de la formule par 0,4343, et n'empêche point  $K$  de garder une valeur constante. OSTWALD, *Hand-und Hilfsbuch* 1<sup>re</sup> édit. p. 296; *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 28, 449 (1883).

(2) OSTWALD, *Hand-und Hilfsbuch*, 1<sup>re</sup> édit. p. 295; *Journal f. prakt. Chem.* [2], 28, 449. — TREY, *Journ. prakt. Chem.* [2] 34, 353.

longés. Les derniers 5 centimètres cubes doivent rester dans le digesteur pendant au moins deux jours et servent à la détermination finale. Désignant par  $a_0$  le titre primitif (le nombre de centimètres cubes d'eau de baryte vingtième-normale équivalents à 1 centimètre cube du mélange acide), par  $a$ ,  $a_m$ ,  $a_n \dots$  les titres successifs correspondant aux temps  $t$ ,  $t_m$ ,  $t_n \dots$ , et par  $A$  le titre final au temps  $T$ , nous aurons l'équation

$$K = \frac{1}{t_n} \cdot \log \frac{A - a_0}{A - a_n} .$$

Cette formule n'est qu'une modification de notre équation 1, et facile à comprendre. Pour l'opération décrite  $K$  a été trouvé égal à 0,0013 (par logarithmes décimaux).

*Autre exemple :*

la décomposition de l'eau oxygénée par du platine colloïdal <sup>(3)</sup>.

#### b) RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES.

Lorsqu'une réaction non réversible fait varier la concentration de deux sortes de molécules, un facteur  $\frac{1}{V}$  ne se laisse pas éliminer de l'équation de vitesse. Supposons, en effet, que nous ayons mis en présence  $a$  mol.-gr. d'une substance et  $b$  mol.-gr. d'une autre, et que le volume total du mélange (ou de la solution) soit de  $V$  litres. Après un temps  $t$ ,  $x$  mol.-gr. de chaque substance ont réagi, et les quantités en présence sont devenues  $(a - x)$  et  $(b - x)$ . Rapportant alors la vitesse de réaction à l'unité de volume du mélange, nous lui trouvons les expressions

$$\frac{dx}{dt} \times \frac{1}{V} \quad \text{et} \quad k \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}$$

<sup>(3)</sup> BREDIG et collab., Z. 31 et 37.

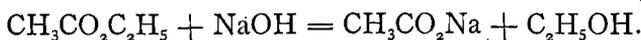
d'où nous tirons

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)}{V}$$

et finalement

$$k = \frac{V}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \text{une constante.}$$

Mais on préfère généralement simplifier la mise en équation en rapportant toutes choses à l'unité de volume, c'est-à-dire en observant strictement la définition que nous avons donnée des masses actives ou concentrations <sup>(1)</sup>. Pour fixer les idées, nous développerons un exemple : *la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude caustique en solution aqueuse* :



Dans un litre de solution se trouvaient initialement  $\alpha$  mol.-gr. d'éther acétique et  $\beta$  mol.-gr. de soude. Après un temps  $t$ , le titrage de l'alcali libre annonce que  $x$  mol.-gr. de chacune des deux substances sont entrées en réaction, et que par conséquent les « concentrations » sont descendues à  $(\alpha - x)$  et  $(\beta - x)$ . La vitesse de réaction, rapportée au litre, est en ce moment  $\frac{dx}{dt}$ . Mais nous pouvons encore exprimer cette vitesse par le produit  $k(\alpha - x)(\beta - x)$ ,  $k$  étant le nombre de mol.-gr. d'éther qui seraient saponifiées, par litre de mélange et par minute, si les deux substances réagissantes étaient prises et maintenues à la concentration 1.

De là nous tirons l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha - x)(\beta - x),$$

---

(1) Nombre de mol.-gr. par litre.

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \frac{dx}{(\alpha - x)(\beta - x)},$$

$$t = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\beta - x}{\alpha - x} + C.$$

Comme au temps 0, on a

$$x = 0,$$

il vient :

$$0 = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\beta}{\alpha} + C.$$

Et par conséquent

$$t = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)}.$$

Enfin :

$$k = \frac{1}{t(\beta - \alpha)} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)} = \text{une constante.}$$

La saponification de l'éther acétique a été étudiée par plusieurs chimistes<sup>(1)</sup>. Voici quelques données expérimentales, qui se rapportent à la température de 10° C. (Voir tableau, page 335).

La deuxième colonne indique le nombre *n* de centimètres cubes d'acide normal nécessaire à la neutralisation de la soude

---

(1) WARDER, *Ber.* **14**, 1361 (1881). — VAN 'T HOFF, *Études de dynamique chimique* (1884). — REICHER, *Ann.*, **228**, 257. — OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* [2], **35**, 112. — ARRHENIUS, *Z.*, **1**, 110. — SPOHR, *Z.*, **2**, 194. — ARRHENIUS, *Z.*, **2**, 284.

$t$	$n$	CONCENTRATION DE L'ÉTHER	CONCENTRATION DE LA BASE	VALEUR TROUVÉE POUR $k$
après 0 minutes.	26,63	$\alpha = 0,02022$	$\beta = 0,02663$	
» 4,89 »	21,75	$(\alpha - x) = 0,01534$	$(\beta - x) = 0,02175$	2,34
» 10,37 »	18,23	» 0,01182	» 0,01823	2,39
» 28,18 »	12,62	» 0,00621	» 0,01262	2,44
» $\infty$ »	6,41	» 0,00000	» 0,00641	

caustique renfermée dans un litre de mélange. Ce même nombre divisé par 1000 renseigne évidemment la « concentration  $\beta$  ou  $\beta - x$  de la soude caustique libre (quatrième colonne). Quant à la concentration de l'éther acétique (troisième colonne) on la calcule de la manière suivante : au temps 0 elle est de 26,63 — 6,41 millièmes de mol.-gr. au litre ; au temps 4',89 elle est de 21,75 — 6,41 millièmes de mol.-gr., et ainsi de suite. — La cinquième colonne démontre que la constance de  $k$  se maintient d'une manière satisfaisante (1). Une pareille concordance de la théorie et des résultats expérimentaux ne se laisse toutefois constater que pour les bases fortes (NaOH, KOH, NR<sub>4</sub>OH, etc.), mais ne se reproduit point lorsqu'on opère la saponification d'un éther par une base faible, telle que l'ammoniaque. La saponification produite par cette dernière base subit un ralentissement anormal, et la constance de  $k$  ne se maintient pas. Nous trouverons ultérieurement la raison d'être de cette irrégularité (2).

La décomposition de l'éther acétique par la chaux, bien que formulée  $2 \text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Ca} (\text{OH})_2 = \dots\dots\dots$ , n'est cependant qu'une réaction bimoléculaire. La raison en est que les choses se passent effectivement d'après l'équation

(1) Des précautions doivent être prises pour que la base alcaline n'ait pas l'occasion de former du carbonate avec de l'acide carbonique renfermé dans l'eau dissolvante ou soutiré à l'atmosphère.

(2) Voir le titre III de cette partie de l'ouvrage.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \dots\dots\dots$  — Nous verrons en effet, au titre III de cette partie du livre, que les véritables agents de saponification sont les molécules d'eau dépolymérisée qui font partie des « systèmes salins » formés par la base dissoute.

*Remarques :*

1° Pour quantités équivalentes d'éther acétique et de soude, la vitesse de réaction est

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha - x)^2,$$

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \frac{dx}{(\alpha - x)^2}$$

$$t = \frac{1}{k} \frac{1}{(\alpha - x)} + C.$$

$$0 = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{\alpha} + C.$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{\alpha(\alpha - x)}$$

2° En fait de réactions bimoléculaires, on a encore étudié l'action de la soude caustique sur le monochloracétate de sodium (*van 't Hoff*), l'action des bases sur les lactones (*P. Henry*), l'action de l'iodure d'éthyle sur l'azotate d'argent en solution alcoolique (*Chiminello*), etc. (1).

(1) VAN 'T HOFF, *Études de dynamique chimique*. — P. HENRY, *Z.* **10**, 96.  
— CHIMINELLO, *Gazz.* **25**, II, 410.

## c) RÉACTIONS TRIMOLÉCULAIRES.

Soit une réaction entre trois substances représentées *chacune* par  $a$  mol.-gr. dans  $V$  litres de mélange. Si chacune de ces substances figure dans l'équation chimique de la transformation par une seule molécule, l'équation de vitesse est

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \left( \frac{a-x}{V} \right)^3$$

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^3}{V^2}$$

On voit que l'influence du volume se manifeste ici au carré.

Pour simplifier la mise en équation, il est encore une fois préférable de tout rapporter à l'unité de volume, et de raisonner d'après les « concentrations » des substances réagissantes. La vitesse au temps  $t$  devient alors

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^3$$

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \cdot \frac{dx}{(a-x)^3}$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{2(a-x)^2} + C.$$

$$0 = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{2x^2} + C.$$

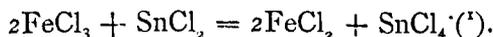
D'où

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x(2a-x)}{2x^2(a-x)^2}$$

et

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2x^2(a-x)^2} = \text{une constante.}$$

Les réactions trimoléculaires de vitesse mesurable ne sont guère nombreuses. Une des plus intéressantes est la réduction du chlorure ferrique par le chlorure stanneux :



*Remarque.* — Les exemples étudiés suffisent pour démontrer que l'influence du volume  $V$  se fait sentir d'une manière toute différente suivant qu'il s'agit d'une réaction uni- bi- ou trimoléculaire. L'expression mathématique de la constante  $k$  prend dans chaque cas une forme absolument caractéristique (<sup>2</sup>).

#### B. — Réactions réversibles, tendant vers un équilibre stationnaire.

L'exemple le plus simple à citer est l'éthérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique, données expérimentales de *Berthelot*, calculs de *Guldberg* et *Waage* (<sup>3</sup>).

Supposons que nous ayons mis en présence  $a$  mol.-gr. d'acide,  $b$  d'alcool,  $a'$  d'éther acétique et  $b'$  d'eau. Au bout d'un temps  $t$ ,  $x$  mol.-gr. d'acide ont réagi sur une quantité équivalente d'alcool, et nous connaissons  $x$  par un simple titrage acidimétrique fait sur une prise d'essai. La vitesse de réaction, rapportée à l'unité de volume du mélange, est alors devenue  $\frac{dx}{Vdt}$ . Or, d'après *Guldberg* et *Waage* l'allure momentanée de la transformation dépend de la différence de vitesse des deux réactions antagonistes (c'est-à-dire de l'éthérification et de la saponification), et se laisse exprimer par

$$k \frac{(a - x)}{V} \frac{(b - x)}{V} = k' \frac{(a' + x)}{V} \frac{(b' + x)}{V}.$$

(<sup>1</sup>) NOYES, *Z.*, **16**, 546.

(<sup>2</sup>) VAN 'T HOFF. *Leçons de chimie physique*, Paris 1898, tome I, p. 197.

(<sup>3</sup>) GULDBERG et WAAGE, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] **19**, 69.

De là l'équation :

$$V \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) - k'(a'+x)(b'+x).$$

Examinant le cas le plus simple, pour lequel

$$a = b = 1$$

et

$$a' = b' = 0,$$

nous trouvons

$$V \frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2.$$

Or, nous avons déjà vu (page 300) que l'étude de l'équilibre final démontre que  $\frac{k}{k'} = 4$ . Tenant compte de cette relation, et passant par des transformations assez longues (1), nous obtenons en fin de compte :

$$\frac{4(k-k')}{3V} = \frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x}.$$

Et, comme l'éthérisation ne change pas sensiblement le volume du mélange, nous pouvons mettre

$$\frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x} = \text{une constante.}$$

Si nous prenons pour cette constante la valeur 0,00575, les valeurs corrélatives de  $t$  (compté en jours) et de  $x$  devraient

---

(1) Voir SCHÖNFLIES et NERNST, *Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, 2<sup>me</sup> édition, p. 147.

être telles que les renseignent les deux premières colonnes du tableau ci-dessous. La troisième colonne indique les résultats effectifs des titrages acidimétriques.

$t$	$x$ CALCULÉ	$x$ TROUVÉ	OBSERVATIONS
10 jours	0,054	0,087	L'expérience est faite à la température ordinaire.
19 »	0,098	0,121	
41 »	0,190	0,200	
103 »	0,365	0,345	
137 »	0,429	0,421	
167 »	0,472	0,474	
190 »	0,499	0,496	

Comme on voit, l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant pour les grandes valeurs de  $t$  ; mais au début de l'éthérification les écarts sont considérables.

*Remarques :*

1° Les relations

$$\frac{4}{3} \frac{k - k'}{V} = 0,00575$$

et

$$\frac{k}{k'} = 4$$

donnent

$$\frac{k}{V} = 0,00575.$$

Or, si nous mêlons une mol.-gr. d'alcool et une d'acide acétique le volume total est voisin de 0,115 litre. La

vitesse initiale de l'éthérisation est alors, par litre de mélange :

$$\frac{dx}{V dt} = k \frac{I}{V} \cdot \frac{I}{V},$$

et pour les quantités employées :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} = 0,00575.$$

Si nous considérons le même système après établissement de l'équilibre stationnaire, nous ne trouvons plus en présence que le tiers de l'alcool et le tiers de l'acide. La vitesse de l'éthérisation (considérée à part) est alors, par litre de mélange :

$$\frac{dx}{V dt} = k \frac{0,333}{V} \cdot \frac{0,333}{V},$$

et pour les quantités en présence :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} \times 0,11 = 0,00575 \times 0,11 = 0,00063.$$

L'éthérisation produit alors par unité de temps (par jour!) 0,00063 mol.-gr. d'éther et d'eau. La saponification marche nécessairement avec la même vitesse.

*Nernst* <sup>(1)</sup> fait remarquer à ce propos que les transpositions à l'équilibre stationnaire semblent n'être pas bien tumultueuses. Je compléterai son observation en disant que l'éthérisation est une réaction essentiellement lente, à laquelle on fera bien de ne pas comparer certaines autres transformations qui se réalisent quasi instantanément (l'action d'un acide sur une solution saline, la dissociation électrolytique en solution aqueuse, etc.).

(1) NERNST, *Theoretische chemie* (1898), p. 539.

2° *P. Henry* a étudié la vitesse de la décomposition de l'acide  $\gamma$ -oxybutyrique en lactone et eau, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Comme il s'agit ici d'une espèce de dissociation, d'un dédoublement réversible d'une molécule en deux autres, le calcul est différent de celui que nous venons de résumer à propos de l'éther acétique. On trouvera les détails dans l'ouvrage déjà cité de *Schönflies* et *Nernst*.

## APPENDICE.

Pour éviter de nuire à l'ordre de notre exposé par l'intercalation de remarques trop nombreuses et trop longues, nous avons retardé jusque maintenant le développement de certaines considérations très importantes.

Nous avons dit à plus d'une reprise que toutes les applications de la théorie de *Guldberg* et *Waage* supposent l'*isothermicité* des phénomènes étudiés. Et l'avertissement est à bien retenir, car la vitesse des réactions (la valeur des coefficients *k*) peut varier du simple au double, ou même au triple, par un échauffement d'une dizaine degrés.

Mais, en dehors de la *température*, il y a d'autres circonstances dont il importe éventuellement de tenir compte.

1° *La pression*. — Sur une réaction qui se déroule en milieu gazeux la pression peut exercer une influence considérable, dont l'étude appartient à la thermodynamique. — Sur les réactions en milieu liquide cette influence, tout en étant moins marquée, n'est cependant point négligeable : l'établissement d'une forte pression ralentit l'intervention de la saccharose par l'acide chlorhydrique (d'un centième environ par 100 atm.), et avive au contraire la catalyse de l'acétate méthylique par le même acide (1).

2° *La nature du dissolvant*. — Il a été constaté par *Menschutkin* que la vitesse de combinaison de la triéthylamine avec l'iodure d'éthyle varie proportionnellement aux chiffres

(1) RÖNTGEN, *Wied. Ann.*, **45**, 98. — ROTHMUND, *Z.*, **20**, 170.

1 - 4,2 - 38,2 - 203,3 - 337,3 - 742,2 suivant que le dissolvant commun des deux substances est de l'hexane, de l'éther, du benzol, de l'alcool, de l'acétone ou de l'alcool benzylique (1).

3° *La présence de matières étrangères.* — Des traces de vapeur d'eau semblent nécessaires à la possibilité de certaines réactions qui, dès qu'elles ont commencé, se déroulent pourtant d'une manière très exothermique et très vive. A l'état de siccité absolue le chlore n'agit pas sur le sodium (2), ni l'ammoniaque sur le gaz chlorhydrique (3). Un mélange absolument sec d'oxygène et d'oxyde de carbone, ou d'oxygène et d'hydrogène, fait preuve d'une stabilité extraordinaire : le premier n'est pas inflammable par des étincelles électriques, et le second peut être porté au rouge sans qu'il fasse explosion (4).

La présence de *sels neutres* dissous ralentit la saponification de l'acétate d'éthyle par les bases (5), et accélère l'intervention de la saccharose par les acides (6). — L'action décomposante que les métaux colloïdaux exercent sur le peroxyde d'hydrogène peut être fortement ralentie, ou même complètement arrêtée, par des traces de certains « *poisons* » (H<sub>2</sub>S, HCN, etc.) (7).

Dans le même ordre d'idées les « *catalyseurs* » eux-mêmes (tels que les acides au sein d'une solution de saccharose ou d'acétate méthylique, ou le platine colloïdal dans une solution

(1) MENSCHUTKIN, *Z.*, **6**, 41.

(2) WANKLYN, *Chem. News*, **20**, 271. — MELLOR et RUSSEL, *Chem. Soc.*, **81**, 1272 (chlore et hydrogène).

(3) H. BAKER, *Journ. chem. soc.*, **65**, 611 ; **73**, 422.

(4) DIXON, *Transact.*, **175**, 617. — H. BAKER, *Trans.*, **1888**, 571 ; *Proceed. Chem. Soc.*, **18**, 40 (1902). — Concernant « l'activation » de l'oxygène, voir ENGLER et WILD, *Ber.*, **30**, 1669.

*Exemple supplémentaire, de découverte récente.* — L'anhydride carbonique *sec* n'agit sur l'hydrure de potassium qu'à partir de la température de 54°. Mais en présence de la moindre trace d'humidité (la vapeur émise par un petit morceau de glace) l'attaque se fait déjà à - 85°. MOISSAN, *C. R.*, **136**, 723.

(5) ARRHENIUS, *Z.*, **1**, 110.

(6) SPOHR, *Z.*, **2**, 194. — ARRHENIUS, *Z.*, **4**, 226.

(7) BREDIG et collaborateurs, *Z.*, **31**, 258 ; **37**, 1 et 323 ; **38**, 122.

d'eau oxygénée) pourraient être considérés comme des matières étrangères ; car ils semblent n'agir que par leur présence. — En étendant quelque peu l'étude de la catalyse, il ne nous serait pas difficile d'en arriver à parler des « ferments » et des fermentations, — et d'autre part, pour compléter la note actuelle, nous aurions un mot à dire de l'action provocatrice ou modificatrice que la lumière exerce sur certaines réactions ou certaines substances. Mais tout cela nous entraînerait trop loin, et nous nous voyons forcé de renvoyer le lecteur, désireux d'en apprendre davantage, à la première partie des *Leçons de chimie physique* de van 't Hoff (Paris 1898).

\*  
\* \* \*

Nous avons vu que les *systèmes inhomogènes* se prêtent très bien à l'étude des équilibres qui peuvent s'y produire, parce qu'à l'équilibre les corps fixes ou insolubles peuvent être considérés comme agissant par des « *masses constantes* ». Mais lorsqu'on veut connaître *la vitesse* avec laquelle une réaction tend vers son achèvement ou vers un état stationnaire, pareille simplification n'est plus possible. Aussi longtemps que l'état final n'est pas réalisé, l'allure d'une transformation peut dépendre d'une foule de circonstances dont il est malaisé de tenir compte dans les calculs. Il suffit de s'en rapporter à l'attaque d'un métal par un acide, ou simplement à la dissolution d'un sel dans l'eau, pour comprendre que la rapidité du phénomène dépend non seulement de la nature des corps mis en présence, de la température et de la concentration momentanée déjà atteinte par la solution, mais encore de l'étendue des surfaces de contact, de la microstructure et de la pureté de la substance à dissoudre, etc. La rapidité plus ou moins grande avec laquelle la solution parvient à égaliser sa concentration exerce également une grande influence. Or, toutes ces circonstances sont fréquemment sujettes à des variations trop irrégulières pour qu'il soit possible d'en tenir compte dans une équation de vitesse. — On a néanmoins fait quelques recherches dans cette voie, mais elles sont peu nombreuses et les résultats manquent parfois de netteté.

\*

*Masses actives constantes.*

Lorsqu'un liquide est admis à envoyer sa vapeur dans un espace vide, ou du moins non saturé, il se volatilise avec une rapidité qui dépend d'une quantité de circonstances, notamment de la température, de la concentration momentanée du milieu gazeux, de l'étendue de la surface libre du liquide, etc.

Mais dès que la tension de la vapeur émise est devenue aussi grande que possible (à la température de l'expérience), un équilibre stationnaire se trouve établi : toute évaporation ultérieure est contrebalancée par une condensation équivalente, de sorte que la surface de séparation du liquide et de sa vapeur est à chaque instant traversée par des nombres égaux de molécules sortantes (volatilisées) et de molécules rentrantes (liquéfiées). Et dès lors l'étendue de cette surface n'a plus la moindre importance, pas plus que la quantité du liquide rémanent : ce dernier agit par une « *masse constante* ».

L'exemple démontre clairement le sens du terme que nous voulons interpréter. Il nous dit en outre que certaines circonstances, dont il importe de tenir compte dans l'étude de la *vitesse* des réactions, deviennent parfaitement négligeables dès qu'il s'agit d'un *équilibre*.

A la lumière de cette interprétation, nous pouvons maintenant revenir sur certains faits que nous avons déjà cités et formulés antérieurement.

*La dissociation du carbonate de calcium.* — Nous savons qu'à une température déterminée la réaction



dégage du gaz carbonique jusqu'à concurrence d'une certaine pression. Dans les conditions où il se trouve alors, le gaz produit pourrait évidemment être mis au contact d'une quantité quelconque de calcaire pur, sans que sa tension en éprouvât une modification sensible (1). Si, en effet, quelques molécules

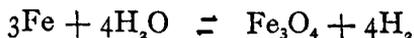
---

(1) Le calcaire est supposé porté préalablement à la température du gaz CO<sub>2</sub>.

$\text{CaCO}_3$  se décomposaient, la pression dépasserait immédiatement la normale dans tout l'espace occupé par le gaz. La réaction antagoniste se trouverait donc favorisée sur toutes les surfaces de contact, et se réaliserait aux dépens des quelques molécules  $\text{CaO}$  qui auraient pris naissance <sup>(1)</sup>. Nous pourrions aussi faire l'expérience inverse et mettre le gaz carbonique au contact d'une quantité quelconque de chaux pure. Dans ce cas, l'absorption d'une minime quantité d'acide carbonique provoquerait une diminution de la tension gazeuse, et le carbonate formé devrait aussitôt se redissocier.

Dans l'expérience de *Debray*, les fragments de calcaire se décomposent superficiellement et s'enrobert d'une couche de composition mixte ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$ ). La tension de dissociation peut dans ces conditions devenir pour un instant trop grande ou trop petite. Mais quelle que soit la déviation survenue, on comprend que sur toutes les surfaces de contact la réaction correctrice se trouve aussitôt favorisée et tend à rétablir la pression d'équilibre. La prédominance des grains de calcaire ou des grains de chaux ne fait donc rien à la chose : les échanges, à l'équilibre, se trouvent uniquement réglés par la température et par la concentration du produit gazeux. — Quant aux solides, leur présence suffit : ils agissent par des masses constantes

*L'action de la vapeur d'eau sur le fer, et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer*, se laisse interpréter de la même manière. Pour qu'à une température donnée il y ait équilibre entre les réactions antagonistes, il faut que l'atmosphère gazeuse soit de composition déterminée. Or, l'expérience de *Deville* est instituée de telle manière que la tension de vapeur de l'eau soit invariable : la tension de l'hydrogène doit donc atteindre une valeur déterminée. Dès que la concentration de ce gaz devient plus ou moins anormale, l'une des deux réactions



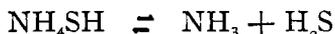
est activée, et bientôt le *statu quo* se trouve rétabli. *A l'équi-*

---

(1) La répétition indéfinie de ces échanges pourrait conduire à une désagrégation lente des fragments de carbonate.

libre, l'abondance relative du fer et de l'oxyde n'est pas à prendre en considération.

Pour ce qui concerne *la dissociation du sulfhydrate d'ammonium*, je préfère une interprétation d'un autre genre. La reconstitution de molécules  $\text{NH}_4\text{SH}$  peut se faire tout aussi bien au sein du mélange gazeux qu'au contact du solide rémanent, et dès lors il est probable que le sulfhydrate se trouve représenté dans le milieu gazeux *par des molécules non décomposées* : à une température donnée, il sature ce milieu et y atteint une concentration très faible, en vérité, mais déterminée et constante. — D'autre part, si nous considérons que les molécules volatilisées sont intimement entremêlées et offrent des surfaces de contact énormes <sup>(1)</sup>, il devient plus que probable que le siège principal de la réaction



n'est pas à la surface de séparation du solide rémanent et du gaz ambiant, mais dans ce gaz même. Et comme dans celui-ci les molécules non décomposées  $\text{NH}_4\text{SH}$  sont à concentration constante, l'équation d'équilibre  $k\pi = k'p_1p_2$  est parfaitement justifiée.

*La dissociation du carbamate d'ammonium* est analogue à celle du sulfhydrate, et ne réclame aucun commentaire spécial.

Plusieurs auteurs ont cru pouvoir appliquer notre dernière théorie à l'interprétation des expériences de *Debray* et de *Deville* ; et ils sont peut-être dans le vrai (?). Quant à moi, je n'éprouverais aucune difficulté à attribuer une certaine volatilité au métal Fe, mais j'hésiterais à faire la même hypothèse en ce qui concerne l'oxyde magnétique de fer ou le calcaire.

Il nous reste à dire un mot de la réaction



Je ferai observer tout d'abord que les substances réputées

(1) Une grande division de la matière développe la surface dans des proportions colossales. C'est ainsi que les cinq millions de globules rouges renfermés dans un millimètre cube de sang humain présentent aux échanges physiologiques une surface d'environ 6,5 centimètres carrés.

insolubles sont bien souvent douées d'un degré de solubilité non négligeable. Tel est notamment le cas pour les sels de baryum en question : mis au contact d'eau pure ou d'une solution saline, ils saturent le milieu liquide et y atteignent une concentration qui demeure constante aussi longtemps que la température ne change pas.

Revenant maintenant au raisonnement que nous avons adopté à propos du sulfhydrate d'ammonium, nous plaçons le siège de la réaction dans la solution même ; et comme dans celle-ci les deux sels de baryum sont à concentration constante, l'équation d'équilibre

$$k\pi \frac{a-x}{V} = k'\pi' \frac{a'+x}{V}$$

trouve sa pleine justification.

*Guldberg* et *Waage* ont découvert certains faits qui sont de nature à confirmer notre manière de voir. Ils ont démontré, en effet, que le rapport  $\frac{k\pi}{k'\pi'}$  n'est pas absolument constant, mais varie assez sérieusement suivant le degré de dilution de la solution saline. La raison en est probablement que, suivant la concentration plus ou moins grande des sels alcalins, les sels de baryum sont plus ou moins (et inégalement) solubles, de telle manière que le rapport  $\frac{\pi}{\pi'}$  subit des variations.

### III. — Degré de dissociation et affinité chimique.

*Le degré de dissociation des acides dissous  
et leur conductivité spécifique (1).*

A une dilution infinie la conductivité équivalente d'un acide se compose de la somme des coefficients de conductivité des ions :

$$\mu_{\infty} = u + v \text{ unités Kolrausch.}$$

(1) ARRHENIUS et OSTWALD (1885).

Or, tous les acides ont en commun l'ion hydrogène, dont la vitesse  $u$  est tellement prédominante que la valeur de  $\mu_{\infty}$  n'est que faiblement influencée par la variabilité de la vitesse  $v$  de l'ion négatif, et peut être considérée comme étant sensiblement la même pour tous les acides.

Si donc nous considérons des solutions équivalentes de différents acides (1 équivalent-gramme en V litres), et si pour chacune d'elles nous évaluons de degré de dissociation d'après le rapport des conductivités  $\mu$  et  $\mu_{\infty}$ , nous obtenons

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = \frac{\text{cond. spécif.} \times 1000 V}{\mu_{\infty}}$$

$$= \text{cond. spécif} \times \text{une constante.}$$

Les degrés de dissociation sont donc proportionnels aux conductivités spécifiques. Dès lors le *tableau* suivant, qui nous indique la *conductivité spécifique relative de solutions acides normales* (la conductivité de HCl normal étant prise comme unité), nous renseigne aussi sur la *dissociation relative* de ces mêmes solutions.

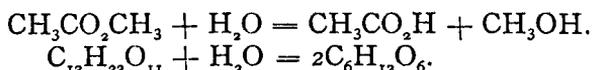
Acide chlorhydrique normal	. . . .	1,000
» bromhydrique »	. . . .	1,001
» nitrique »	. . . .	0,996
» sulfurique »	. . . .	0,651
» éthylsulfonique »	. . . .	0,799
» benzolsulfonique »	. . . .	0,748
» formique »	. . . .	0,0168
» acétique »	. . . .	0,0142
» chloracétique »	. . . .	0,0490
» dichloracétique »	. . . .	0,2530
» trichloracétique »	. . . .	0,6230
» oxalique »	. . . .	0,1970
» tartrique »	. . . .	0,0228

A l'avenir il nous arrivera d'employer indifféremment les mots « conductivité spécifique » et « degré de dissociation ». Par rapport à un même terme de comparaison ces deux propriétés se laissent, en effet, exprimer par un même chiffre.

*N. B.* — Il est à remarquer que ce tableau ne vaut strictement que pour la température ordinaire et *pour la dilution indiquée*. La chose est évidente si l'on considère que deux acides très *inégalement* dissociés en solution normale, le sont *également* (parce que complètement) à une dilution infinie <sup>(1)</sup>.

*Le degré de dissociation des acides  
et leur activité catalytique.*

Les solutions acides sont aptes à provoquer catalytiquement certains dédoublements qui sont de véritables hydrolyses. Comme exemples je rappellerai la saponification de l'acétate de méthyle et l'interversion de la saccharose :



Or, si nous en croyons « la théorie des ions mobiles » (page 267), les solutions acides renferment non seulement de l'eau ordinaire (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, mais une proportion plus ou moins grande de systèmes AH-HOH dans lesquels l'eau se trouve à l'état de molécules simples. Il semble dès lors tout naturel de considérer cette « eau dépolymérisée », douée probablement d'une réactivité toute spéciale, comme étant l'agent direct des transformations catalytiques que nous venons de signaler <sup>(2)</sup>.

Pour une solution aqueuse d'un équivalent-gramme d'un acide, la quantité de l'« eau dépolymérisée » se trouve directement exprimée en mol.-gr. par le degré de dissociation  $\alpha$  de l'acide ; et, si le volume de la solution est de V litres, la « masse active » de cette eau est  $\frac{\alpha}{V}$ .

(1) J'ajouterai que pour se faire une idée de la dissociabilité relative de différents acides, on eût mieux fait de comparer des solutions, non pas normales, mais tout au plus décinormales (voir la *troisième partie*, titre III, B).

(2) Cette idée se trouve déjà développée dans la deuxième édition des *Théories physico-chimiques* (imprimée en 1900, publiée tout au commencement de 1901. — Je fais cette remarque parce que M. P. ROHLAND (*Z.*, 41, 731) réclame la priorité d'une interprétation très semblable ou même identique, présentée par lui dans la *Chemiker Zeitung* de 1901).

	I	II	III
Acide chlorhydrique	I	I	I
» bromhydrique	0,983	1,114	1,001
» iodhydrique	0,963		
» nitrique	0,915	1,000	0,996
» chlorique	0,944	1,035	
» sulfurique	0,547	0,536	0,651
» éthylsulfurique	0,987	1,000	
» éthylsulfonique	0,979	0,912	0,799
» benzolsulfonique	0,991	1,044	0,748
» formique	0,01310	0,0153	0,0168
» acétique	0,00345	0,0040	0,0142
» chloracétique	0,0430	0,0484	0,049
» dichloracétique	0,2304	0,271	0,253
» trichloracétique	0,6820	0,754	0,623
» oxalique	0,1746	0,1857	0,197
» tartrique	0,0229		0,0228

Si avec des acides différents nous préparons une série de semblables solutions, la « masse active » de l'eau dépolymérisée sera, pour chacune d'elles, proportionnelle à la dissociation de l'acide dissous et, par conséquent, à la conductivité spécifique. Nous devons donc trouver que la conductivité d'une solution nous fournit la mesure de son pouvoir catalytique.

Pour comparer l'action de différents acides sur l'éther méthylacétique, *Ostwald* les a fait agir à la même température (26°) et à la même concentration : 10 centimètres cubes d'acide normal pour 1 centimètre cube d'éther, et de l'eau jusqu'à parfaire 15 centimètres cubes. De la *vitesse* avec laquelle progressait le dédoublement, il a déduit pour chaque acide une constante K, mesure évidente du pouvoir cataly-

tique. Exprimant ensuite les différentes valeurs de  $K$  en fonction de  $K_{\text{HCl}} = 1$ , il a trouvé les chiffres qui sont inscrits dans la colonne I du tableau de la page précédente.

La rapidité avec laquelle différents acides opèrent l'interconversion de la saccharose a donné lieu à des recherches du même genre, et a fourni une deuxième série de constantes  $K$  dont la valeur relative est indiquée dans la colonne II.

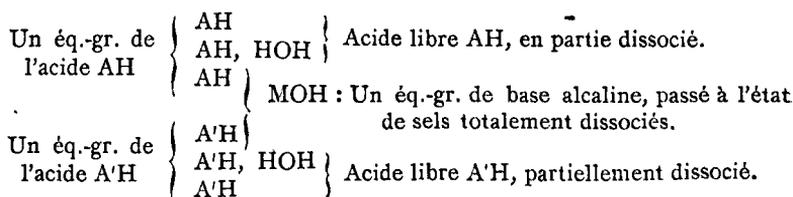
La colonne III rappelle les chiffres par lesquels nous avons exprimé la conductivité spécifique relative des acides normaux.

Le parallélisme est suffisant entre les trois séries de chiffres. Le pouvoir catalytique des solutions acides est approximativement proportionnel à leur conductivité spécifique, et peut donc être attribué à l'action spéciale de l'eau dépolymérisée.

*Le degré de dissociation des acides dissous, et leur « avidité ».*

En présence de ces résultats nous avons à nous demander si l'*avidité des acides*, telle qu'elle résulte des recherches de *Thomsen* et d'*Ostwald*, n'est pas susceptible d'une interprétation du même genre. Il semble en effet, *a priori*, que l'activité qu'un acide met à dépolymériser et à caractériser des molécules d'eau, il doit la déployer également lorsqu'il trouve à s'unir à des molécules  $\text{MOH}$ , basiques de leur nature ; et que, lors de la compétition de deux acides pour une même base, c'est le plus dépolymérisant, c'est-à-dire le plus dissociable des deux, qui fera le plus puissamment valoir ses droits.

Si dans  $V$  litres d'eau nous dissolvons un équivalent-gramme de chacun des deux acides  $\text{AH}$  et  $\text{A'H}$  et un équivalent-gramme d'une base alcaline, nous avons en présence :



Dans ce système la base s'est en quelque sorte substituée à des molécules HOH dépolymérisées, et joue son rôle indifféremment à l'égard de l'un ou de l'autre acide : les sels alcalins sont en effet totalement dissociés. *L'équilibre dépend en réalité de la force relative des acides libres rémanents*, et se trouve établi dès que ces acides agissent par des systèmes AH - HOH et A'H - HOH également nombreux.

Or, si l'équivalent d'acide AH prend  $\frac{n}{100}$  de l'équivalent de base, et reste pour  $\frac{100 - n}{100}$  à l'état de liberté, l'équivalent d'acide A'H prend le reste de la base, soit  $\frac{100 - n}{100}$  d'équivalent, et reste pour  $\frac{n}{100}$  d'équivalent à l'état de liberté.

Pour que la condition d'équilibre prévue se trouve réalisée, il faut que la dissociabilité des acides AH et A'H (à la dilution de V litres) soit en raison inverse des quantités restées en liberté, c'est-à-dire comme  $\frac{n}{100 - n}$ . Or le rapport des quantités combinées des deux acides a précisément la même

	AVIDITÉ RELATIVE d'après <i>Thomsen et Ostwald.</i>	DISSOCIABILITÉ RELATIVE. (Conductivité relative, en solution normale.)
Acide chlorhydrique	1	1
» bromhydrique	0,89 <i>Th.</i>	1,001
» nitrique	1 <i>Th. et Ostw.</i>	0,996
» sulfurique	0,49 <i>Th.</i>	0,651
» formique	0,039 <i>Ostw.</i>	0,0168
» acétique	0,0123 »	0,0142
» chloracétique	0,07 »	0,0490
» dichloracétique	0,33 »	0,2530
» trichloracétique	0,80 »	0,6230
» oxalique (1 équivalent)	0,24 <i>Th.</i>	0,1970
» tartrique (1 équivalent)	0,05 »	0,0228

valeur. Et comme ce dernier rapport exprime « l'avidité relative », nous pouvons annoncer, d'une manière générale, que *l'avidité d'un acide doit être proportionnelle à sa dissociabilité.*

La confirmation expérimentale de cette théorie ressort de l'inspection du tableau de la page 353.

Les deux colonnes ne sont pas d'une concordance absolue. Mais les constantes qu'elles attribuent à un même acide sont du même ordre de grandeur, et souvent même très rapprochées : résultat d'autant plus remarquable que ces constantes sont fournies par des opérations difficiles et de nature très diverse.

*Le degré de dissociation des bases et leur activité chimique.*

En s'appuyant sur les tableaux de conductivités publiés par *Kohlrausch* et *Holborn* on trouve que les degrés de dissociation de KOH, NaOH et NH<sub>3</sub> aq., à la dilution de 50 litres, sont entre eux comme 1 : 1 : 0,03.

D'autre part, nous possédons une série de chiffres qui expriment, d'après *Ostwald*, la vitesse relative avec laquelle les différentes bases opèrent la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu aqueux (température de 25°, dilution de 40 litres). Comme l'acétate métallique formé par la réaction exerce une influence retardatrice plus ou moins grande suivant la nature de la base, *Ostwald* a éliminé cette cause d'irrégularité en extrapolant pour chaque cas le coefficient de vitesse initial.

Rapportés au chiffre trouvé pour la soude caustique, les coefficients de vitesse des bases prennent les valeurs suivantes :

Soude caustique . . . . .	1
Potasse caustique . . . . .	1
Hydroxyde de lithium . . . . .	1,02
Hydroxyde de thallium . . . . .	0,91
Hydroxyde de tétra-éthylammonium . . . . .	0,81
Ammoniaque . . . . .	0,02
Éthylamine . . . . .	0,12
Diéthylamine . . . . .	0,16
Triéthylamine . . . . .	0,14

Reprenant, après ces constatations, le raisonnement déjà fait au sujet des acides, nous voyons que l'activité (saponifiante) des bases est proportionnelle à leur dissociation, et peut être attribuée aux molécules d'eau dépolymérisée qui entrent dans la constitution des « systèmes salins »  $\text{MOH} + \overline{\text{HOH}}$ .

#### L'ÉQUATION D'ÉQUILIBRE DES ÉLECTROLYTES DISSOUS.

Dans une solution aqueuse renfermant une mol.-gr. d'un électrolyte binaire (à ions monovalents), une fraction  $x$  de mol.-gr. subit la dissociation. A l'équilibre on a donc en présence :

de l'eau,  $(1 - x)$  mol.-gr. de subst. non dissociée,  $x$  mol.-gr. de chacun des produits de dissociation.

Le volume de la solution étant de  $V$  litres, les concentrations sont :

conc. constante de l'eau,  $\frac{1 - x}{V}$ ,  $\frac{x}{V}$  et  $\frac{x}{V}$ .

L'équation d'équilibre prend donc la forme :

$$k\pi \frac{1 - x}{V} = k' \frac{x^2}{V^2}$$

$$K = \frac{x^2}{(1 - x)V}$$

$K$  est une constante, qui ne dépend que de la température et de la nature de la substance dissoute.

Pour déterminer la valeur de  $x$  on pourrait procéder par cryoscopie ou par ébullioscopie, mais ces deux méthodes présentent le désavantage d'être liées à des températures quasi fixes. Pour opérer à la température ordinaire on se sert

de la méthode électrochimique : on détermine la conductivité équivalente  $\mu$  de l'électrolyte à la dilution de  $V$  litres, et on calcule  $\mu_\infty$  : le rapport  $\frac{\mu}{\mu_\infty}$  indique alors directement la valeur de  $x$  (1).

Introduisant cette valeur

$$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

dans l'équation d'équilibre, on obtient :

$$K = \frac{\mu^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu) V}$$

Si la théorie est exacte les valeurs corrélatives du degré de dissociation  $x$  et de la dilution  $V$  doivent être telles que  $K$  demeure constant. Or, voici les résultats trouvés par *Ostwald* pour des solutions aqueuses d'*acide acétique* prises à la température de  $25^\circ$  (2).

V	$\mu$	$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$	K
8 litres	4,34	0,0119	0,0000180
16 »	6,10	0,0167	179
32 »	8,65	0,0238	182
64 »	12,09	0,0333	179
128 »	16,99	0,0468	179
256 »	23,82	0,0656	180
512 »	32,20	0,0914	180
1024 »	46,00	0,1266	177

(1) Il semble que cette manière de déterminer  $x$  ne doit être applicable qu'aux solutions aqueuses suffisamment étendues (voir la *Troisième partie*, III, B).

(2) OSTWALD, *Z.*, **2**, 36 et 270. — VAN 'T HOFF et REICHER, *Z.*, **2**, 779.

L'équation d'équilibre des électrolytes binaires est donc absolument confirmée par l'acide acétique. Elle se montre d'ailleurs généralement applicable aux acides monobasiques de conductivité modérée. — Elle l'est même aux acides bibasiques, pourvu que leur degré de dissociation soit inférieur à 50 %. Le fait démontre que ces acides commencent par se comporter en électrolytes binaires, et n'agissent, en solution concentrée, que par une de leurs basicités. L'acide succinique et même l'acide sulfurique rentrent dans cette catégorie.

En ce qui concerne les électrolytes binaires de grande conductivité (sels neutres, acides forts, bases alcalines, etc.), l'équation  $K = \frac{x^2}{(1-x)V}$  se montre inexacte <sup>(1)</sup>.

Pour les électrolytes ternaires, la confirmation expérimentale d'une équation d'équilibre fait encore défaut.

*Application.* — Nous avons vu (page 335) que la vitesse de saponification d'un éther par une base forte se laisse formuler à l'aide d'une constante  $k$ , mais que l'action de l'ammoniaque n'offre pas la même régularité. Voici maintenant la raison principale de cet état de choses : la décomposition de l'éther produit un sel de la base saponifiante, et ce sel peut *éventuellement* exercer une influence retardatrice sur la marche de la réaction. — Les bases fortes, quelque peu diluées, sont quasi totalement dissociées ( $\overset{+}{\text{MOH}} + \overline{\text{HOH}}$ ), et la formation progressive d'un de leurs sels ( $\overset{+}{\text{MOH}} + \overline{\text{H\ddot{A}}}$ ) ne multiplie guère les  $\overset{+}{\text{MOH}}$  et ne fait donc pas rétrograder la dissociation de la base momentanément libre. Mais l'ammoniaque n'est que faiblement dissociable et ne forme qu'un nombre restreint de systèmes actifs ( $\overset{+}{\text{NH}_4\text{OH}} + \overline{\text{HOH}}$ ) ; et comme le sel d'ammonium, produit par la saponification, se

(1) WALDEN a démontré qu'elle est également inapplicable aux solutions d'électrolytes binaires dans  $\text{SO}_2$  liquide. — Concernant les *solutions aqueuses concentrées*, voir la polémique entre JAHN, ÅRRHÉNIUS et NERNST : *Z.*, **33**, **35**, **36**, **37**, **38**, **41**.

dissocie abondamment et multiplie de plus en plus le nombre des  $\text{NH}_4\text{OH}$  dissous, L'ÉQUATION D'ÉQUILIBRE DES ÉLECTROLYTES BINAIRES annonce pour l'ammoniaque rémanente une rétrogradation de la dissociation. La quantité des HOH actifs ne reste donc point proportionnelle à la quantité de l'ammoniaque (momentanément) libre ; et dès lors la persistance d'un coefficient  $k$  ne saurait entrer dans nos prévisions (voir les pages 335 et 355).

*Signification de la constante K de l'équilibre électrolytique* (').

Jusqu'ici nous avons mesuré la force relative des acides (ou des bases) d'après le degré de dissociation de leurs solutions aqueuses. Mais la méthode présente le défaut d'être liée à un degré déterminé de dilution et de donner, suivant la dilution type choisie, une image variable des forces dont on veut établir le rapport.

Les constantes K, au contraire, sont de véritables caractéristiques des acides auxquels elles correspondent : elles varient bien quelque peu d'après la température, mais sont indépendantes de la dilution. On remarque d'ailleurs qu'elles sont d'autant plus fortes qu'elles se rapportent à des substances de fonction chimique plus prononcée.

Constantes K, pour la température  
de 25° (Ostwald).

Acide formique . . . . .	0,000214
» acétique . . . . .	0,0000180
» propionique . . . . .	0,0000134
» butyrique . . . . .	0,0000149
» glycolique . . . . .	0,000152
» chloracétique . . . . .	0,00155

(') OSTWALD, *Journ. f. prakt. Chem.*, **31**, 433 (1885); *Z.*, **3**, 170, 418. — WALKER, *Z.*, **4**, 319. — BETHMANN, *Z.*, **5**, 385. — BADER, *Z.*, **6**, 289. — WALDEN, *Z.*, **8**, 433. — BREDIG, *Z.*, **13**, 289.

Constantes K, pour la température  
de 25° (Ostwald).

Acide trichloracétique . . .	1,21
» benzoïque . . . . .	0,000060
» salicylique . . . . .	0,00102
» para-oxybenzoïque . . .	0,0000286
» ortho-nitrobenzoïque . .	0,00616
» meta-nitrobenzoïque . .	0,000345
» o-amidobenzoïque . . .	0,000009
» p-amidobenzoïque . . .	0,000010
» cinnamique . . . . .	0,0000355 (1)
Bases : Ammoniaque . . . .	0,000023
Méthylamine . . . . .	0,00050
Benzylamine . . . . .	0,000024
Aniline . . . . .	0,0000000011

Quant au sens des constantes K, il se laisse déduire des considérations suivantes. Si nous diluons de plus en plus la solution d'un équivalent d'un acide, il vient un moment où le degré de dissociation atteint, par exemple, la valeur 1/2.

L'équation d'équilibre est alors

$$K = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{(1/2)^2}{1/2 V} = \frac{1}{2V},$$

$$2K = \frac{1}{V}.$$

La valeur  $2K$  nous indique donc la concentration  $\frac{1}{V}$  à laquelle l'équiv.-gr. de l'acide dissous se trouve dissocié à moitié (2). Plus K est grand, plus aussi cette concentration est grande, et plus par conséquent l'acide en question se montre

(1) L'absence des acides minéraux (HCl, HNO<sub>3</sub>, etc.) n'a rien qui doive nous étonner. Nous savons, en effet, que pour ces acides l'équation d'équilibre des électrolytes binaires se montre insuffisante.

(2) D'une manière analogue nous trouverions que les concentrations  $6K$  et  $3/4 K$  correspondent respectivement aux degrés de dissociation  $1/3$  et  $1/4$ .

dissociable. Or nous sommes déjà habitués à considérer une grande dissociabilité comme l'indice d'un caractère chimique bien prononcé.

### LA THÉORIE DES SOLUTIONS ISOHYDRIQUES. (1).

*Arrhenius* s'est posé la question suivante : Quelles sont les conditions à remplir pour que deux solutions différentes puissent être mélangées sans qu'il se produise un déplacement des équilibres de dissociation des substances dissoutes ? Le cas le plus intéressant se rapporte au mélange de deux solutions, dont l'une au moins ne soit qu'imparfaitement dissociée, et qui renferment toutes les deux un produit de dissociation commun. Il s'agira, par exemple, de deux solutions acides, renfermant l'une et l'autre de l'eau dépolymérisée basique ; ou de deux solutions basiques, renfermant l'une et l'autre de l'eau dépolymérisée acide ; ou de deux solutions salines, dérivant d'un même acide ou d'une même base. — L'expérience et la théorie sont d'accord pour démontrer que l'équilibre ne persiste après le mélange que *si le produit de dissociation commun est à la même concentration dans les solutions primitives*. Et les solutions qui remplissent cette condition ont reçu le qualificatif d'*isohydriques*.

La déduction théorique de cette loi n'offre aucune difficulté. Supposons que nous ayons une solution d'acide acétique, où règne l'équilibre

$$K \frac{1-x}{V} = \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V},$$

et une autre d'acétate de sodium, pour laquelle

$$K' \frac{1-x_1}{V_1} = \frac{x_1}{V_1} \cdot \frac{x_1}{V_1}.$$

(1) *ARRHENIUS, Z., 5, 1 (1890).*

Nous simplifions ces équations en y désignant les « concentrations » par de simples lettres, de manière à obtenir :

$$Ku = u_1^2$$

et

$$K'w = w_1^2.$$

Le produit de dissociation commun à ces deux solutions est l'acide ionisé, tel qu'il entre dans la composition des systèmes salins  $C_2H_3O_2H$ -HOH et  $C_2H_3O_2H$ -NaOH. *Si ce produit est de part et d'autre à la même concentration*, nous avons

$$u_1 = w_1,$$

et les solutions sont isohydriques.

Or si nous mêlons, par exemple, un litre de la première solution et quatre litres de la deuxième, le mélange renfermera évidemment le produit de dissociation commun à une concentration non modifiée. Mais les deux autres concentrations qui sont à considérer dans l'équation d'équilibre de l'acide acétique se trouveront réduites au cinquième de leur valeur primitive ; tandis que les deux autres concentrations qui déterminent l'équilibre de dissociation de l'acétate se trouvent réduites aux quatre cinquièmes de leur valeur primitive. — Si nous faisons entrer les concentrations nouvelles dans des équations :

$$K \frac{u}{5} = u_1 \frac{u_1}{5}$$

$$K' \frac{4w}{5} = w_1 \frac{4w_1}{5}$$

nous voyons immédiatement que les constantes K et K' prennent la même valeur que précédemment, et que par conséquent les conditions d'équilibre se trouvent remplies (1). Il

(1) Ce fait est manifestement une conséquence de notre supposition

$$u_1 = w_1,$$

c'est-à-dire du caractère isohydrique des solutions mélangées.

ne se produit donc ni dissociation nouvelle, ni rétrogradation, et dès lors la conductivité électrique du mélange se laisse calculer aisément : elle est déterminée pour un cinquième par l'acide acétique et pour quatre cinquièmes par l'acétate <sup>(1)</sup>.

Deux solutions acides sont isohydriques lorsqu'elles renferment de l'eau dépolymérisée (HOH) de même concentration. Nous pouvons nous demander, à titre d'exemple pratique, à quel degré de dilution il faut mettre l'acide chlorhydrique pour qu'il soit isohydrique avec une solution d'un équivalent d'acide acétique en 8 litres d'eau. Pour cette dernière solution le degré de dissociation ressort du tableau de la page 356, et est de 0,0119 : dans un litre il y a donc  $\frac{0,0119}{8} = 0,0015$  équivalent d'eau dépolymérisée.

L'acide chlorhydrique, de son côté, peut être considéré comme existant quasi totalement à l'état de systèmes salins HCl, HOH. Pour que l'eau dépolymérisée soit de part et d'autre à la même concentration, il faut dissoudre un équivalent-gramme d'acide chlorhydrique dans une quantité d'eau telle que  $\frac{1}{V} = 0,0015$ , c'est-à-dire dans 667 litres.

#### IV. — Suite à l'étude des équilibres.

##### La loi des phases.

Dans un système en équilibre nous trouvons à considérer :

1° Le nombre des *substances* qui le composent.

2° Le nombre des milieux physiquement homogènes entre lesquels les substances se trouvent réparties. Ces milieux ont reçu le nom de *phases*.

---

(1) Cette remarque indique le moyen de contrôler la théorie par l'expérience.

3° Les conditions d'existence ou *variables du système*, notamment *la température, la pression, et la concentration des phases*.

L'expérience et la théorie sont d'accord pour démontrer que plus grand est le nombre des phases formées par un nombre déterminé de substances, moins il faut connaître de variables pour être absolument fixé quant à l'état du système.

En effet, pour  $n$  substances le nombre des phases coexistantes ne dépasse jamais  $n + 2$ , et le maintien d'un pareil système n'est possible que dans des conditions uniques de température, de pression et de concentration des phases. La réalisation de l'équilibre constitue donc une information suffisante par elle-même et rend superflue toute indication concernant les variables. — Si on nous dit, par exemple, qu'un système en équilibre est formé de glace, d'eau liquide et de vapeur d'eau (1 substance, 3 phases), nous savons fort bien que la température est de  $0^{\circ},00747$  C. et la pression de 4,57 millimètres de mercure ; et nous possédons ainsi toutes les données nécessaires au calcul de la concentration des phases (1).

Mais  $n$  substances peuvent aussi ne former que  $n + 1$  phases, et alors nous devons connaître *une* variable avant que l'état du système soit suffisamment défini. — Pour l'eau, par exemple, un système de ce genre peut consister en eau liquide et vapeur, eau et glace ou glace et vapeur ; et dans chaque cas l'indication de la température (ou d'*une* autre variable) suffit pour que nous puissions trouver toutes les conditions de l'équilibre (voir plus loin l'étude de l'eau).

Si le nombre des phases descend à  $n$ , l'information ne devient suffisante que par l'indication de *deux* variables. — La vapeur d'eau, par exemple, peut exister isolément entre des limites très étendues de température, de pression et de concentration. Mais dès que l'on nous indique deux de ces variables, nous savons absolument à quoi nous en tenir et calculons aisément la troisième.

---

(1) Nous connaissons, en effet, les propriétés physiques des trois états de l'eau.

Pour certains systèmes le nombre des phases peut encore diminuer, et devenir  $n - 1$ ,  $n - 2$ , etc. Mais la variabilité des conditions d'existence devient alors de plus en plus grande, et la théorie finit par perdre de sa simplicité. Nous nous bornerons à considérer les trois premiers cas, de sorte que les systèmes à examiner pourront être classés de la manière suivante :

$$n \text{ substances } \begin{cases} n + 2 \text{ phases : système } \textit{invariable}. \\ n + 1 \text{ phases : système } \textit{univariable} \text{ (à un degré de liberté)}. \\ n \text{ phases : système } \textit{bivariable} \text{ (à deux degrés de liberté)}. \end{cases}$$

Telle est la teneur de la *loi des phases*, élaborée par *Gibbs*, et confirmée par les travaux de nombreux expérimentateurs. Nous citerons : *Bakhuis Roozeboom*, *van 't Hoff* et *Bancroft* <sup>(1)</sup>.

L'étude de deux ou trois applications importantes élucidera le sens de nos énoncés, et nous fournira l'occasion de faire connaissance avec d'intéressants procédés de représentation graphique.

#### SYSTÈMES FORMÉS D'UNE SEULE SUBSTANCE ( $n = 1$ ).

##### L'eau <sup>(2)</sup>.

Pour un système formé *uniquement* de molécules  $H_2O$ , le nombre des phases peut être de 3, 2 ou 1.

La coexistence de *trois phases*, c'est-à-dire de glace, d'eau liquide et de vapeur, n'est possible qu'à la température de  $0^{\circ},0075$  (du thermomètre centigrade), sous la pression de

(1) W. GIBBS, *Transactions of the Connecticut Academy*, 1874-1878. — BAKHUIS ROOZEBOOM, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, depuis 1884 ; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, depuis 1888 ; *Die heterogenen Gleichgewichte*, Braunschweig, 1902. — BANCROFT, *The phase rule* (*Journ. of physical chemistry*), 1897. — MEYERHOFFER, *Die Phasenregel*, Leipzig-Wien, 1893.

(2) ROOZEBOOM, *Recueil*, 6, 280.

4,57 millimètres de mercure <sup>(1)</sup>, et dans des conditions bien connues de concentration. La seule notion de l'équilibre nous renseigne donc complètement sur l'état du système.

Pour *deux phases* nous pouvons avoir l'une des combinaisons : *eau liquide et vapeur*, *eau et glace* ou *glace et vapeur*. — Supposons qu'il s'agisse *de la première*, et qu'on nous indique la température du système : une table des tensions de vapeur nous permettra de lire la pression d'équilibre, et de la connaissance de  $p$  et  $t$  nous déduirons aisément les concentrations des phases. — Si pour le même système « *eau et vapeur* » on nous indiquait seulement la concentration de la phase gazeuse, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes occupé par une mol.-gr. de vapeur d'eau, nous n'aurions qu'à établir l'équation :

$$\text{concentration} = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT},$$

et à consulter derechef la table des tensions de vapeur. Nous y verrions que le rapport  $\frac{p}{T}$  ne prend qu'une seule fois la valeur qui convient à notre équation. Nous connaîtrions donc  $p$  et  $T$  (température absolue), et pour compléter notre connaissance du système nous n'aurions plus qu'à nous baser sur les données acquises pour chercher la concentration de la phase liquide.

---

(1) Il est évidemment logique d'écarter toute pression autre que celle qui est exercée par la phase gazeuse du système, ou par l'intermédiaire de cette phase ; et dès lors nous devons équilibrer la pression extérieure avec la tension de vapeur commune de l'eau liquide et de la glace, à la température de congélation. Or, cette tension n'est que de 4,57 millimètres de mercure, et sous une pression si réduite l'eau se congèle à 0°,0075.

Si, en déterminant le point de congélation (ou de fusion) de l'eau, on laisse l'air atmosphérique pénétrer la phase gazeuse et peser directement sur les phases condensées, on trouve que la température de congélation est de 0° C. — La raison en est que l'eau, contrairement à la généralité des substances, diminue de volume en passant de l'état solide à l'état liquide, et que par conséquent une augmentation de pression constitue une circonstance favorable à la liquéfaction et abaisse légèrement la température qui correspond au changement d'état.

L'exemple démontre que lorsqu'une substance, de propriétés bien connues, forme un système de deux phases, l'indication de la nature des phases et d'une variable constitue une information suffisante.

Des considérations analogues s'appliquent aux deux autres combinaisons possibles ; mais je laisse au lecteur le soin de les développer.

Lorsque l'eau ne forme qu'une seule phase, le système possède deux degrés de liberté, et n'est défini que par l'indication de deux variables. — Si nous avons affaire, par exemple, à de la vapeur d'eau, la connaissance de la température ne nous permet pas de calculer la pression et la concentration. Mais si on nous donne la température et la pression, ou la température et la concentration, ou la pression et la concentration, nous déduisons aisément la valeur de la variable manquante.

Les équilibres de l'eau se laissent admirablement résumer en un diagramme de température et de pression (fig. 61).

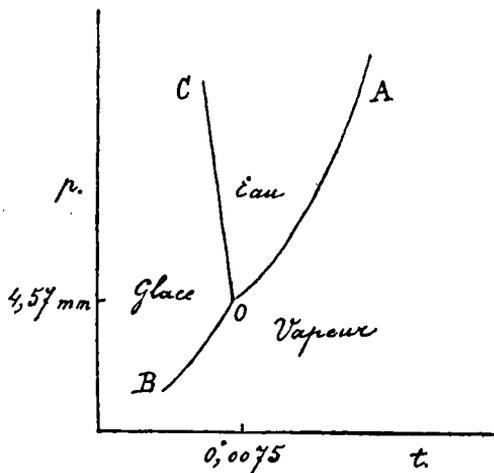


FIG. 61.

Le triple point O, confluent des trois courbes, correspond à la température  $0^{\circ},0075$  et à la pression de 4,57 millimètres, et détermine par conséquent les conditions de coexistence des trois phases de l'eau.

Si, partant de ce point, nous élevons la température, la glace fond et ne laisse en présence que de l'eau liquide et de la vapeur. Encore, ces deux phases ne sont-elles en équilibre que si, à chaque température, nous mettons le système sous une pression égale à sa propre tension de vapeur (sinon il y aurait évaporation du liquide ou condensation de la vapeur). Or, les

points successifs de la *courbe* OA déterminent précisément les valeurs correspondantes de la température et de la tension de vapeur de l'eau liquide, et nous représentent les conditions de coexistence des deux phases en question. — On remarquera que cette courbe ne s'étend que du point O jusqu'à un point A, correspondant à la température critique de l'eau ; et que par conséquent la variabilité du système diphasé n'est pas illimitée.

Si, partant du point O, nous abaissons la température, la phase liquide disparaît par congélation ; mais si nous avons soin d'observer les conditions de température et de pression marquées par la *courbe* OB, nous maintenons en présence *de la glace et de la vapeur*. La courbe en question nous représente, en effet, la tension de vapeur de la glace en fonction de la température. Elle relie probablement le triple point au zéro absolu de température, mais n'est expérimentalement connue que pour une petite partie de son parcours.

Nous pouvons enfin nous écarter du point O par une augmentation de la pression extérieure. La phase gazeuse disparaît alors par condensation, et laisse en présence *de l'eau liquide et de la glace*. Toutefois la coexistence de ces phases n'est possible que dans les conditions de température et de pression marquées par la *ligne* OC. La direction de celle-ci montre que, dans le cas actuel (1), le point de congélation s'abaisse à mesure que la pression augmente.

Si maintenant nous sortons d'une courbe, en modifiant soit la température soit la pression du système diphasé qu'elle représente, nous nous engageons dans l'une des *aires* AOB, BOC et COA, et nous nous trouvons dès lors dans un domaine *de systèmes de phase unique*. Dans les limites de ce domaine nous pouvons passer d'un point à un autre, par une modification de la température ou de la pression, ou des deux à la fois, sans cesser d'avoir affaire à une seule phase. La figure montre suffisamment bien les limites des modifications permises.

*Autre exemple.* — *Le soufre* nous offre à considérer les quatre états suivants : cristaux rhombiques, cristaux monocli-

---

(1) Pour presque toutes les substances la ligne OC s'infléchit vers la droite, et non pas vers la gauche. L'eau constitue un cas exceptionnel.

niques, soufre fondu, vapeur. Il forme plusieurs systèmes triphasés « invariables » (1).

*Remarque.* — Parmi les systèmes formés d'une seule substance, il faut ranger ceux qui proviennent de la vaporisation partielle ou totale du perchlorure de phosphore, du sulfhydrate d'ammonium, et de telle autre substance pure dont la vapeur accuse une dissociation plus ou moins avancée. La raison en est qu'une vapeur, même dissociée, nous représente en somme la substance dont elle émane : elle a la composition globale de cette substance, et est prête à nous la rendre par condensation.

*Règle générale.* — Le nombre des substances entrant dans la composition d'un système doit être évalué au minimum. Nous verrons encore d'autres applications de cette prescription très importante.

#### SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX SUBSTANCES ( $n = 2$ ).

##### *Premier exemple :*

L'eau et un sel soluble, impropre à former des hydrates cristallins (2).

En étudiant les équilibres de l'eau (dont le schéma se trouve reproduit par les lignes ponctuées de la figure suivante), nous avons appris qu'au triple point O, situé au confluent des courbes OA et OB, l'eau liquide et la glace ont, non seulement même température, mais aussi même tension de vapeur (3).

(1) REICHER et VAN 'T HOFF, *Recueil*, 2, 246.

(2) BANCROFT, *The phase rule* (New-York 1897), page 38.

(3) En effet les deux phases dont il s'agit sont en équilibre avec une même troisième, notamment avec de la vapeur exerçant une pression de 4,57 millimètres de mercure.

D'une manière analogue, une solution prise à son point de congélation normal <sup>(1)</sup> a la même tension de vapeur que la glace qu'elle dépose ; et la température ainsi que la pression du système

« *glace-solution-vapeur* » correspondent à un nouveau triple point  $O''$ , déterminé par le confluent de la courbe  $OB$  (tensions de vapeur de la glace) et de la courbe  $O''A''$  (tensions de vapeur de la solution). Comme la présence de la matière dissoute a pour effet de diminuer la tension

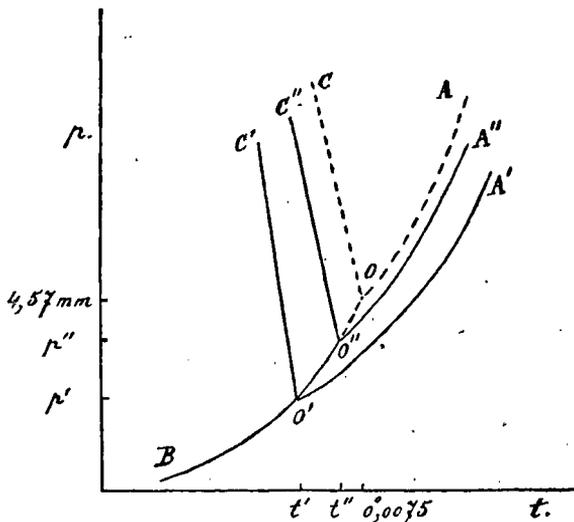


FIG. 02.

de vapeur, la courbe  $O''A''$  est située plus bas que  $OA$ , et par là même le triple point  $O''$  se trouve au-dessous et vers la gauche du point  $O$  <sup>(2)</sup>.

Si maintenant nous convenons de faire en sorte que notre système eau + sel soluble renferme constamment un excédent de sel non dissous, toute phase liquide devient nécessairement une solution saturée, dont la congélation éventuelle fournit, non pas de la glace pure, mais un mélange cryohydratique de glace et de sel <sup>(3)</sup>. Par une congélation partielle nous pouvons

(1) Déterminé sous une pression égale à la tension de vapeur de la solution.

(2) La diminution de la tension de vapeur d'une solution correspond donc nécessairement à un abaissement du point de congélation : le point  $O''$  se trouve à la gauche du point  $O$ , et par conséquent la température  $t''$  est inférieure au point de congélation du dissolvant pur.

(3) Voir page 162.

donc réaliser la combinaison : *sel solide, glace, solution saturée et vapeur émise*, c'est-à-dire un système de  $n + 2$  phases, dont l'existence n'est possible qu'à la température de congélation  $t'$  de la solution saturée, et sous une pression  $p'$  égale à la tension de vapeur commune de la glace formée et de la solution. Ces conditions d'équilibre correspondent au point  $O'$  du diagramme.

Si nous nous écartons de ce point en augmentant la température et la pression conformément aux prescriptions de la courbe  $O'A'$ , la glace disparaît par fusion, mais le *sel, la solution saturée et la vapeur* fournissent une série de systèmes triphasés. La courbe  $O'A'$  correspond, en effet, à des solutions saturées, de température et de concentration variables, et nous dit la tension de vapeur de ces solutions.

Partant du même point  $O'$ , si nous abaissons la température tout en observant les pressions déterminées par la courbe  $O'B$ , la phase liquide disparaît, mais le *sel solide, la glace et la vapeur émise* par cette dernière nous donnent une nouvelle série de systèmes triphasés <sup>(1)</sup>.

Enfin, nous pouvons aussi augmenter considérablement la pression tout en diminuant légèrement la température, et réaliser les conditions d'équilibre qui correspondent aux points successifs de la ligne  $O'C'$ . Nous obtenons ainsi des systèmes triphasés, composés de *glace, sel et solution saturée*.

Quant aux systèmes à  $n$  (c'est-à-dire deux) phases, ils sont localisés dans les aires comprises entre les courbes dont le confluent est en  $O'$ . En effet, si de quelque point de la courbe  $O'B$  ou  $O'C'$  nous nous écartons vers la gauche, soit en abaissant la température, soit en augmentant ( $O'B$ ) ou en diminuant ( $O'C'$ ) la pression, il ne nous restera que *du sel et de la glace* (aire  $BO'C'$ ). Si de la courbe  $O'B$  ou  $O'A'$  nous nous écartons vers le bas de la figure, soit en augmentant la température, soit en diminuant la pression, il ne nous restera que *du sel et de la vapeur d'eau* (aire  $BO'A'$ ). Enfin, de la courbe  $O'A'$  ou  $O'C'$  nous pouvons nous engager dans l'aire  $A'O'C'$ , soit en augmentant la pression, soit en diminuant ( $A'O'$ ) ou

(1) La tension de vapeur du sel est supposée négligeable.

en augmentant ( $C'O$ ) la température, et il ne nous restera alors que *du sel et une solution saturée*.

Pour traiter un exemple, nous prenons le système « sel, solution saturée et vapeur » en quelque point de la courbe  $O'A'$ , et nous abaissons légèrement la température, sans modifier la pression extérieure. La conséquence sera : diminution de la tension de vapeur, rupture de l'équilibre entre cette tension et la pression extérieure, condensation de la phase gazeuse, dilution momentanée de la solution et dissolution de sel jusqu'à saturation nouvelle. Si les choses vont ainsi jusqu'à la disparition totale de la phase gazeuse, il ne restera qu'une solution saturée et un excédent de sel.

Le lecteur n'aura pas de peine à imaginer une série de transformations du même genre.

Mais il nous reste à faire abstraction de notre supposition restrictive, et à faire entrer en ligne de compte *les solutions non saturées*. Or, les propriétés d'une pareille solution, prise à sa température de congélation, correspondent forcément à quelque point de la courbe  $OO'$  (1). En effet, les caractéristiques  $t''$  et  $p''$  doivent être intermédiaires entre celles de la solution saturée de tout à l'heure, et celles de l'eau pure. Au point  $O''$  nous pouvons donc réaliser un système de  $n + 1$  phases : *glace, solution non saturée et vapeur*.

Si du point  $O''$  nous nous écartons dans la direction de la courbe  $O''A''$ , c'est-à-dire si nous augmentons la température tout en réglant convenablement la pression, nous fondons la glace, mais maintenons en présence *une solution* de concentration sensiblement constante (2) *et de la vapeur d'eau*.

Si, d'autre part, nous augmentons la pression tout en abaissant convenablement la température, nous pouvons déplacer les conditions du système le long de la *ligne  $O''C''$* , et conserver les deux phases : *glace et solution non saturée*.

Enfin, si nous abaissons la température, tout en réglant la pression d'après la tension de vapeur de la glace, nous aurons

(1) Abstraction faite des deux points extrêmes  $O$  et  $O'$ .

(2) En effet, dès que la glace est fondue, la concentration de la solution n'est plus influencée que par la dilatation thermique. Nous supposons d'ailleurs que la quantité de glace initialement présente soit très petite.

de la *vapeur*, de la *glace* de plus en plus abondante, et une *solution* qui ira sans cesse en se concentrant ; et cet état de choses persistera jusqu'à la rencontre du point cryohydratique  $O'$ .

Ayant un système correspondant à quelque point de la courbe  $O''A''$ , si nous diminuons la pression extérieure ou si nous élevons la température, la solution s'évapore et se concentre, éventuellement jusqu'à saturation. Elle finit même par déposer des cristaux de manière à former (temporairement du moins) un système triphasé, trouvant place sur la courbe  $O'A'$ . — Si, au contraire, nous augmentons la pression extérieure, ou si nous abaissons la température, il y a condensation de vapeur et dilution progressive de la solution ; et ce processus peut éventuellement être poursuivi jusqu'à la disparition totale de la phase gazeuse.

D'une manière analogue, si nous nous trouvons en quelque point de la ligne  $O''C''$ , un abaissement de la température ou de la pression provoque une formation de glace <sup>(1)</sup> et une concentration progressive de la solution, jusqu'à ce que les conditions du système finissent par correspondre à quelque point de la ligne  $O'C'$ , et permettre (momentanément du moins) l'apparition de trois phases : sel, glacé, solution saturée. — Si, au contraire, nous élevons la température ou la pression, nous provoquons la fusion progressive de la glace et la dilution de la solution. Éventuellement ce processus pourra conduire également à un *système monophasé*, consistant en une *solution non saturée*.

Si nous récapitulons maintenant toutes les possibilités signalées, nous voyons qu'un système d'eau et de sel peut former :

4	phases : sel, glace, solution saturée, vapeur.	point	$O'$ du diagramme.
3	» sel, solution saturée, vapeur . . . . .	courbe	$O'A'$ .
3	» sel, glace, vapeur . . . . .	»	$O'B$ .
3	» sel, glace, solution saturée. . . . .	»	$O'C'$ .
2	» sel, solution saturée . . . . .	aire	$C'O'A'$ .
2	» sel, vapeur d'eau . . . . .	»	$BO'A'$ .
2	» sel, glace . . . . .	»	$BO'C'$ .
3	» glace, solution non saturée, vapeur.	courbe	$OO'$ .

(1) La congélation de l'eau est facilitée par une diminution de la pression.

2	phases :	solution non saturée, vapeur . . .	}	aire	AOO'A'.
1	»	solution non saturée . . . . .	}		
2	»	solution non saturée, glace . . .	}	»	COO'C'.
1	»	solution non saturée . . . . .	}		

Conformément à la théorie, le système de quatre phases est défini par lui-même ; tandis que les conditions de coexistence de trois ou de deux phases demandent à être fixées par l'indication d'une ou de deux variables. Le lecteur s'en persuadera aisément s'il veut tenir bien compte 1° de la solubilité propre du sel, et 2° des renseignements fournis par nos chapitres consacrés à la cryoscopie, à l'ébullioscopie et à la constitution des solutions salines.

*Deuxième exemple :*

L'eau et un sel soluble, capable de cristalliser avec aq. :  
l'eau et le chlorure ferrique (').

Lorsqu'un sel est capable de contracter avec l'eau des combinaisons cristallines, on se préoccupe avant tout d'établir les *courbes de solubilité* du sel anhydre et de ses dérivés hydratés.

Strictement parlant, chaque détermination de solubilité devrait être faite sous une pression égale à la tension de vapeur de la solution saturée. Mais, dans l'immense majorité des cas, la quantité de matière dissoute est si faiblement influencée par une modification de la pression régnante, que l'on se permet de faciliter les manipulations en opérant sous pression atmosphérique.

La figure 63 nous montre comment les courbes du chlorure ferrique et de ses hydrates se laissent grouper en *un diagramme de température et de concentration*. La température est marquée en degrés centigrades, et la concentration en poids moléculaires. Une solution de 2,5 Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> en 97,5 H<sub>2</sub>O (voir le 10° trait vertical de la figure) se compose donc de 2,5 × 325 grammes de chlorure ferrique et de 97,5 × 18 grammes d'eau.

(1) BAKHUIS ROOZEBOOM, Z, 10, 477 (1892).

Voici maintenant l'interprétation du diagramme.

Au point A la quantité du chlorure est nulle et la température est de 0° : l'eau liquide se trouve en équilibre avec la glace <sup>(1)</sup>.

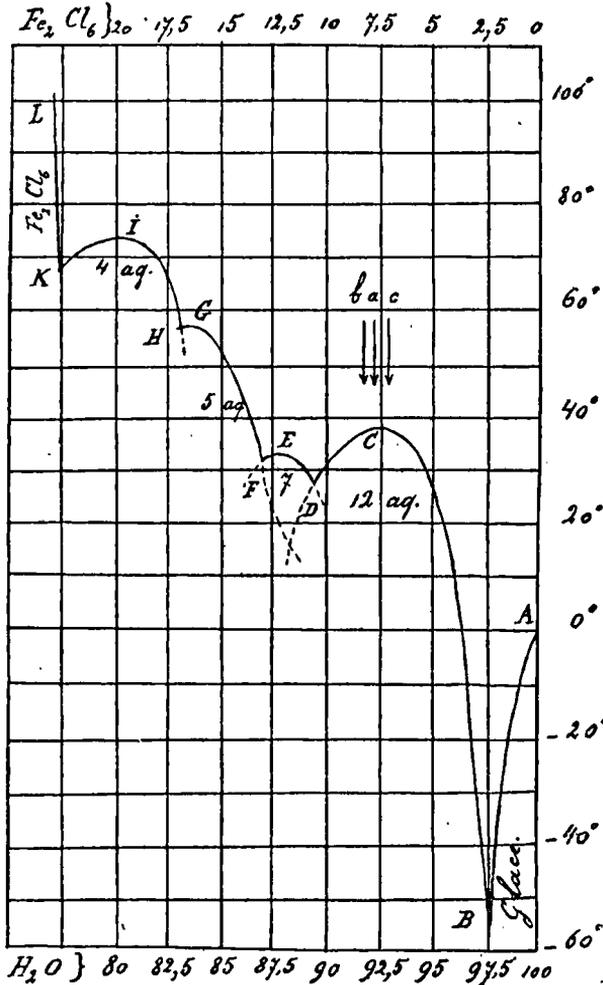


FIG. 63.

Supposons maintenant que nous ayons affaire à des solutions de plus en plus riches en sel dissous.

(1) Rappelons-nous que nous opérons sous pression atmosphérique, et non pas sous la pression de 4,57 millimètres.

Aussi longtemps que la concentration n'excède pas 2,5  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  pour 97,5  $\text{H}_2\text{O}$ , la solution peut déposer de la glace ; et la courbe AB, allant de  $0^\circ$  à  $-55^\circ$  marque la succession des points de congélation.

Au point B, la solution est saturée d'hydrate avec 12 aq., et par un enlèvement de chaleur latente nous pouvons provoquer la solidification totale du système en un mélange cryohydratique de glace et de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , 12 aq.

Pour des solutions de concentration plus forte (de 2,5 à 11  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  pour 97,5 à 89  $\text{H}_2\text{O}$ ), la cristallisation se fait à température plus élevée et fournit du chlorure avec 12 aq. — Au point C, correspondant à la température de  $37^\circ$ , la solution a la même composition que les cristaux, de sorte que par un enlèvement de chaleur latente nous pouvons provoquer la solidification totale du système. La température de  $37^\circ$  nous apparaît donc comme étant le point de fusion de l'hydrate avec 12 molécules d'eau.

De B en C la solution est moins concentrée que le sel hydraté, de C en D elle l'est davantage. Néanmoins jusqu'au point D le même hydrate (avec 12 aq.) continue à cristalliser.

En D une nouvelle phase solide fait son apparition : une solution de 11  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  en 89  $\text{H}_2\text{O}$ , et de la température de  $27^\circ$ , est en équilibre avec les substances cristallines  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , 12 aq. et  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , 7 aq. Elle est en outre saturée, et peut être solidifiée tout entière en un mélange des deux sels hydratés.

Au point E la solution est de même richesse en chlorure anhydre que le sel avec 7 aq. La température de  $32^\circ,5$  est le point de fusion de ce sel.

Si nous continuions ainsi à suivre les courbes ABCDE..., nous verrions qu'au point F ( $31^\circ$ ) apparaît l'hydrate avec 5 aq., dont le point de fusion se trouve en G (à  $56^\circ$ ) ; qu'en H apparaît l'hydrate avec 4 aq., point de fusion  $73^\circ,5$  ; et au point K ( $66^\circ$ ) viendrait enfin le chlorure anhydre.

La courbe de solubilité KL n'a pu être poursuivie au delà de  $100^\circ$ , à cause de l'instabilité du chlorure ferrique.

Pour mieux comprendre la signification du diagramme, prenons une solution dont la température et la concentration correspondent au point  $\alpha$  de la figure.

Si nous abaissons la température jusqu'à  $37^\circ$ , nous rencon-

trons la courbe BCD au point C, et en continuant alors à enlever de la chaleur nous pouvons solidifier totalement le système à température constante. — Si, d'une manière analogue, nous partons du point *b* ou du point *c*, nous rencontrons la courbe à gauche ou à droite du point C. Dans les deux cas un refroidissement ultérieur provoque la cristallisation du sel avec 12 aq. Mais dans le premier, comme la solution est plus riche en chlorure anhydre que ne le sont les cristaux déposés, elle se concentre progressivement et passe par les états inscrits sur la courbe CD, jusqu'à ce que à 27° (point D) commence la cristallisation mixte avec 12 et 7 aq. Dans le deuxième cas (partant du point *c*), la solution, moins riche que le sel avec 12 aq., s'appauvrit par cristallisation et passe par les états successifs de la courbe CB, jusqu'à ce que la cristallisation soit accompagnée d'une formation de glace (apparition d'un cryohydrate).

J'ai déjà dit que *Bakhuis Roozeboom* déterminait la solubilité sous pression atmosphérique, mais que ses résultats ne sont pas sensiblement différents de ceux qu'il aurait obtenus en opérant, dans chaque cas particulier, sous une pression conforme à la théorie des phases. Les systèmes représentés par le diagramme peuvent donc être complétés (en imagination) par l'adjonction d'une phase gazeuse de concentration théorique ; et nous avons dès lors :

$n + 2$ , c'est-à-dire quatre, phases aux points B, D, F, H, K. — En B nous trouvons de la glace, du sel avec 12 aq., une solution saturée et de la vapeur. En D, F, H et K, nous observons deux sels, inégalement hydratés, une solution saturée et de la vapeur. Pour définir l'un de ces systèmes « invariables » il suffit de signaler la coexistence de quatre phases et de spécifier la nature des hydrates déposés. —

$n + 1$ , c'est-à-dire trois, phases sur toutes les courbes. — Sur la courbe BCD nous rencontrons des systèmes triphasés comprenant du sel avec 12 aq., une solution saturée et de la vapeur. La définition d'une pareille combinaison demande non seulement la spécification de la phase solide mais aussi la fixation d'une variable <sup>(1)</sup>. —

(1) On dira la concentration de la solution, la tension de vapeur du

$n$ , c'est-à-dire deux, phases dans l'aire disposée au-dessus des courbes. — Ces phases sont évidemment une solution non saturée et sa vapeur émise ; et la définition d'un pareil système demande l'indication de *deux* variables.

*Remarques :*

1° Pour simplifier cet exposé, déjà passablement long, je fais abstraction des phénomènes de sursaturation et des états marqués par les lignes ponctuées de la figure.

2° Le *sulfate de soude*, le *chlorure de calcium*, et d'autres sels encore, ont donné lieu à des études semblables à celle que nous avons relatée au sujet du chlorure ferrique.

3° Au point de vue de la loi des phases, un sel dissous ne compte que pour une seule substance, quel que soit son état de dissociation électrolytique. Cette remarque rappelle celle que nous avons déjà présentée au sujet des substances dissociables par la chaleur.

*Troisième exemple :*

La dissociation du carbonate de calcium.

Lorsqu'on décompose le carbonate de calcium par la chaleur, la pression de l'acide carbonique atteint une valeur qui dépend uniquement de la température. Aussi longtemps qu'il reste du carbonate non décomposé, une seule variable détermine donc absolument les conditions de l'équilibre.

La combinaison  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  revêt ainsi le caractère d'un système à  $n + 1$  phases ; et comme les phases sont manifestement au nombre de trois, les *substances* ne peuvent être que deux.

---

système ou la température. Encore cette dernière ne fournit-elle pas toujours un renseignement non équivoque (voir la courbe).

Cette conclusion paraît tout d'abord étrange, mais n'a cependant rien qui doive nous offusquer. Car le système en question se laisse comparer à l'un de ceux qui dans la figure 62 se trouvent localisés le long de la courbe O'A'. Nous avons sur cette courbe *une substance soluble et de l'eau* formant les trois phases : *corps solide, solution saturée, vapeur émise* ; maintenant nous rencontrons *de la chaux et de l'anhydride carbonique* formant les trois phases : *chaux, combinaison chimique de chaux et d'anhydride carbonique, gaz émis*. Le carbonate nous apparaît donc comme une espèce de solution solide et saturée de chaux dans l'anhydride carbonique : il joue le rôle d'une phase, mais non pas d'une substance.

Nous pouvons d'ailleurs étendre encore la comparaison, et rompre l'équilibre de l'un et de l'autre système par une élévation de la température ou par une diminution de la pression extérieure. Dans les deux cas, nous faisons s'évanouir la phase de composition complexe, et ne maintenons en présence que des substances isolées : un corps solide et de la vapeur d'eau, ou de la chaux et du gaz carbonique. Ces deux derniers corps constituent donc bien les seules *substances* que nous ayons à considérer dans les systèmes qui proviennent de la dissociation du calcaire.

*Remarque.* — Cet exemple nous ramène une fois de plus aux observations déjà présentées relativement à l'évaluation du nombre des *substances* qui entrent dans la composition d'un système. On peut dire, avec *van 't Hoff*, que ce nombre est supérieur d'une unité au nombre des dosages que l'on *doit* faire pour connaître la composition quantitative de la plus complexe des phases possibles. Lorsqu'un système, composé de plusieurs sels neutres et d'eau, comprend les métaux M et M' et les résidus halogéniques A et A', on peut considérer comme *phase de complexité maxima* une solution des sels MA, MA', M'A, M'A'. Or, l'analyse complète d'une pareille solution ne demande que trois dosages (connaissant, par exemple, M, M' et A, on peut *calculer* A'), de sorte que le système ne comporte que quatre « substances » (y compris l'eau).

## LES SYSTÈMES CONDENSÉS.

Dans ce traité nous pouvons nous dispenser d'entrer dans de longs détails concernant la théorie et la représentation graphique des systèmes à trois ou quatre substances. Le lecteur, désireux d'approfondir le sujet, trouvera de précieux renseignements dans les monographies de *Meyerhoffer* et de *Bancroft*, et surtout dans les Leçons de chimie physique de *van 't Hoff* (Paris 1898-1900) et dans la conférence du même savant à la Société Chimique de Berlin (1).

Mais notre exposé serait par trop incomplet si nous n'ajoutions quelques mots concernant l'étude simplifiée des systèmes condensés.

La température d'équilibre d'un système de deux où plusieurs phases se trouve nécessairement en rapport avec la pression extérieure. C'est ainsi que l'eau liquide et sa vapeur ne peuvent coexister d'une manière permanente que si les variables  $p$  et  $t$  sont réglées l'une d'après l'autre. Et la même considération s'applique à la coexistence de glace et de vapeur ou même d'eau liquide et de glace.

Mais lorsqu'on n'envisage que des phases condensées, c'est-à-dire solides ou liquides, une variation même assez forte de la pression régnante n'exerce sur la température d'équilibre qu'une influence bien faible. Aussi se permet-on de simplifier la recherche expérimentale, et de déterminer la température d'équilibre (ou de transition) tout simplement sous la pression de l'atmosphère.

Nous avons déjà signalé ce mode opératoire à propos du chlorure ferrique. Mais les applications sont nombreuses, et nous en citerons quelques-unes.

1° La modification solide et la modification liquide d'une même substance peuvent coexister au point de fusion. L'ensemble constitue un « système invariable », qui pour une substance comprend trois phases : le solide, le liquide et

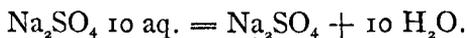
---

(1) *Berichte*, 35, 4252.

l'atmosphère (cette dernière remplaçant en quelque sorte la *phase-vapeur* absente).

2°) Deux modifications allotropiques d'une même substance se font équilibre au *point de transition*, de manière à constituer un système analogue au précédent. Pour *le soufre*, par exemple, le point de transition se trouve à 95°,6 : la forme rhombique est stable au-dessous, et la forme monoclinique au-dessus de cette température.

3°) Au-dessous de 33° le sel de Glauber est stable, mais au-dessus de cette température il se décompose d'après l'équation



A 33° on peut réaliser un « système invariable », composé de deux substances :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , et de quatre phases : le sulfate hydraté, le sulfate anhydre, une solution saturée (pour 1000  $\text{H}_2\text{O}$  elle renferme 64  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et l'atmosphère (remplaçant la vapeur émise).

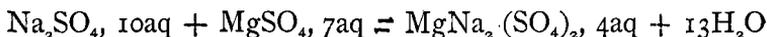
4°) Lorsqu'on triture ensemble du tartrate droit et du tartrate gauche de sodium et d'ammonium on obtient du racémate inactif, pourvu que la température soit supérieure à 28°. Nous savons d'ailleurs que la cristallisation séparée des deux sels énantiomorphes ne se produit qu'en deçà de cette température. Suivant les conditions de l'expérience la réaction



se fait donc dans l'un sens ou dans l'autre. Au point de transition (28°) peuvent coexister en équilibre : le sel avec 4aq. (qu'il soit dextrogyre ou lévogyre, ou qu'il réalise les deux modifications actives, il ne compte que pour une seule phase)<sup>(1)</sup>, le racémate avec 2aq, une solution saturée, l'atmosphère. Le nombre des substances étant de deux (le tartrate et l'eau) la combinaison de quatre phases constitue un système invariable.

(1) Les deux modifications actives sont également solubles, également hydratées. *Wegscheidler*, (*Z.* 43, 98) les appelle thermodynamiquement égales.

## 5°) La réaction



se fait dans l'un sens ou dans l'autre suivant que la température est supérieure ou inférieure à 22°. Au point de transition peuvent coexister les cinq phases suivantes :  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10aq$ ,  $\text{MgSO}_4, 7aq$ , du sulfate double avec  $4aq$  (de l'astrakanite), une solution saturée ( $1000 \text{H}_2\text{O}$ ,  $46\text{MgSO}_4$  et  $20\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et l'atmosphère. Étant donné que le nombre des substances est de trois ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), la combinaison de cinq phases constitue un système invariable. — *van 't Hoff* et ses collaborateurs ont étudié les équilibres et les transformations de nombreuses combinaisons de sels, dans le but d'élucider l'origine des minéraux complexes que l'on rencontre dans les mines de Stassfurt.

Tous les exemples cités tombent sous l'application de deux remarques très importantes.

a) Pour motiver l'invariabilité des systèmes considérés nous avons fait intervenir l'atmosphère comme une phase adjonctive, destinée à parfaire le nombre  $n + 2$ . Mais les faits sont interprétés d'une manière tout aussi satisfaisante lorsqu'on admet que, grâce à la fixation conventionnelle d'une variable (la pression), le caractère de l'invariabilité revient déjà à un système qui, pour  $n$  substances, ne comprend que  $n + 1$  phases.

b) La transformation éventuelle d'un système condensé se passe à température fixe, mais avec absorption ou dégagement de chaleur suivant que la modification à transformer trouve sa période de stabilité au-dessous ou au-dessus du point de transition. Supposons, par exemple, que nous ayons une substance mi-solide mi-fondue, et que nous dérangions l'équilibre en communiquant au système une certaine quantité de chaleur. Nous savons que nous provoquerons un progrès de la fusion, c'est-à-dire une transformation endothermique de la modification stable à basse température. — En enlevant de la chaleur au système, nous déterminerions un progrès de la solidification, c'est-à-dire une transformation exothermique de la modification stable au-dessus de la température d'équilibre.

Les phénomènes signalés aux 2°, 3°, 4° et 5° se prêtent à des considérations absolument semblables ; et tous viennent à l'appui du *théorème de Le Chatelier*, d'après lequel tout dérangement apporté à l'équilibre d'un système s'accompagne d'effets qui réagissent contre le dérangement. Un apport de chaleur, qui serait de nature à produire une élévation de la température, donne lieu à une transformation endothermique, et vice-versâ <sup>(1)</sup>.

Quant à la *détermination expérimentale d'une température de transition*, elle est facile lorsque le système passe rapidement d'une modification à une autre <sup>(2)</sup>, mais au contraire très difficile lorsque ce passage a lieu d'une manière lente et progressive <sup>(3)</sup>. Dans ce dernier cas on arrive néanmoins à la solution du problème, en observant à quelle température se manifeste le changement de volume ou l'effet thermique provoqué par la transformation. — Ou bien encore, on s'appuie sur cette circonstance qu'à l'équilibre les deux modifications du système doivent nécessairement avoir la même tension de vapeur. On établit donc la courbe des tensions de vapeur de chacune des modifications, et on admet comme point de transition la température qui correspond à l'intersection des courbes <sup>(4)</sup>.

---

(1) LE CHATELIER, *Recherches sur les équilibres chimiques* (Paris 1888).

(2) Exemple : Le point de fusion d'une substance cristalline.

(3) Changements d'état allotropique, etc.

(4) Concernant une recherche *électrochimique* de certains points de transition, voir *Cohen, Z, 14, 53*.

## CINQUIÈME PARTIE.

---

### LA THERMODYNAMIQUE.

#### I. — Notions générales.

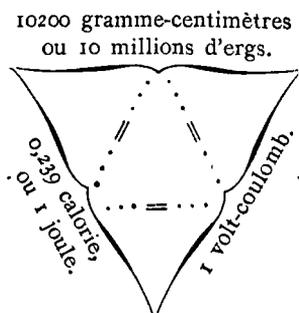
**I. LE PREMIER PRINCIPE.** — D'après les travaux de *Mayer, Foule, Hirn*, et un certain nombre d'autres savants <sup>(1)</sup> on peut en sacrifiant 42700 *gramme-centimètres* de travail mécanique obtenir, quel que soit le mécanisme mis en œuvre, une quantité constante d'énergie calorifique, notamment *une calorie*. Inversement, la transformation totale d'une calorie en énergie mécanique rend 42700 *gramme-centimètres* de travail et par suite une quantité équivalente d'énergie potentielle ou d'énergie de mouvement.

En étendant l'étude expérimentale aux effets du courant

---

(1) R. MAYER, *Ann.*, **42** (mai 1842). — v. HELMHOLTZ, *Ueber die Erhaltung der Kraft*, Berlin, 1847. — JOULE, *Mag.*, [3] **23**, (1843), **26**, **27**, **31**; *Pogg. Ann. Ergänzungsband*, **4**; *Transact.*, **1850**, **I**; *Proceedings of the Royal Society* (London), **27**, 38 (1878). — HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur* (2<sup>me</sup> édit.) **I**, 54. — ROWLAND, *Proceedings of the American Society of Arts and Sciences*, Cambridge, 1880. — MICULESCU, *Journal de physique théorique et appliquée*, [3] **I**, 104 (1892). — GRIFFITHS, *Transact.*, **184** (A), 361 (1893).

électrique, *Favre* <sup>(1)</sup> a trouvé qu'un *volt-coulomb* se laisse transformer en 0,239 cal. ou en 10200 gr.-cm. de travail mécanique, et vice versa ; de sorte que nous avons les relations :



Introduisant dans le cycle du raisonnement les autres modifications de l'énergie que l'on pourrait encore vouloir considérer, on trouverait que toutes sont reliées entre elles par des relations d'équivalence, et qu'il est impossible de produire une quantité quelconque d'une énergie sans sacrifier une quantité correspondante d'une énergie d'une autre espèce. Il résulte de là *qu'il nous est bien octroyé de transformer de l'énergie, mais non pas d'en créer ou d'en détruire.*

Ce premier principe est en quelque sorte passé à l'état d'axiome, et fait partie du bagage scientifique de tous les étudiants. Il nous avertit de la folie qu'il y aurait à consacrer encore du temps et de la peine à la réalisation de cette utopie moyen-âgeuse qui s'appelle le *mouvement perpétuel*.

2. LE DEUXIÈME PRINCIPE est plus étroitement thermodynamique que le premier, en ce sens qu'il ne se rapporte pas indifféremment à toute espèce d'énergie, mais traite spécialement des conditions de transformabilité de l'énergie calorifique. On lui connaît un certain nombre d'énoncés, fort différents en apparence, mais réductibles les uns aux autres. *Clausius* a dit : *la chaleur ne passe pas spontanément d'un corps à un autre plus chaud* ; ou encore : *l'entropie d'un système tend conti-*

(1) FAVRE, C. R., 47, 599 (1858).

nuellement à augmenter. D'après von Helmholtz, les faits se laissent résumer en la formule : *l'énergie libre de la nature est constamment en voie de décroissance* <sup>(1)</sup>.

Nous rencontrerons ces énoncés dans la suite de ces leçons, et trouverons l'occasion de les interpréter. Pour le moment nous ne voulons que donner une idée du deuxième principe par les considérations suivantes.

Ayons un moteur périodique, une machine apte à transformer de la chaleur en travail, et fonctionnant de telle sorte qu'après chaque tour complet elle revienne à son état initial. Nous disons qu'une pareille machine ne peut fournir du travail que de cette manière : elle doit servir d'intermédiaire entre *deux sources de chaleur de température différente*, et pendant chaque période de son fonctionnement elle doit emprunter une quantité de chaleur  $Q$  à la source chaude et céder une partie  $Q'$  de cette chaleur à la source froide, la différence  $Q - Q'$  se trouvant transformée en travail mécanique <sup>(2)</sup>.

La nécessité des deux sources, ou réservoirs de chaleur, implique *l'impossibilité d'un perpetuum mobile de second ordre*, c'est-à-dire d'un moteur qui, disposé dans un milieu de température uniforme, fournirait du travail aux dépens de calories extraites de ce milieu. Pareille machine ne serait en rien contraire au premier principe de thermodynamique, mais pécherait contre le deuxième <sup>(3)</sup>.

(1) CLAUSIUS, *Mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig, 1876 ; et nombreuses autres publications. — H. v. HELMHOLTZ, *Berliner Akademie der Wissenschaften*, (février 1882). *Wissenschaftliche Abhandlungen*, tome II, 958. — Voir aussi la *Thermodynamique* de H. PELLAT, leçons professées à la Sorbonne, Paris 1897 ; et les *Vorlesungen über Thermodynamik* de M. PLANCK, Leipzig, 1897.

(2) Le lecteur n'a qu'à se figurer une machine à vapeur, fonctionnant entre une chaudière et un condenseur.

(3) Si un *perpetuum mobile* de second ordre était possible, il constituerait une machine d'une économie absolue. Installée, par exemple, à bord d'un transatlantique, elle utiliserait l'énorme quantité de chaleur qui se trouve emmagasinée dans les eaux de l'océan, et transporterait le navire sans aucune dépense de combustible. — L'inutilité de tous les essais faits dans cette voie constitue une preuve *a posteriori* du deuxième principe.

3. Terminologie. — Équation générale d'une transformation thermodynamique.

Dans la suite nous réservons le nom de *système* au corps, ou au groupe de corps, que nous considérons comme étant le siège d'une transformation thermodynamique; et nous appelons *milieu ambiant*, l'ensemble des corps extérieurs qui prennent part au processus par des échanges de chaleur ou de travail.

Lorsqu'un système reçoit du milieu ambiant une quantité de chaleur  $q$ , celle-ci peut rester emmagasinée ou servir à faire du travail extérieur. Fréquemment les deux éventualités se produisent à la fois, de sorte que le système *éprouve une augmentation U de son énergie interne tout en fournissant une quantité a de travail*. En vertu du principe de la conservation de l'énergie, il faut alors :

$$q = U + a.$$

Il est bien entendu que tous les termes de cette équation doivent être *réduits à une unité commune*, c'est-à-dire qu'ils doivent tous exprimer soit des calories, soit des gramme-centimètres du travail <sup>(1)</sup>.

4. Pour autant qu'il s'agisse d'une *transformation isothermique subie par un gaz idéal*, l'équation prend une forme simplifiée. Nous savons, en effet, par des expériences de *Joule* et de *Thomson* qu'un gaz parfait ne se refroidirait pas par sa dilatation (adiabatique) dans un espace vide <sup>(2)</sup>. Or, dans ce processus, la chaleur reçue par le gaz et le travail fait sont nuls, de sorte que l'on a :

$$0 = U$$

(1) Il est à remarquer aussi qu'un ou plusieurs termes de l'équation peuvent éventuellement représenter des quantités négatives.

(2) L'hydrogène permet de réaliser très approximativement les conditions de l'expérience et l'effet prévu. — JOULE et W. THOMSON (LORD KELVIN) : *Transact.*, 1853, 1854, 1862 ; W. THOMSON, *Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh*, 20.

c'est-à-dire que le changement de volume, à température constante, n'implique par lui-même aucune modification de l'énergie interne.

Mais lorsqu'un gaz se dilate à l'encontre d'une pression extérieure, le processus ne se déroule isothermiquement que s'il est constamment soutenu par l'adventon d'une quantité bien réglée d'énergie calorifique. Et comme cette dernière ne sert en aucune façon à augmenter l'énergie interne du système (car  $U = 0$ ), elle doit se trouver intégralement convertie en travail :

$$q = a.$$

#### 5. Transformations isothermiques d'un système gazeux. Cycles monothermiques.

*Dilatation isothermique d'une mol.-gr. de gaz d'un volume  $v_1$  à un volume  $v_2$ .* — Pour l'évaluation du travail extérieur nous avons à distinguer deux cas :

a) *La contrepression vaincue est aussi forte que possible, c'est-à-dire constamment égale (ou à peine inférieure) à la force expansive du gaz. Dans cette éventualité le travail fait prend sa valeur maxima*

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

(T en température absolue)

et pour que la dilatation soit isothermique une quantité équivalente de chaleur Q doit être fournie par le milieu ambiant (1).

---

(1) Pendant la dilatation isothermique d'une mol.-gr. de gaz, la force expansive diminue progressivement. Pour calculer le travail, il est nécessaire de considérer le phénomène de la dilatation comme résultant de la succession d'une série très nombreuse de processus élémentaires, pendant chacun desquels la pression aurait une valeur momentanée tandis que le

$\beta$ ) *La contrepression refoulée est inférieure à la force expansive du gaz.* — Alors le travail fourni  $a$ , et l'appel de chaleur  $q$ , sont *inférieurs* aux valeurs trouvées ci-dessus. Si la dilatation se faisait dans le vide,  $a$  et  $q$  deviendraient même nuls.

Du rapprochement des cas  $\alpha$  et  $\beta$  nous pouvons déduire que la dilatation isothermique d'un gaz nous représente une certaine *utilisabilité*, c'est-à-dire une capacité de fournir du travail extérieur aux dépens de calories soutirées au milieu ambiant. Et nous voyons en même temps que, par une dilatation effective entre des limites  $v_1$  et  $v_2$ , cette utilisabilité peut être mise à profit d'une manière complète ( $\alpha$ ) ou incomplète ( $\beta$ ).

volume s'accroîtrait d'une quantité très petite  $dv$ . L'un quelconque de ces processus élémentaires donnerait lieu à un travail

$$p \, dv, \text{ égal à } \frac{RT}{v} \, dv.$$

Entre les limites fixées pour l'expérience, la somme des travaux extérieurs devient dès lors

$$A_{v_1}^{v_2} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v},$$

et, par intégration,

$$A_{v_1}^{v_2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

*Remarque.* — Chaque fois qu'il s'agit de faire la représentation mathématique d'un phénomène à allure changeante,

*Exemples :* la chute d'un corps,  
la compression d'une masse gazeuse,  
la vitesse d'une réaction,  
etc., etc.....

Le calcul différentiel et le calcul intégral sont absolument indispensables. Eux seuls sont capables de saisir le processus dans ses phases successives et dans son effet d'ensemble, et de fournir en quelque sorte la *cinématographie d'un phénomène naturel*.

6. Si nous passons maintenant au processus inverse, c'est-à-dire à la *compression isothermique d'une mol.-gr. de gaz* <sup>(1)</sup>, nous distinguons encore une fois deux cas :

α) La pression extérieure est constamment égale (ou à peine supérieure) à la pression du gaz. Dans ces conditions le travail *subi* par le système est égal à l'énergie mécanique dépensée :

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1};$$

et le milieu ambiant reçoit une quantité de chaleur  $Q$ .

β) La *pression extérieure est supérieure à la force expansive du gaz*. — Alors, si grâce au dispositif expérimental la compression s'arrête au volume  $v_1$ , le travail réellement *subi* par le système gazeux n'est tout de même que  $A$ , équivalent à  $Q$ . Car le gaz ne fait équilibre qu'à une partie de la force mise en œuvre, et l'excès de l'énergie dépensée doit être considéré comme étranger au processus que nous avons en vue. Si, d'ailleurs, cet excès finit par être converti en chaleur, il n'éprouve pas cette transformation par l'intermédiaire du système gazeux considéré.

Réunissant les cas α et β, nous voyons que pour rétablir le système dans son état initial (volume  $v_1$ ), nous devons sacrifier une quantité de travail égale à la diminution d'utilisabilité qui correspondait au phénomène de dilatation.

## 7. Les transformations réversibles <sup>(1)</sup>.

La dilatation et la compression décrites aux paragraphes 5α et 6α sont dites *réversibles*. Exécutées à la même température et entre les mêmes limites ( $v_1, v_2$ ), ces deux opérations sont

(1) Entre les mêmes limites  $v_1$  et  $v_2$ .

(2) La *réversibilité thermodynamique* d'un phénomène n'est pas à confondre avec la *réversibilité purement chimique* d'une réaction (voir la 4<sup>e</sup> partie de l'ouvrage).

l'antithèse exacte l'une de l'autre, et s'annulent dans tous leurs effets.

Ce résultat était d'ailleurs à prévoir. Car les opérations signalées demandent qu'à *chaque instant* il y ait quasi-équilibre entre la pression gazeuse et la contrepression <sup>(1)</sup>. Les changements de volume se font dès lors avec une lenteur infinie, et peuvent se décomposer en une suite ininterrompue de processus élémentaires, dont chacun peut être amené à rétrogradation par une modification insignifiante de l'une des pressions antagonistes. Le phénomène, étant ainsi réversible dans chacun de ses éléments, l'est aussi dans son ensemble.

Par la succession des opérations  $5\alpha$  et  $6\alpha$ , on peut composer *un cycle monothermique réversible*. Un pareil cycle peut être exécuté dans l'un sens comme dans l'autre (la dilatation pouvant précéder ou suivre la compression), sans qu'il reste aucun changement ni dans le système gazeux ni dans le milieu ambiant. D'ailleurs, le travail fait pendant l'une des parties du cycle est égal au travail subi pendant l'autre : au point de vue de la transformation de chaleur en travail mécanique *le rendement est nul*.

## 8.

### Les transformations irréversibles.

L'opération  $5\beta$  est *irréversible*. Supposons, en effet, que nous ayons laissé le gaz se distendre isothermiquement à l'encontre d'une pression inférieure à la sienne propre. Pour rétablir (à température constante) le volume primitif, nous devons mettre en œuvre une pression qui soit, à chaque instant, au moins égale à la force expansive de la masse gazeuse. Le travail *a*, fait pendant la première partie du cycle, est inférieur à l'utilisabilité A, et le travail *subi* pendant la deuxième partie est égal à cette même utilisabilité. A la fin des opérations, la masse gazeuse se retrouve, il est vrai, dans son état initial, mais il n'en est pas de même du milieu ambiant : ce dernier

---

(1) Les phénomènes réversibles sont ceux qui se produisent dans des conditions infiniment voisines des conditions d'équilibre. (Définition de M. Pellat).

se trouve appauvri au point de vue de l'énergie mécanique, et enrichi au point de vue de la chaleur.

La dilatation 5 $\beta$  et la compression 6 ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) ne sont donc pas la contrepartie exacte l'une de l'autre. Par leur combinaison elles forment un *cycle monothermique irréversible*, qui peut être exécuté dans l'un sens ou dans l'autre sans que l'effet final cesse d'être le même : travail perdu, chaleur dégagée, *rendement négatif*.

### 9. Énoncé du deuxième principe.

Si nous connaissions un *cycle monothermique à rendement positif*, nous posséderions par là même un *perpetuum mobile de second ordre*. Car pareil cycle pourrait servir de base au fonctionnement d'un moteur qui, disposé au sein d'un vaste réservoir de chaleur, produirait du travail aux dépens de calories extraites de ce réservoir.

L'insuffisance d'un cycle basé sur le traitement monothermique d'une masse gazeuse ressort des paragraphes précédents : le rendement du moteur serait nul (§ 7) ou négatif (§ 8).

Et j'ajouterai immédiatement que n'importe quel cycle monothermique nous conduirait au même résultat. Supposons, par exemple, que nous disposions d'une solution renfermée dans un vase cylindrique et séparée par un piston *semiperméable* d'avec une quantité supplémentaire de dissolvant. Ce système nous représente une certaine *utilisabilité*, une aptitude à transformer en travail de l'énergie calorifique empruntée au milieu ambiant. Si, en effet, la pression du piston est inférieure ou tout au plus quasi égale à la pression osmotique, la solution attire du dissolvant et se dilate en « utilisant » une quantité de chaleur équivalente au travail éventuellement effectué : le tout comme au § 5. Si, au contraire, la pression extérieure l'emporte sur la pression osmotique, nous observons des phénomènes analogues à ceux du § 6. Les paragraphes 7 et 8 trouveraient également leur application, de sorte que *les phénomènes osmotiques* se prêteraient aux mêmes déductions que le traitement monothermique d'une masse gazeuse.



FIG. 64.

*Les changements d'état des corps, et bien d'autres phénomènes encore, se prêtent à des considérations du même genre, et nous ramènent invariablement à cette même conclusion : les cycles monothermiques sont de rendement nul ou négatif, et par conséquent un *perpetuum mobile de second ordre est impossible.**

## IO.

## Autre énoncé du même principe.

Lorsqu'un système éprouve une transformation thermodynamique en vertu de laquelle il pourrait fournir un travail maximum  $A$ , le processus entraîne invariablement une *perte d'utilisabilité* équivalente à ce maximum (voir le § 5).

*Si la transformation s'opère suivant le mode réversible, le travail  $A$  est effectivement fourni ; et comme il peut être mis en réserve (sous la forme d'énergie potentielle, de charge électrique, etc.), ou même servir immédiatement à rétablir le système dans son état initial, nous pouvons dire qu'au point de vue de l'ensemble des phénomènes naturels il n'y a aucune perte d'utilisabilité.*

*Mais si la condition stipulée ne se trouve pas remplie, le travail  $a$  fourni par le processus est inférieur au maximum  $A$ . L'utilisabilité n'est donc pas mise à profit d'une manière complète, et une occasion de transformer de la chaleur en une quantité de travail ( $A - a$ ) se trouve définitivement perdue.*

Or, la réversibilité des phénomènes est une condition plus intéressante en théorie que réalisable en pratique. Les transformations spontanées des systèmes naturels se passent quasi toujours irréversiblement, et conduisent à un gaspillage d'utilisabilité. Nous comprenons dès lors l'énoncé que *von Helmholtz* a donné du deuxième principe : *l'utilisabilité (l'énergie libre) de la nature est constamment en voie de décroissance.*

Les considérations émises ne se rapportent, il est vrai, qu'aux processus isothermiques. Mais nous ferons observer qu'une transformation quelconque, opérée entre des limites de température  $T$  et  $T'$ , se laisse décomposer par la pensée en une série tellement nombreuse de processus élémentaires, que chacun de ceux-ci peut être considéré comme isothermique et

tombe dès lors sous l'application de notre argumentation. Notre raisonnement s'applique donc à toutes les transformations possibles, et l'énoncé de *von Helmholtz* prend un caractère de grande généralité.

### LES CYCLES DIS-ISOTHERMIQUES RÉVERSIBLES (\*).

II. Un cycle de cette espèce comprend quatre parties réversibles, dont deux sont *isothermiques* (mais de température différente), tandis que les deux autres sont *adiabatiques* et correspondent aux changements de température.

12. Mais avant d'aborder le fond du sujet nous devons compléter à certains égards notre connaissance de l'état gazeux.

Lorsqu'une mol.-gr. de gaz éprouve une dilatation *réversible très petite*, l'équation thermodynamique du processus élémentaire prend la forme :

$$Q = U + A = C_v dT + p dv.$$

En effet, l'augmentation  $U$  de l'énergie interne est égale au produit de la chaleur moléculaire (à volume constant) par l'élévation de température, et le travail  $A$  trouve l'expression déjà connue : pression momentanée  $\times$  augmentation de volume.

Telle serait l'interprétation du cas général.

Si toutefois nous stipulons que la transformation se passe *isothermiquement*, l'énergie interne de la masse gazeuse demeure invariable, et dès lors  $U$  prend une valeur nulle. L'équation devient

$$Q = p dv,$$

---

(1) CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris, 1824. Ouvrage réimprimé en 1903 (Paris, Hermann).

et nous annonçons que la chaleur absorbée par le système est intégralement convertie en travail (voir le § 4).

Si, au contraire, nous supposons que la dilatation se produise *adiabatiquement* <sup>(1)</sup>, c'est la chaleur reçue qui se réduit à néant, de sorte que nous obtenons :

$$0 = C_v dT + p dv.$$

Et cette équation mérite que nous nous y arrêtions quelques instants. Par des transformations très simples, elle donne :

$$0 = C_v dT + \frac{RT}{v} dv \quad (\text{Equation 1}).$$

$$0 = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v};$$

et par intégration,

$$\text{const.} = C_v \ln T + R \ln v.$$

Si nous nous rappelons maintenant que la constante  $R$  vaut deux calories, c'est-à-dire qu'elle est égale à la différence de la chaleur moléculaire du gaz sous pression constante et à volume constant, nous pouvons mettre :

$$C_v \ln T + (C_p - C_v) \ln v = \text{const.}$$

Divisant par  $C_v$ , et exprimant par  $k$  le rapport  $\frac{C_p}{C_v}$  des deux chaleurs moléculaires, nous obtenons :

$$\ln T + (k - 1) \ln v = \text{const.} \quad (2).$$

---

(1) C'est-à-dire que le système gazeux soit séparé d'avec le milieu ambiant par une enveloppe de conductivité thermique nulle.

Cette équation nous dit que lorsque  $v$  augmente  $T$  doit diminuer ; c'est-à-dire que la dilatation adiabatique s'accompagne d'un refroidissement (le travail extérieur se fait aux dépens de l'énergie interne du système).

Nous savons, de par l'équation de l'état gazeux, que

$$pv = RT,$$

c'est-à-dire que

$$\ln p + \ln v - \ln T = \text{const.} \quad (3)$$

Si entre les équations (2) et (3) nous éliminons  $v$ , il vient :

$$-k \ln T + (k - 1) \ln p = \text{const.} \quad (4)$$

et cette relation nous dit que lorsque  $p$  augmente  $T$  doit augmenter aussi ; c'est-à-dire que la compression adiabatique donne lieu à un échauffement de la masse gazeuse.

Entre les mêmes équations (2) et (3) si nous éliminons  $T$ , nous obtenons :

$$k \ln v + \ln p = \text{const.}$$

$$pv^k = \text{const.} \quad (5)$$

**13. Représentation graphique.** — Dans un diagramme de pression et de volume, le point figuratif d'une transformation isothermique, subie par une masse gazeuse, décrit une courbe dont l'équation est

$$pv = \text{const.},$$

c'est-à-dire une hyperbole équilatère ayant les axes  $Op$  et  $Ov$  pour asymptotes. A chaque température correspond une isotherme particu-

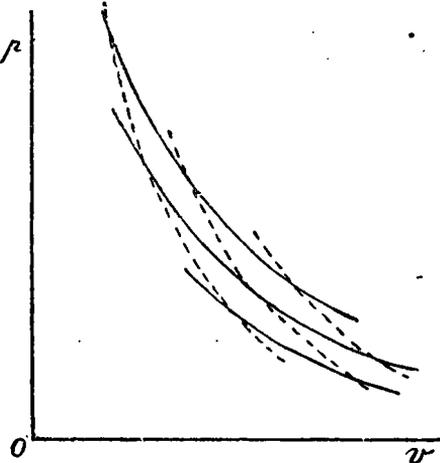


FIG. 65.

lière, d'autant plus éloignée du point O qu'elle est de température plus élevée (').

Dans le même diagramme, le point figuratif d'une transformation adiabatique décrit une courbe dont l'équation est

$$pv^k = \text{const.},$$

et qui en raison des faits signalés ci-dessus (équations 2 et 4) coupe des isothermes.

Dans la figure ci-dessus, les courbes à trait plein représentent des isothermes, et les courbes ponctuées des adiabatiques.

#### I4. Cycle dis-isothermique exécuté à l'aide d'un système gazeux.

Supposons que nous disposions des moyens que voici :

a) Deux réservoirs de chaleur, dont l'un soit à T degrés et l'autre à une température quelque peu inférieure T'; ces deux « sources » étant d'ailleurs suffisamment vastes pour que le départ ou l'adventon d'une quantité limitée d'énergie calorifique n'affecte pas sensiblement leur température.

b) Une mol.-gr. d'une substance gazeuse, confinée dans un récipient que nous puissions à volonté mettre en rapport de conductivité thermique avec l'une ou l'autre des deux sources. Le récipient sera, si l'on veut, un cylindre muni d'un piston mobile.

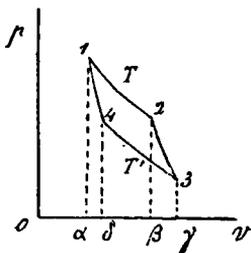


FIG. 66.

Pour simplifier les explications, nous ferons usage de notre mode de représentation graphique, et présenterons en une espèce de tableau la suite des opérations.

L'état 1 de la molécule gazeuse est caractérisé par la température T, le volume  $v_1$  et la pression  $p_1$ .

Le processus 1-2 consiste en une dilatation isothermique réversible, pendant laquelle le système gazeux emprunte au

(1) En effet, pour une même pression le volume du gaz augmente avec la température. Si donc on se déplace sur une ligne parallèle à l'axe  $Ov$ , on doit rencontrer des isothermes de température de plus en plus élevée.

réservoir de température  $T$  une quantité de chaleur  $Q$ , laquelle se trouve intégralement convertie en travail extérieur. Ce travail  $A$  est égal à  $RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ , et se trouve du reste exprimé dans le diagramme par l'aire  $\alpha_1 2 \beta$ .

L'état 2 correspond à la température  $T$ , au volume  $v_2$  et à la pression  $p_2$ .

Le processus 2-3 consiste en une *dilatation adiabatique réversible*, pendant laquelle le système se trouve isolé de toute source de chaleur, et subit une chute de température de  $T-T'$  degrés. Le travail fait pendant cette période est figuré par l'aire  $\beta 2 3 \gamma$ , et maximum (puisque la transformation est supposée réversible).

Pour l'état 3 nous avons les caractéristiques  $T'$ ,  $v_3$ ,  $p_3$ .

Le processus 3-4 est le pendant de 1-2. Il consiste, en effet, en une *compression isothermique réversible*, pendant laquelle le système se trouve au contact du réservoir de température  $T'$ , et lui cède une quantité de chaleur  $Q'$  équivalente au travail subi  $A'$ . Ce travail a la valeur  $RT' \ln \frac{v_3}{v_4}$ , et se trouve figuré dans le diagramme par l'aire  $\gamma 3 4 \delta$ .

L'état 4 est caractérisé par  $T'$ ,  $v_4$ ,  $p_4$ . Il doit être de telle nature que le processus adiabatique subséquent puisse ramener le système à l'état initial. En d'autres termes, la courbe isothermique 3-4 doit être prolongée jusqu'à sa rencontre avec l'adiabatique 4-1.

Le processus 4-1 consiste en une *compression adiabatique réversible*, accompagnée d'un relèvement de la température de  $T'$  à  $T$  degrés. Le travail subi par le gaz est figuré par l'aire  $\delta 4 1 \alpha$ , et tout juste égal au travail fait pendant la dilatation adiabatique 2-3. — Il suffit, en effet, de jeter un coup d'œil sur l'équation 1 du § 12, pour reconnaître que le travail d'un processus adiabatique est absolument défini par l'intervalle de température  $T-T'$ , et que dès lors les travaux 2-3 et 4-1 sont de même importance. — Seulement ces travaux sont de signe contraire, de sorte qu'ils se compensent mutuellement et n'ont aucune influence sur le rendement du cycle.

Les échanges de chaleur et les travaux qu'il importe de

considérer sont ceux des processus isothermiques. Or, pour ces derniers, nous trouvons évidemment

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{A}{A'} = \frac{RT \ln \frac{v_2}{v_1}}{RT' \ln \frac{v_3}{v_4}} \quad (6)$$

Il est aisé de démontrer que

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

En effet, si aux processus adiabatiques nous appliquons notre équation 5 du § 12, nous voyons que

$$p_2 v_2^k = p_3 v_3^k \quad \text{et} \quad p_4 v_4^k = p_1 v_1^k.$$

Mais, d'une manière générale,

$$pv = RT,$$

et pour nos cas spéciaux :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = RT \quad \text{et} \quad p_3 v_3 = p_4 v_4 = RT'.$$

Introduisant ces valeurs, nous obtenons :

$$RT v_2^{k-1} = RT' v_3^{k-1} \quad \text{et} \quad RT' v_4^{k-1} = RT v_1^{k-1}.$$

D'où

$$\frac{T}{T'} = \left( \frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1} \quad \text{et} \quad \frac{T}{T'} = \left( \frac{v_4}{v_1} \right)^{k-1}$$

Par conséquent,

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$$

et

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}, \text{ c. q. f. d.}$$

Revenant maintenant à l'équation 6, nous pouvons la simplifier par la suppression des facteurs égaux, et mettre :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{A}{A'} = \frac{T}{T'} \quad (7)$$

*Pour apprécier l'utilité du cycle*, nous pouvons laisser de côté les deux processus adiabatiques dont l'effet global est manifestement nul. Pendant les transformations isothermiques, le système reçoit de la source chaude une quantité de chaleur  $Q$  et *fait* le travail équivalent  $A$  ; en outre, il *subit* le travail  $A'$  et cède à la source froide la quantité équivalente de chaleur  $Q'$ . Somme toute, la chaleur  $Q$ , fournie par la source chaude, se trouve partagée en deux fractions, dont l'une ( $Q'$ ) passe tout simplement d'une source à l'autre, c'est-à-dire de la température  $T$  à la température  $T'$ , tandis que l'autre ( $Q - Q'$ ) nous apparaît sous la forme de travail mécanique. — L'importance relative de la quantité de chaleur transformée, c'est-à-dire le rapport  $\frac{Q - Q'}{Q}$  ; constitue ce qu'on appelle *le rendement du cycle dis-isothermique*.

Par une transformation très simple de l'équation 7, nous obtenons :

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T},$$

et nous voyons par là que *le rendement* est intimement lié à la chute de température éprouvée par la quantité de chaleur qui passe d'une source à l'autre. Il dépend de l'importance de cette chute par rapport à la température (absolue) de la source la plus chaude (1).

(1) *Application*. — Lorsqu'une machine à vapeur travaille entre une chau-

Par une autre transformation de l'équation 7 nous pouvons obtenir la relation

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{T - T'}{T'}$$

dont l'interprétation n'offre aucune difficulté.

*Remarque.* — Le bénéfice en travail extérieur se trouve représenté dans le diagramme par l'aire 1-2-3-4. Il est égal au travail *fait* par le système ( $\alpha$ -1-2- $\beta$  +  $\beta$ -2-3- $\gamma$ ) diminué du travail *subi* ( $\gamma$ -3-4- $\delta$  +  $\delta$ -4-1- $\alpha$ ). — Comme d'ailleurs

$$\beta$$
-2-3- $\gamma$  =  $\delta$ -4-1- $\alpha$ ,

on trouve que l'aire

$$1$$
-2-3-4 =  $\alpha$ -1-2- $\beta$  -  $\gamma$ -3-4- $\delta$  = A - A'.

15. Le cycle *dis-isothermique décrit est réversible* dans chacune de ses parties, et aussi *dans son ensemble* : il peut notamment être exécuté dans le sens 1-4-3-2-1 (voir la fig. 66). Or, si nous laissons la dilatation isothermique se faire à la température T', et si nous comprimons isothermiquement à la température T, voici quel doit être le résultat obtenu.

Nous prenons à la source froide la quantité de chaleur Q', laquelle se transforme en une quantité équivalente de travail A'. Mais à la température T nous sacrifions le travail A pour emmagasiner dans la source chaude la chaleur Q. Nous éprouvons donc, en somme, une perte de travail A - A', pour

---

dière qui est à 150° C. et un condenseur à 17° C., son rendement ne saurait être supérieur à

$$\frac{423 - 290}{423} = 0,31.$$

Il n'atteint donc pas le tiers de l'énergie calorifique apportée par la vapeur. — Généralement ce résultat est même loin d'être atteint.

communiquer à la source chaude une quantité de chaleur ( $Q$ ) dont la majeure partie ( $Q'$ ) provient de l'autre source.

Le rendement du cycle ainsi renversé serait évidemment

$$\frac{Q' - Q}{Q} = \frac{T' - T}{T}$$

c'est-à-dire *négalif*. Et nous voyons par cet exemple que pour transporter de la chaleur de la source froide à la source chaude, il nous faut sacrifier du travail mécanique. En d'autres termes : *la chaleur ne passe pas spontanément d'un milieu à un autre plus chaud* (Énoncé du deuxième principe d'après *Clausius*).

**16.** Il nous reste à démontrer que le cycle, que nous venons d'étudier, est d'un rendement aussi avantageux que n'importe quel cycle de la même espèce, fonctionnant entre les mêmes températures.

Supposons un instant qu'il n'en soit pas ainsi et qu'entre nos deux sources nous puissions établir *un cycle n° 2* qui, tout en *transportant* la même quantité de chaleur  $Q'$ , nous fournirait un bénéfice de travail  $A - A'$  plus grand que  $A - A'$ .

Exécutant *ce nouveau cycle* dans le sens positif, nous transporterions de la source chaude à la source froide la chaleur  $Q'$ , et obtiendrions en même temps un travail  $A - A'$  aux dépens d'une quantité de chaleur provenant de la source chaude. Faisant ensuite fonctionner notre *cycle primitif*, mais *à rebours* comme au § 15, nous perdrons le travail  $A - A'$  pour ramener la chaleur  $Q'$  vers la source chaude ; et cette dernière recevrait, en outre, l'équivalent calorique du travail sacrifié ( $A - A'$ ). — Somme toute, la source froide finirait par se trouver rétablie dans son état primitif. Et il en serait de même de la source chaude, si cette dernière n'avait à fournir l'équivalent calorique du bénéfice en travail extérieur :  $A - A$ .

Si pareille chose était possible, nous pourrions faire l'expérience suivante. Disposant d'une source de capacité illimitée (l'océan, par exemple), nous installerions à côté d'elle une « source auxiliaire », de température moins élevée et de capacité limitée ; et entre les deux nous ferions fonctionner synchroniquement deux machines périodiques, basées sur nos

cycles 1 et 2. Chaque fois que les deux machines auraient fait un tour complet, la source froide se retrouverait dans son état initial, et la source chaude (illimitée) aurait cédé, sous forme de travail, une partie de sa réserve de calories. — Or, il est évident que les deux machines *et la source auxiliaire* doivent être considérées comme formant un moteur unique, dont le *rendement positif* impliquerait la *possibilité d'un perpetuum mobile de second ordre*.

De ce conflit avec le deuxième principe nous déduisons que nous sommes partis d'une hypothèse impossible, et que le cycle n° 2 ne saurait être plus avantageux que le n° 1. Et comme un raisonnement absolument semblable nous démontrerait que le n° 1 ne saurait être plus avantageux que le n° 2, nous trouvons que les deux cycles en question doivent avoir des rendements égaux.

Considérant d'ailleurs que le n° 2 peut être pris quelconque, rien ne nous empêche de généraliser notre conclusion, et de dire que *tous les cycles dis-isothermiques réversibles, décrits entre les mêmes limites de température, ont le même rendement*.

17. Il convient toutefois de faire deux observations.

1° Pour le cycle dis-isothermique du § 14 nous avons les équivalences

$$Q = A \quad \text{et} \quad Q' = A'$$

parce que nous y mettons en œuvre un système gazeux. Abstraction faite des réductions à opérer (de travail en chaleur, ou vice-versâ), nous pouvons donc exprimer le rendement par  $\frac{A - A'}{Q}$  aussi bien que par  $\frac{Q - Q'}{Q}$ , ou par  $\frac{T - T'}{T}$ .

Mais lorsque le cycle envisagé repose sur une transformation subie par un système quelconque, l'application du premier principe de thermodynamique nous donne

$$Q = U + A \quad \text{et} \quad Q' = U' + A'$$

de sorte que l'expression du rendement devient

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{(U + A) - (U' + A')}{Q}$$

Toutefois, si les températures  $T$  et  $T'$  ne sont pas trop distantes l'une de l'autre, les changements  $U$  et  $U'$  de l'énergie interne prennent sensiblement la même valeur numérique ; et dès lors

$$\frac{(U + A) - (U' + A')}{Q} = \frac{A - A'}{Q}.$$

D'où il résulte que le rapport  $\frac{dA}{Q}$ , égal à  $\frac{dT}{T}$ , représente d'une manière générale le rendement d'un cycle dis-isothermique réversible.

2° Pour le cycle du § 14 les transformations 2-3 et 4-1 (voir le diagramme) sont adiabatiques. Mais dans la plupart des cas il n'en est pas de même, et les transitions de température ne se laissent effectuer que par des échanges de chaleur entre le système et le milieu ambiant. Il suffit alors de prendre l'intervalle des températures ( $dT$ ) très petit, pour que les échanges en question (qui sont d'ailleurs de signe contraire) deviennent négligeables et n'apparaissent pas dans l'équation du rendement (\*).

## 18. L'ÉQUATION FONDAMENTALE.

Tout cycle dis-isothermique réversible, décrit entre des températures  $T$  et  $T'$  suffisamment voisines, obéit à l'équation

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

d'où nous tirons :

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

(\*) Une remarque analogue se trouve dans le *Lehrbuch der Experimentalphysik*. de WÜLLNER, 5<sup>me</sup> édition, tome II, p. 692.

relation très importante dont nous aurons plus d'une fois l'occasion de nous servir.

En effet, si nous considérons isolément un processus isothermique de température  $T$ , nous savons que (d'après le premier principe)

$$Q = U + A.$$

Or, nous pouvons remplacer  $Q$  par la valeur que nous venons de lui trouver, et écrire

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

Telle est, au point de vue des applications, l'équation fondamentale d'un processus isothermique réversible. Tous les termes de cette formule sont faciles à comprendre. Le travail maximum  $A$  correspond à ce que nous avons appelé l'utilisabilité du processus, et le quotient différentiel  $\frac{dA}{dT}$  nous dit la variabilité du travail d'après la température. Quant à l'augmentation  $U$  de l'énergie interne, elle nous représente tout simplement la chaleur latente du processus isothermique (abstraction faite de tout travail extérieur) <sup>(1)</sup>.

### L'ENTROPIE <sup>(2)</sup>.

19. Après avoir pris connaissance de l'équation fondamentale des processus isothermiques, l'étudiant pourrait au besoin

(1) On trouvera plus loin que l'équation fondamentale s'applique admirablement aux changements d'état physique et à certains autres processus isothermiques. — Pour les réactions chimiquement irréversibles la condition d'isothermicité serait bien difficile à réaliser. Mais théoriquement on peut toujours supposer que le système, où pareille réaction se déroule, se trouve en rapport de conductivité parfaite avec une « source » de capacité énorme et de température invariable, et que tout « effet thermique » se trouve instantanément compensé par des échanges de chaleur entre le système et la source et demeure sans influence sur la température.

(2) CLAUSIUS, Pogg. Ann. 125, 353. — Mechanische Wärmetheorie.

passer directement à l'examen des applications. Nous ne saurions cependant terminer cet exposé de principes sans donner quelques indications sommaires concernant *la théorie des changements d'entropie* <sup>(1)</sup>.

20. Lorsqu'une source, de température  $T$ , cède à un système en voie de transformation thermodynamique une quantité de chaleur  $Q$ , cette source éprouve une *perte d'entropie* que l'on exprime par  $-\frac{Q}{T}$ . Si la migration de l'énergie calorifique se faisait en sens contraire, le *gain d'entropie* fait par la source se chiffrerait par  $+\frac{Q}{T}$ .

L'entropie du système éprouve de son côté une variation corrélative. Mais *si nous convenons de ne considérer que des cycles complets, au bout desquels le système revient à son état initial, nous pouvons provisoirement limiter notre étude aux changements d'entropie survenant dans les sources.*

21. Soit un *cycle monothermique* alimenté par une source de température  $T$ .

Si tout se passe suivant le mode *réversible*, l'entropie de la source varie successivement de  $-\frac{Q}{T}$  et de  $+\frac{Q}{T}$ , de sorte que la somme algébrique des changements est nulle

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0.$$

Si le cycle est *irréversible*, le travail *fait* par le système est inférieur au maximum  $A$ , tandis que le travail *subi* reste nécessairement égal à ce maximum. La source fournit donc moins de chaleur qu'elle n'en reçoit, et la somme des changements d'entropie  $\left(-\frac{q}{T} + \frac{Q}{T}\right)$  prend une valeur positive :

$$\Sigma \frac{Q}{T} > 0.$$

(1) Notre intention n'est pas d'interpréter d'une manière approfondie la notion même de l'entropie, mais seulement d'entourer de quelques explications l'énoncé le plus général du deuxième principe (§ 26).

L'expression générale de l'effet d'un cycle monothermique est donc

$$\Sigma \frac{Q}{T} \geq 0.$$

22. Pour le cycle *dis-isothermique réversible* du § 14, et pour tout cycle de la même catégorie (§ 16), nous avons démontré que

$$\frac{Q}{T} = \frac{T}{T'},$$

c'est-à-dire que

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'}.$$

Les changements d'entropie survenus dans les sources sont donc numériquement égaux. Et comme ils sont de signe contraire ( $-\frac{Q}{T}$  et  $+\frac{Q'}{T'}$  ou  $+\frac{Q}{T}$  et  $-\frac{Q'}{T'}$ , suivant le sens d'exécution du cycle), leur somme algébrique est nulle :

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0.$$

Si la condition de réversibilité n'est pas observée, nous avons à distinguer deux cas, suivant le sens dans lequel le cycle se trouve exécuté, c'est-à-dire suivant que le processus producteur de travail se déroule à la température  $T$  ou à la température légèrement inférieure  $T'$ .

*Premier cas.* — Le travail  $a$ , fait par le système à la température  $T$ , est inférieur au maximum  $A$ , tandis que le travail subi à la température  $T'$  est nécessairement égal au maximum correspondant  $A'$ . L'ensemble des deux sources éprouve les changements d'entropie  $-\frac{U+a}{T}$  et  $+\frac{U+A'}{T'}$ , respectivement égaux à  $-\frac{q}{T}$  et  $+\frac{Q'}{T'}$  (').

(1) On remarquera que  $U$  est supposé constant aux températures voisines  $T$  et  $T'$ .

*Deuxième cas.* — Le travail  $a'$ , fait à la température  $T'$ , est moindre que le maximum  $A'$ , tandis que le travail subi à la température  $T$  prend nécessairement la valeur maxima  $A$ . Les changements d'entropie sont alors  $-\frac{U+a'}{T'}$  et  $+\frac{U+A}{T}$ , respectivement égaux à  $-\frac{q'}{T'}$  et  $+\frac{Q}{T}$ .

De l'égalité

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'},$$

jointe aux inégalités

$$\frac{q}{T} < \frac{Q}{T} \quad \text{et} \quad \frac{q'}{T'} < \frac{Q'}{T'},$$

il résulte que dans les deux cas la diminution d'entropie prend une valeur atténuée, tandis que l'augmentation maintient sa valeur maxima. La somme algébrique de chaque couple de changements est donc positive :

$$\Sigma \frac{Q}{T} > 0.$$

Conclusion générale : les changements d'entropie produits par un cycle dis-isothermique sont conformes à la formule :

$$\Sigma \frac{Q}{T} \equiv 0.$$

*Remarque.* — La démonstration qu'on vient de lire est indépendante de la valeur de  $U$ , et demeuré applicable même lorsque pendant la période productrice de travail extérieur le changement de l'énergie interne du système prend une valeur négative (\*).

---

(\*) *Exemple.* — Congélation irréversible d'un certain poids d'eau à une température  $T'$ , légèrement inférieure à  $273^\circ$  ; et fusion de la glace à la température  $T$ , égale à  $273^\circ$  : le tout sous pression atmosphérique.

23. Pour que nous puissions généraliser nos conclusions, il nous reste à faire l'étude d'un *cycle poly-isothermique*.

Soit le cycle 1, 2, 3... 12, 1 (figure 67), exécuté à l'aide d'un système gazeux. Les sources mises à contribution sont de température  $T_1, T_2 \dots T_5$ , et ne cèdent ou ne reçoivent de la chaleur que pendant les processus isothermiques 1-2, 3-4... 11-12.

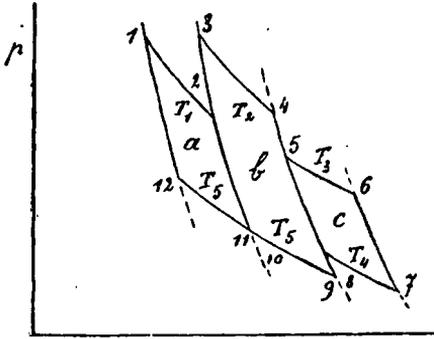


FIG. 67.

Or, ces processus sont manifestement les mêmes que ceux qui entrent dans la composition des trois cycles dis-isothermiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , et mettent en œuvre les mêmes sources. Et comme par chacun de ces cycles partiels la somme d'entropie des sources utilisées éprouverait une variation de valeur nulle ou positive, l'ensemble des

changements produits par le cycle poly-isothermique doit être conforme à la formule générale : suivant que ce cycle est réversible ou irréversible, il donne

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum \frac{Q}{T} > 0.$$

24. Si le cycle était encore plus complexe et représenté,

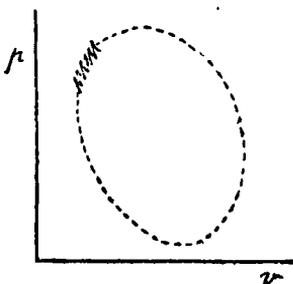


FIG. 68.

par exemple, par une courbe plus ou moins elliptique, nous pourrions substituer à la courbe continue une succession très nombreuse d'isothermes et d'adiabatiques. Nous obtiendrions ainsi une figure zigzagüe, aussi peu différente que nous le voudrions de la figure primitive, et représentant un cycle poly-isothermique. Entre les effets du cycle elliptique et ceux du substituant discontinu il n'y aurait aucune différence appré-

ciable, de sorte que pour les uns comme pour les autres nous avons la relation

$$\Sigma \frac{Q}{T} \geq 0.$$

*Remarque.* — Aux §§ 23 et 24 nous avons considéré des transformations qui avaient leur siège dans un système gazeux. Mais l'application du § 16 nous permet de généraliser le raisonnement et d'étendre nos conclusions à un cycle polyisothermique de nature quelconque.

25. Rien ne nous empêche d'ailleurs de supprimer l'intermédiaire de tout mécanisme et de supposer que la chaleur passe directement d'une source de température  $T$  à une autre de température  $T'$ . Nous rencontrons ainsi *la migration de l'énergie calorifique par conductivité ou par rayonnement*, phénomène essentiellement irréversible, pour lequel les changements d'entropie se chiffrent par  $-\frac{q}{T}$  et  $+\frac{q}{T'}$ , c'est-à-dire par une augmentation manifeste, attendu que le diviseur  $T'$  est plus petit que le diviseur  $T$ .

26. Si nous considérons maintenant *que les phénomènes naturels se passent généralement suivant le mode irréversible*, nous devons admettre que l'entropie de l'ensemble des sources d'énergie calorifique est constamment en voie d'accroissement, c'est-à-dire que *l'entropie de la nature tend vers un maximum (Clausius)*. — On remarquera que cet énoncé du deuxième principe de thermodynamique se trouve en relation étroite avec celui qui proclame *la diminution de l'énergie libre (von Helmholtz)*. Car lorsqu'un cycle irréversible donne lieu à une augmentation de la somme d'entropie des sources en fonction, cela provient précisément de ce que, pendant le processus producteur de travail, il y a perte d'énergie libre par suite d'une mise à profit incomplète de l'utilisabilité (§ 10).

27. Grâce à la convention stipulée au § 20 nous avons pu ne nous intéresser jusqu'ici qu'aux changements d'entropie survenus dans les sources. Nous avons toutefois annoncé que lorsqu'une source et un système concourent à la réalisation d'un processus thermodynamique, ils éprouvent tous les deux des

changements corrélatifs. Or, si le processus est producteur de travail la source éprouve une variation d'entropie de  $-\frac{Q}{T}$  ou de  $-\frac{q}{T}$ , suivant que la condition de réversibilité se trouve ou non observée. Mais, quelle que soit la modalité du phénomène, le système subit un changement d'état bien défini, auquel correspond une variation d'entropie  $dS$ , qui par définition vaut  $+\frac{Q}{T}$ . Pour l'ensemble de la source et du système la somme d'entropie garde donc une valeur constante si le processus est réversible, et augmente d'une quantité

$$-\frac{q}{T} + dS$$

dans le cas contraire.

Si la transformation se trouvait accompagnée d'un travail *subi* par le système, les changements d'entropie seraient toujours  $+\frac{Q}{T}$  pour la source et  $-dS$ , égal à  $-\frac{Q}{T}$ , pour le système : leur somme serait nulle.

Supposons maintenant qu'un système passe d'un état  $\alpha$  à un état  $\beta$  par une suite de transformations pendant lesquelles il emprunte ou cède, à des sources de température  $T_1, T_2, T_3, \dots$ , des quantités de chaleur  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  (1).

Les processus accompagnés d'un travail *subi* ne modifient pas la somme d'entropie du système et des sources ; mais ceux qui sont producteurs de travail augmentent cette somme chaque fois que la condition de réversibilité n'est pas observée. Si nous exprimons par  $S_\beta - S_\alpha$  la somme des changements d'entropie survenus dans le système, l'effet global (y compris les modifications des sources) trouve pour expression

$$\Sigma \left( -\frac{Q}{T} \right) + (S_\beta - S_\alpha) \geq 0 \text{ (2)}.$$

Cette équation joue un grand rôle dans certains traités de thermodynamique. Elle ne fait que présenter sous une autre

(1) Je mets  $Q$  pour désigner indifféremment  $Q$  ou  $q$ .

(2) Voir PELLAT, *Thermodynamique*, page 159.

forme les théories que nous avons développées aux §§ précédents.

## 28. La dégradation de l'énergie.

*Dans un système complexe soustrait à toute action extérieure la somme d'énergie demeure quantitativement invariable, mais l'énergie libre, transformable en travail mécanique, est constamment en voie de diminution. Car 1° les migrations de l'énergie calorifique par conductivité ou par rayonnement tendent manifestement à égaliser la température de toutes les parties du système ; et 2° les formes cinétiques, potentielles et électriques de l'énergie sont essentiellement instables et montrent une grande propension à se transformer en énergie calorifique, de sorte qu'elles diminuent plus ou moins rapidement et finissent même par disparaître.*

Ces formes nobles de l'énergie peuvent, il est vrai, se trouver régénérées par le jeu de mécanismes intérieurs au système, mais leur rétablissement n'est jamais que temporaire et, ce qui est plus grave, le fonctionnement des mécanismes régénérateurs implique l'intervention de sources (intérieures au système) et le passage de certaines quantités de chaleur de sources relativement chaudes à d'autres plus froides.

De cet ensemble de considérations il résulte que les transformations internes du système considéré doivent avoir pour résultat final de mettre toute l'énergie présente sous la forme d'énergie calorifique de température égalisée. — Une fois cette extrémité atteinte, aucune machine thermique ne peut plus produire du travail : *l'énergie est sous sa forme la plus dégradée.*

Ces conclusions peuvent être appliquées à l'Univers, pour autant que nous puissions le considérer comme un vaste système sur lequel rien n'agit. Quand toute l'énergie y sera d'espèce calorifique, et que la température sera devenue uniforme, il n'y aura plus ni phénomène chimique, ni phénomène physique, ni manifestation vitale : tout sera mort.

## II. — Applications.

### A. — Les changements d'état physique.

29. *La vaporisation réversible d'une mol.-gr. d'un liquide* absorbe une quantité de chaleur  $\lambda$  qui correspond à deux effets différents :

1° Au *travail maximum* A qui accompagne le développement du volume gazeux. Ce travail consiste à repousser une pression de  $p$  grammes le long d'un chemin de  $v$  centimètres. Il a pour expression  $pv$  (ou  $RT$ ) gramme-centimètres et prend  $2T$  petites calories (1).

2° A l'*augmentation* U de l'*énergie interne* de la substance ; c'est-à-dire à la véritable *chaleur latente de vaporisation*, abstraction faite de tout travail extérieur.

30. Pour une même substance *la chaleur de vaporisation varie suivant la température*. Nous venons de trouver en effet que

$$\lambda = U + A = U + RT \text{ calories.}$$

En différenciant d'après la température, nous obtenons :

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{dU}{dT} + R. \quad (\text{Équation 1})$$

Or, nous pouvons calculer la valeur de  $\frac{dU}{dT}$  par les considérations suivantes. Si nous prenons notre mol.-gr. de substance

---

(1) Comme le processus est supposé réversible, la pression  $p$  (grammes par  $\text{cm}^2$  de surface) est égale à la tension de vapeur de la substance, à la température  $T$ . — Le calcul exact du travail fourni demanderait la déduction d'une quantité  $pv'$ ,  $v'$  étant le volume d'une mol.-gr. de substance liquide. Mais, en première approximation,  $v'$  est négligeable à côté de  $v$ .

à l'état liquide et à la température  $T$ , et si nous la faisons passer à l'état de vapeur de température  $T + dT$ , le changement comporte une augmentation nettement définie de l'énergie interne. Cette dernière ne dépend en effet que de l'état d'agrégation de la substance, et de la température. —

Mais nous pouvons procéder de deux manières :

1° Élever de  $dT$  degrés la température du liquide, et provoquer la volatilisation à la température  $T + dT$ . — L'augmentation de l'énergie interne est alors  $C_{liq.} dT$ , de par le changement de température, et  $U_{T+dT}$  de par le changement d'état (1).

2° Vaporiser la substance à  $T$  degrés, et élever la température de la vapeur de  $dT$  degrés. L'augmentation de l'énergie interne devient alors

$$U_T + C_v dT.$$

Comme le changement de l'énergie interne est le même pour les deux processus, nous avons :

$$C_{liq.} dT + U_{T+dT} = U_T + C_v dT$$

et

$$U_{T+dT} - U_T = C_v dT - C_{liq.} dT,$$

ou

$$\frac{dU}{dT} = C_v - C_{liq.}$$

Tenant compte de la relation

$$C_p - C_v = R$$

(1)  $C_{liq.}$  = chaleur moléculaire de la substance à l'état liquide.

$C_v$  = chaleur moléculaire de la vapeur, à volume constant.

$C_p$  = » » » » à pression constante.

On sait que

$$C_p - C_v = 2 \text{ calories} = R.$$

nous pouvons écrire

$$\frac{dU}{dT} = (C_p - R) dT - C_{liq.} dT.$$

Reprenant maintenant l'équation 1, nous y remplaçons  $\frac{dU}{dT}$  par sa valeur, et nous obtenons en fin de compte

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p dT - R dT - C_{liq.} dT + R,$$

ou pour

$$dT = 1 \text{ degré},$$

$$d\lambda = C_p - C_{liq.}.$$

*Remarque.* — Généralement  $C_{liq.}$  est plus grand que  $C_p$ , de sorte que la chaleur moléculaire de vaporisation diminue à mesure que la température s'élève. Et ce résultat n'a rien d'étonnant, attendu qu'à la température critique la chaleur de vaporisation est nulle.

*Exemple.* — Pour le benzol,

$$C_{liq.} \text{ (entre } 21^\circ \text{ et } 71^\circ \text{ C.)} = 0,436 \times M.$$

Pour la vapeur de benzol,

$$C_p \text{ (à } 46^\circ \text{ C.)} = 0,292 \times M.$$

Par conséquent,

$$d\lambda = - 0,144 \times M \text{ calories,}$$

M étant le poids moléculaire du benzol. Effectivement *Griffiths* et *Marshall* ont trouvé qu'entre les températures de  $20^\circ$  et  $50^\circ$  la chaleur moléculaire de vaporisation du benzol diminue de  $0,158 \times M$  calories par degré (1).

(1) GRIFFITHS et MARSHALL, *Mag.*, [5] 41, 1 (1896).

### 3I. Rapport entre $\lambda$ et le changement de la tension de vapeur d'après la température.

Formule de *Clapeyron* et de *Clausius* (1).

Nous rencontrons ici une application de l'équation fondamentale des processus isothermiques réversibles. En effet, la chaleur de vaporisation d'une mol.-gr. de substance se laisse exprimer par

$$\lambda = Q = T \frac{dA}{dT}.$$

Or le travail maximum  $A$  est égal à  $p(v - v')$ , si nous désignons par  $p$  la tension de vapeur de la substance à la température  $T$ , par  $v$  le volume moléculaire gazeux (dans les conditions de l'expérience), et par  $v'$  le volume moléculaire de la substance liquide (2).

Dès lors le quotient différentiel  $\frac{dA}{dT}$  prend la forme  $(v - v') \frac{dp}{dT}$ , et par conséquent

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v').$$

(*Clapeyron, Clausius.*)

Dans bien des cas on peut négliger le volume liquide  $v'$  et mettre

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

L'équation prend alors la forme

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT}{p},$$

(1) CLAPEYRON, *Journal de l'École Polytechnique*, 14 (1834); *Pogg. Ann.*, 59, 446 et 566. — CLAUDIUS, *Pogg. Ann.*, 79.

(2) Si la vaporisation se fait sous pression atmosphérique, la température  $T$  est le point d'ébullition de la substance étudiée, et le volume  $v$  vaut approximativement  $\frac{22400}{273} T$  ou 22400 (1 +  $\alpha t$ ) centimètres cubes.

d'où l'on tire

$$\lambda = RT^2 \frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dT} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (\text{Clausius}).$$

*Exemple.* — Pour l'eau, si nous mettons

$$p = 1 \text{ atmosph.} = 1033 \text{ gr. (par cm}^2 \text{ de surface)}$$

le point d'ébullition est  $373^\circ$  (température absolue). En outre :

$$v = 18 \text{ fois le volume spécifique de la vapeur à } 100^\circ \text{ C.}$$

$$= 18 \times 1658 = 29844 \text{ centimètres cubes } (^1).$$

$$v' = \text{approximativement } 18 \text{ cc.}$$

Donc

$$v - v' = 29826 \text{ cc.}$$

Pour calculer  $\frac{dp}{dT}$  nous connaissons la tension de vapeur de l'eau, qui à  $99^\circ,5$  C. est de 746,52 millimètres de mercure, et à  $100^\circ,5$  de 773,69 millimètres. Vers la température de  $100^\circ$   $\frac{dp}{dT}$  vaut donc 27,17 millimètres de mercure, c'est-à-dire par centimètre carré de surface 2,717 centimètres cubes de mercure ou 36,92 grammes (<sup>2</sup>).

La valeur de  $\lambda$  nous est donc donnée par l'équivalent calorique de  $373 \times 36,92 \times 29826$  gramme-centimètres de travail, soit 9620 calories.

L'expérience calorimétrique dit 9650 calories.

**31 (bis).** La règle de Trouton (<sup>3</sup>). De la formule de Clausius (du § 31) on déduit

$$d \ln p = \frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T^2}$$

(1) Moins que la quantité théorique 22400 (1 +  $\alpha$ t).

(2) Au sujet de l'appréciation exacte de  $\frac{dp}{dT}$  voir NERNST et SCHÖNFLIES.

*Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, 2<sup>e</sup> édition, p. 269.

(3) TROUTON, *Mag.* [5] 18, 54.

et par intégration

$$\ln p = - \frac{\lambda}{RT} + \text{const.}$$

D'où, par une transformation très simple :

$$R \ln p + \frac{\lambda}{T} = \text{const.}$$

Or, si nous convenons d'opérer toute vaporisation sous la pression d'une atmosphère,  $p$  prend une valeur constante et  $T$  désigne la température absolue d'ébullition de la substance considérée. L'équation ci-dessus devient alors l'expression de la *règle de Trouton*

$$\frac{\lambda}{T} = \text{une constante.}$$

Pour la plupart des liquides organiques, et notamment pour une série nombreuse d'hydrocarbures et d'éthers, le rapport  $\frac{\lambda}{T}$  ne varie effectivement qu'entre des limites assez étroites (de 19,5 à 21,5); de sorte que la régularité, dont nous venons de montrer l'origine, mérite d'être prise en très sérieuse considération.

Les exceptions toutefois ne sont point rares et se produisent dans les deux sens.

Le rapport  $\frac{\lambda}{T}$  prend une valeur trop grande (allant jusqu'à 27) pour l'eau, les alcools et en général pour les liquides associants. La vaporisation de ces substances paraît exiger un travail supplémentaire de disgrégation, d'où un accroissement anormal de  $\lambda$ .

Ce même rapport prend au contraire une valeur trop petite (descendant jusqu'à 13) pour les substances qui, à l'instar des acides formique et acétique, donnent des vapeurs partiellement composées de molécules doubles. Pour éviter ce genre d'anomalie, l'évaluation de  $\lambda$  devrait tenir compte de la grandeur vraie du poids moléculaire à la température d'ébullition.

Il est *a priori* fort probable que, dans bien des cas, les deux causes d'irrégularité existent simultanément et combinent leurs effets.

32.

La fusion d'un solide.

La chaleur moléculaire de fusion d'une substance varie suivant la température <sup>(1)</sup>. — Si nous désignons par  $\rho$  cette chaleur de fusion, par  $U$  l'augmentation correspondante de l'énergie interne et par  $A$  le travail extérieur maximum, nous aurons

$$\rho = U + A.$$

D'où, par différentiation d'après la température

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}.$$

Comme le travail extérieur est ici très petit,  $\frac{dA}{dT}$  peut momentanément être considéré comme négligeable.

Pour trouver la valeur de  $\frac{dU}{dT}$ , nous procédons comme au § 30. Nous considérons un état initial : le solide à  $T^\circ$ , et un état final : la substance fondue prise à  $T + dT$  degrés ; et nous passons de l'un à l'autre par deux voies différentes :

1° Nous fondons la substance à  $T^\circ$ , puis nous la chauffons jusqu'à la température  $T + dT$ .

2° Nous chauffons la substance solide de  $T$  à  $T + dT$  degrés, puis nous opérons la fusion.

Dans les deux cas nous provoquons le même changement de l'énergie interne, de sorte que

$$U_T + C_{liq}. dT = C_{sol}. dT + U_T + \rho dT.$$

D'où

$$\frac{dU}{dT} \left( \text{égal à } \frac{d\rho}{dT} \right) = (C_{liq}. - C_{sol}.) dT.$$

Mettant

$$dT = 1 \text{ degré,}$$

(1) Le lecteur n'ignore pas que l'on peut faire varier le point de fusion d'une substance en modifiant la pression.

nous trouvons :

$$d\rho = C_{liq.} - C_{sol.}.$$

*Exemple.* — La chaleur moléculaire de la *glace* ( $C_{sol.}$ ) vaut 9 cal., celle de l'*eau liquide* ( $C_{liq.}$ ) est de 18 cal. — Donc  $d\rho$  vaut 9 calories. La chaleur moléculaire de fusion de la glace augmente de 9 calories par degré de température.

### 33. Rapport entre $\rho$ et la pression extérieure.

Si nous entendons par  $v$  le volume moléculaire d'une substance fondue et par  $v'$  le volume moléculaire de la même substance prise à l'état solide, le travail maximum auquel la fusion puisse donner lieu sera

$$A = p(v - v').$$

*N. B.* —  $p$  désigne, en l'occurrence, la pression sous laquelle la fusion s'opère (la pression d'équilibre des deux « phases » dont le phénomène implique la coexistence).

Répétant le raisonnement du § 31 nous trouvons :

$$\rho = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} (v - v')$$

et

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho}{T(v - v')}.$$

Si  $v - v'$  est positif, c'est-à-dire si la fusion provoque une augmentation de volume (ce qui est généralement le cas),  $\frac{dp}{dT}$  est également positif et une augmentation de la pression détermine une élévation du point de fusion. — Si  $v - v'$  est négatif, c'est le contraire qui a lieu.

*Exemple.* — L'eau fond sous pression atmosphérique à 273°,

et

$$v = 18 \text{ centimètres cubes,}$$

tandis que

$$v' = 19,636 \text{ centimètres cubes.}$$

L'eau se contracte donc en fondant et

$$v - v' = - 1,636 \text{ centimètres cubes.}$$

La chaleur de fusion

$$\rho = 1430 \text{ calories,}$$

et est équivalente à 61061000 gramme-centimètres d'énergie mécanique.

Appliquant l'équation thermodynamique, nous obtenons :

$$\rho = 61061000 = - 273 \frac{dp}{dT} 1,636$$

et

$$\frac{dT}{dp} = - 0,00000731.$$

Lorsque la pression augmente d'une unité (d'un gramme par  $\text{cm}^2$  de surface), le point de fusion s'abaisse de  $0^{\circ},00000731$  : pour une augmentation de pression d'une atmosphère, ou de 1033 grammes, le point de fusion descend de  $0^{\circ},0076$ . — Et cette prévision théorique a été confirmée par l'expérience. *W. Thomson* a trouvé qu'une augmentation de pression de 16,8 atmosphères abaisse la température de fusion de  $0^{\circ},129$  soit de  $0^{\circ},0077$  par atmosphère (1).

#### 34. La tension de vapeur des solides et leur sublimation.

La tension de vapeur des solides est la plupart du temps tellement petite qu'elle se soustrait à toute mesure directe. On connaît cependant un certain nombre de substances solides

(1) *W. THOMSON, Mag., [3] 37; Pogg. Ann., 81 (1850).*

qui, en raison de leur volatilité exceptionnelle, se prêtent à la vérification de la formule :

$$\sigma = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} (v - v'),$$

dans laquelle  $\sigma$  représente la chaleur moléculaire de sublimation,  $v$  le volume moléculaire à l'état gazeux et  $v'$  le volume à l'état solide.

A la température de fusion, la chaleur de sublimation est égale à la somme des chaleurs de fusion et de vaporisation :

$$\sigma = \rho + \lambda.$$

## B. — Les phénomènes osmotiques.

### 35. La pression osmotique d'une solution et sa tension de vapeur (1).

La figure 69 représente une expérience osmotique dans laquelle une solution S se trouve séparée par une paroi semi-perméable d'avec du dissolvant pur D. L'équilibre s'est établi, et la solution est maintenue par pression osmotique à une hauteur  $h$ , tandis que tout l'espace, limité par la cloche-couvercle, est saturé de vapeur.

Au niveau  $h$  la solution manifeste une tension de vapeur  $f$ , tandis que la vapeur émise par le dissolvant D vient exercer à ce même niveau la pression  $f - hd$ ,  $f$  étant la tension de vapeur du dissolvant pur (au

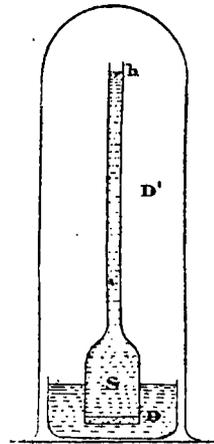


FIG. 69.

(1) ARRHENIUS, Z., 3, 115 (1889).

niveau D),  $h$  la hauteur de la colonne liquide et  $d$  la densité de la vapeur D' dans la cloche (1).

Nous disons que l'équilibre exige que  $f'$  soit égal à  $f - hd$ .

Car si  $f'$  était plus petit, voici ce qui arriverait. De la vapeur émise en D se condenserait en  $h$ , et y déposerait du dissolvant qui augmenterait le poids de la colonne osmotique et diluerait la solution. L'équilibre serait donc rompu : une certaine quantité de dissolvant serait exprimée à travers la paroi semipermeable et irait compenser la perte par évaporation subie en D. Le *statu quo* se trouvant ainsi rétabli, le même jeu recommencerait indéfiniment. Il se produirait donc un « mouvement perpétuel », ce qui est impossible.

Par un raisonnement analogue on démontrerait que  $f'$  ne peut pas être plus grand que  $f - hd$ . De sorte que l'on a nécessairement.

$$f' = f - hd.$$

Stipulons maintenant, une fois pour toutes, que nous avons affaire à une solution S très étendue, renfermant  $n$  mol.-gr. de substance dissoute dans G grammes de dissolvant.

Reprenant l'égalité que nous venons de démontrer, nous pouvons y exprimer  $h$  et  $d$  en fonction de  $n$ , G et  $m$  (poids moléculaire du dissolvant pris à l'état gazeux).

*Calcul de  $h$ .* — Supposant connue la loi de *van 't Hoff*, et exprimant par P la *pression osmotique* et par V le volume de la solution, par  $s$  le poids spécifique de la solution ainsi que du dissolvant pur (2), nous aurons :

$$PV = RT \times n$$

(car il y a  $n$  mol.-gr. de substance dissoute).

Et comme d'ailleurs

$$P = h \times s$$

(1) Il s'agit ici de densité absolue, calculée par rapport à l'eau liquide.

(2) P en grammes par cm<sup>2</sup> de surface, V en cm<sup>3</sup>. — L'assimilation des densités  $s$  est permise parce qu'il s'agit d'une solution très étendue.

et

$$V = \frac{G}{s}$$

nous obtenons

$$PV (= nRT) = hG.$$

D'où nous tirons

$$h = \frac{nRT}{G}.$$

*Calcul de d.* — Une mol.-gr. de la vapeur D' occuperait un volume que nous désignons par  $v$ , et la pression de cette vapeur est intermédiaire entre les deux valeurs très voisines  $f$  et  $f'$ . D'après l'équation générale de l'état gazeux nous pouvons mettre (par approximation) :

$$fv = RT$$

et

$$v = \frac{RT}{f}.$$

Or

$$d = \frac{m}{v} = m \cdot \frac{RT}{f}.$$

Reprenant maintenant notre équation

$$f' = f - hd$$

nous la transformons en

$$f' = f - \frac{nRT}{G} \times \frac{mf}{RT} = f - \frac{nmf}{G},$$

et

$$\frac{f - f'}{f} = m \frac{n}{G}.$$

*Remarque.* — Cette démonstration a été fournie par *Arrhenius*. On en transforme généralement le résultat en mettant

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{\frac{G}{m}} = \frac{n}{N}$$

Le deuxième membre exprime alors tout simplement le rapport entre le nombre des molécules dissoutes et celui des molécules dissolvantes. Mais cette transformation présuppose que le dissolvant ait la même grandeur moléculaire à l'état gazeux et à l'état liquide. Or dans bien des cas, et notamment pour l'eau, cette condition n'est pas remplie.

36. Au courant de la démonstration d'*Arrhenius* nous avons rencontré les relations

$$P = hs$$

et

$$h = \frac{nRT}{G},$$

d'où

$$P = \frac{nRTs}{G};$$

et ensuite

$$\frac{f-f'}{f} = m \frac{n}{G},$$

d'où

$$\frac{n}{G} = \frac{f-f'}{f m}.$$

De là nous déduisons

$$P = \frac{RTs}{m} \cdot \frac{f-f'}{f},$$

et cette *formule de la pression osmotique* est suffisamment importante pour que nous la démontrions encore d'une manière plus générale.

La figure 70 nous représente une solution S et du dissolvant D, séparés par un piston semipermeable. Par une pression suffisante exercée sur le piston nous pouvons faire sortir de la solution un volume  $w$  de dissolvant pur, et le travail à faire de ce chef est  $Pw$ , si  $P$  exprime la pression osmotique <sup>(1)</sup>.



FIG. 70.

Mais nous pouvons enlever la même quantité de dissolvant, soit  $x$  mol.-gr., par distillation isothermique réversible. A la température  $T$ , nous laissons la solution perdre par évaporation  $x$  mol.-gr. de dissolvant, ce qui absorbe  $x(U + RT)$  calories, et donne de la vapeur d'une tension  $f'$ . — Nous comprimons ensuite cette vapeur jusqu'à ce que sa pression devienne égale à la tension  $f$  du dissolvant pur ; ce qui exige de notre part le travail  $xRT \ln \frac{f}{f'}$  <sup>(2)</sup>. Enfin nous laissons la vapeur de condenser, ce qui nous rend  $x(U + RT)$  calories.

Nous avons ainsi passé par deux voies différentes d'un même état initial à un même état final. Et comme les deux processus sont isothermiques et réversibles, ils doivent avoir demandé la même dépense d'énergie (§ 7).

Par conséquent

$$Pw = xRT \ln \frac{f}{f'}$$

Et comme d'ailleurs

$$w = x \frac{m}{s} \text{ (3),}$$

(1) On voit que la pression osmotique est supposée constante pendant toute la durée du travail. Il faut pour cela que  $w$  soit très petit par rapport à  $V$  (volume de la solution).

(2) Dans l'expression du travail le rapport des volumes se laisse remplacer par le rapport inverse des pressions :

$$A_{v_1}^{v_2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Cela parce que

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{une constante (à la température T).}$$

(3)  $m$  étant le poids moléculaire théorique et  $s$  la densité du dissolvant

il vient

$$Px \frac{m}{s} = xRT \ln \frac{f}{f'}$$

et

$$P = \frac{RTs}{m} \ln \frac{f}{f'}. \quad (\text{Équation } a)$$

Pour une solution très étendue  $f'$  est peu différent de  $f$ , et

$$\ln \frac{f}{f'} = \frac{f - f'}{f'}$$

Nous pouvons mettre également

$$\ln \frac{f}{f'} = \frac{f - f'}{f},$$

de sorte que nous retrouvons pour  $P$  la valeur déjà démontrée d'après *Arrhenius* <sup>(1)</sup>.

### 37. La pression osmotique d'une solution et le point d'ébullition.

Occupons-nous toujours de notre solution très diluée, renfermant  $n$  mol.-gr. de substance dissoute dans  $G$  grammes de dissolvant.

$\Delta$  étant la surélévation trouvée pour le point d'ébullition, nous raisonnons de la manière suivante : en divisant  $\Delta$  par  $n$  nous ramenons la surélévation à ce qu'elle serait pour *une* mol.-gr. de matière dissoute, et en multipliant ensuite par  $G$  nous transformons l'effet en ce qu'il serait théoriquement s'il n'y avait qu'un gramme de dissolvant.

(1) *ARRHENIUS, loc. cit.* — *VAN 'T HOFF, Z., 1, 481 (1887).* — *NERNST, Theoretische Chemie, 2<sup>me</sup> édition, p. 138.*

Pour un dissolvant donné,  $\Delta \frac{G}{n}$  est une constante qui se rapporte manifestement à une mol.-gr. de substance dissoute et à un gramme de dissolvant.

38.

Théorie thermodynamique.

Pour un liquide donné nous connaissons une relation entre la chaleur moléculaire de vaporisation  $\lambda$  et l'accroissement de la tension de vapeur avec la température: D'après la formule de *Clausius* (§ 31).

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

D'où nous tirons

$$d \ln p = \frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T^2}$$

et par intégration

$$\ln p = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Or, si nous déterminons, sous pression atmosphérique, le point d'ébullition d'une solution et celui du dissolvant pur, nous trouvons les températures  $(T + \Delta)$  et  $T$ .

A  $(T + \Delta)^\circ$  la tension de vapeur du dissolvant pur serait déterminée par l'équation

$$\ln f = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T + \Delta} + \text{const.}$$

A cette même température, la tension de vapeur de la solution n'est égale qu'à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à la tension que le dissolvant pur possède déjà à  $T^\circ$ . Cette tension est conforme à l'équation

$$\ln f' = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

$f - f'$  est manifestement la diminution de tension de vapeur provoquée (pour la solution) par la présence de la matière dissoute.

Des deux équations ci-dessus, soustraites l'une de l'autre, nous tirons :

$$\ln f - \ln f' = \ln \frac{f}{f'} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta} \right). \quad (b)$$

Revenant maintenant à l'équation (a) du § 36, et y remplaçant  $\ln \frac{f}{f'}$  par la valeur que nous venons de trouver, nous obtenons une nouvelle expression de la *pression osmotique*. Pour la solution, prise à son point d'ébullition,

$$P = \frac{R(T + \Delta)s}{m} \cdot \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta} \right)$$

ou

$$P = s \frac{\lambda}{m} \cdot \frac{\Delta}{T},$$

ou encore, si nous considérons que  $\frac{\lambda}{m} = l =$  la chaleur de vaporisation d'un gramme de dissolvant,

$$P = s l \frac{\Delta}{T}; \quad (c)$$

et dans cette équation  $s$  est la densité du dissolvant au point d'ébullition  $T + \Delta$  (ou approximativement à  $T^\circ$ ).

Mais d'après la loi de *van 't Hoff* nous avons, pour la solution considérée et pour la température  $T + \Delta$ ,

$$\begin{aligned} PV &= n R(T + \Delta) \\ P &= \frac{n R(T + \Delta)}{V}. \end{aligned} \quad (d)$$

Et des équations (c) et (d) nous déduisons

$$s l \frac{\Delta}{T} = \frac{n R(T + \Delta)}{V}.$$

Pour introduire maintenant le poids moléculaire  $M$  de la substance dissoute, nous n'avons qu'à exprimer par  $g$  le poids (en grammes) de cette substance, et à mettre  $n = \frac{g}{M}$ . Il vient alors

$$s l \frac{\Delta}{T} = \frac{g R(T + \Delta)}{M V}$$

ou

$$M = \frac{RT(T + \Delta)}{l} \cdot \frac{g}{s \Delta V},$$

ou, puisque  $R$  vaut deux calories et que les températures  $T$  et  $T + \Delta$ ) sont généralement très voisines,

$$M = \frac{2 T^2}{l} \cdot \frac{g}{s \Delta V} = E' \frac{g}{s \Delta V}, \quad (e)$$

$E'$  étant une constante, pour le dissolvant considéré.

Nous retrouvons ainsi la formule ébullioscopique déjà annoncée dans la deuxième partie de cet ouvrage. Seulement au chapitre relatif au point d'ébullition des solutions nous mettons

$$M = 100 E \frac{g}{s \Delta V}$$

parce que (d'après van 't Hoff) nous faisons usage d'une constante  $E$ , qui ne valait que  $\frac{0,02 T^2}{l}$ .

### 38bis.

Formules ébullioscopiques modifiées,  
applicables aux solutions très étendues.

Si nous entendons par  $s'$  la densité de la solution (à la température  $T + \Delta$ ), nous aurons

$$V = \frac{G + g}{s'}$$

et par conséquent la relation

$$M = E' \frac{g}{s \Delta V}$$

devient

$$M = E' \frac{g s'}{s \Delta (G + g)}.$$

Et, puisque pour une solution très étendue nous pouvons mettre  $s' = s$  et négliger  $g$  à côté de  $G$ , nous obtenons

$$M = E' \frac{g}{\Delta G}.$$

Dès lors il suffit de considérer une solution de  $p$  grammes de substance dans 100 gr. de dissolvant pour que nous retrouvions immédiatement *la formule ébullioscopique la plus usitée*. Car nous pouvons alors remplacer  $\frac{g}{G}$  par  $\frac{p}{100}$ , et l'équation précédente prend la forme

$$M = E' \frac{p}{100 \Delta} = E \frac{p}{\Delta} \quad (e \text{ BIS}).$$

D'autre part si dans l'avant-dernière équation nous remplaçons  $\frac{g}{M}$  par  $n$ , nous retombons sur le principe déjà annoncé au § 37 :

$$M = E' \frac{g}{\Delta G}$$

devient

$$E' = \Delta \frac{G}{n} = \text{une constante.} \quad (f).$$

### 39. La pression osmotique d'une solution, et le point de congélation.

Nous continuons à nous servir de la même solution :  $n$  mol.-gr. de substance dissoute dans  $G$  grammes de dissolvant. La température  $T$  exprime maintenant le point de congélation du dissolvant, et la température  $T - \Delta$  celui de la solution. La constante cryoscopique sera donc

$$C' = \Delta \frac{G}{n}.$$

Nous savons déjà, de par l'étude de *la loi des phases*, qu'à son point de congélation  $T$  le dissolvant pur a la même tension de vapeur à l'état liquide et à l'état solide ; et qu'à la température  $T - \Delta$  la solution a la même tension de vapeur que la glace qu'elle dépose.

## 40.

## Théorie thermodynamique.

De même qu'au § 38 nous partons de la formule de *Clausius*, et nous commençons par appliquer cette formule au dissolvant liquide pris aux températures  $T$  et  $T - \Delta$ . Nous obtenons ainsi : *pour le dissolvant liquide*, à  $T^\circ$  : tension de vapeur  $p$ ,

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

*pour le dissolvant surfondu*, à  $(T - \Delta)^\circ$  : tension de vapeur  $p'$  ;

$$\ln p' = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T - \Delta} + \text{const.}$$

D'où nous déduisons, par soustraction :

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right). \quad (g)$$

Considérant ensuite le dissolvant solidifié, aux deux mêmes températures, nous établissons deux formules analogues aux précédentes :

*pour le dissolvant solide*, à  $T^\circ$  : tension de vapeur  $\varphi$ ,

$$\ln \varphi = -\frac{\sigma}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

*pour le dissolvant solide*, à  $(T - \Delta)^\circ$  : tension de vapeur  $\varphi'$ ,

$$\ln \varphi' = -\frac{\sigma}{R} \cdot \frac{1}{T - \Delta} + \text{const.}$$

On remarquera que  $\varphi$  et  $\varphi'$  désignent maintenant des tensions de sublimation, que  $\sigma$  est la *chaleur moléculaire de sublimation* du dissolvant employé, et que la constante prend une valeur nouvelle.

Par la combinaison des deux dernières formules nous obtenons

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi'} = \frac{\sigma}{R} \left( \frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right). \quad (h)$$

Et si nous soustrayons l'équation (g) de l'équation (h) nous trouvons

$$\ln \frac{\varphi p'}{\varphi' p} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \left( \frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right).$$

Mais comme à  $T^\circ$  la tension de vapeur du dissolvant est la même dans les deux états d'agrégation, nous voyons que

$$p = \varphi;$$

et comme d'ailleurs

$$\sigma - \lambda = \rho \quad (1),$$

nous obtenons en fin de compte

$$\ln \frac{p'}{\varphi'} = \frac{\rho}{R} \left( \frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right), \quad (i)$$

c'est-à-dire une équation analogue à l'équation (b), mais qui renferme la *chaleur moléculaire de fusion* du dissolvant considéré (*Guldberg*)<sup>(2)</sup>.

41. Nous revenons maintenant à la formule de la *pression osmotique*  $P$  en fonction des tensions de vapeur. D'après

(1)  $\rho + \lambda = \sigma,$

c'est-à-dire que : la chaleur de fusion du solide + la chaleur de vaporisation du liquide = la chaleur de sublimation du solide.

(2) GULDBERG, *C. R.*, 70, 1349 (1870).

l'équation (a) du § 36, nous avons pour notre solution prise à son point de congélation :

$$P = \frac{R(T - \Delta)s}{m} \ln \frac{f}{f'}$$

Or  $f$  est manifestement le  $p'$  de la formule de *Guldberg* (équation i) : la tension de vapeur du dissolvant pur surfondu à la température  $T - \Delta$ . Quant à  $f'$ , c'est notre  $\varphi'$  de tout à l'heure : la tension de vapeur de la solution à son point de congélation  $T - \Delta$  (cette tension est, en effet, égale à celle du dissolvant congelé de même température). — Par conséquent  $\ln \frac{f}{f'}$  est la même chose que  $\ln \frac{p'}{\varphi'}$ , et nous pouvons écrire :

$$P = \frac{R(T - \Delta)s}{m} \ln \frac{p'}{\varphi'}$$

ou

$$P = \frac{R(T - \Delta)s}{m} \cdot \frac{\rho}{R} \left( \frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right)$$

D'où nous tirons :

$$P = s \frac{\rho}{m} \cdot \frac{\Delta}{T},$$

ou, en considérant que  $\frac{\rho}{m} = r =$  la chaleur de fusion d'un gramme du dissolvant,

$$P = sr \frac{\Delta}{T}; \quad (k)$$

et dans cette équation  $s$  est la densité du dissolvant liquide pris à son point de congélation.

Mais d'après la loi de *van 't Hoff* sur la pression osmotique

$$PV = nR(T - \Delta)$$

$$P = \frac{nR(T - \Delta)}{V}, \quad (l)$$

et des équations (k) et (l) nous déduisons :

$$sr \frac{\Delta}{T} = \frac{nR(T - \Delta)}{V}.$$

Pour introduire le poids moléculaire  $M$  de la substance dissoute nous exprimons par  $g$  le poids de cette substance, de sorte que

$$n = \frac{g}{M}.$$

Il vient alors

$$sr \frac{\Delta}{T} = \frac{gR(T - \Delta)}{MV}$$

$$M = \frac{RT(T - \Delta)}{r} \cdot \frac{g}{s \Delta V}$$

et

$$M = \frac{2T^2}{r} \cdot \frac{g}{s \Delta V} = C' \frac{g}{s \Delta V}. \quad (m)$$

Nous retrouvons ainsi la formule cryoscopique déjà recommandée dans la deuxième partie du livre. Seulement au chapitre cryoscopique nous mettions

$$M = 100 C \frac{g}{s \Delta V}$$

parce que notre constante  $C$  ne valait que  $\frac{0,02 T^2}{r}$ .

4I (bis).

Formules simplifiées,  
applicables aux solutions très étendues.

Exprimant par  $s'$  la densité de la solution, nous avons

$$V = \frac{G + g}{s'}$$

et par conséquent

$$M = C' \frac{gs'}{s \Delta(G + g)}$$

Mais pour une solution diluée nous pouvons mettre  $s = s'$  et négliger  $g$  à côté de  $G$ , de sorte que

$$M = C' \frac{g}{\Delta G}$$

Il suffit après cela de considérer une solution de  $p$  grammes de substance dans 100 gr. de dissolvant, pour retrouver la formule cryoscopique la plus usuelle. Car  $\frac{g}{G} = \frac{p}{100}$ , et l'équation précédente devient

$$M = C' \frac{p}{100 \Delta} = C \frac{p}{\Delta} \quad (m \text{ BIS})$$

D'autre part, si dans la même équation nous remplaçons  $\frac{g}{M}$  par  $n$ , nous retombons sur la formule du § 39 :

$$M = C' \frac{g}{\Delta G} \quad \text{devient} \quad C' = \Delta \frac{G}{n} \quad (n)$$

On remarquera qu'à partir de l'équation (k) la succession des formules est absolument la même qu'au § 38.

### C. — Les coefficients d'affinité en thermodynamique (').

#### 42.

La vaporisation d'une substance.

Considérons un système en équilibre, constitué par un liquide et sa vapeur saturée ; et supposons que, vu les conditions de température et de pression, *la vapeur soit suffisamment*

(1) VAN 'T HOFF, *Études de dynamique chimique*, Amsterdam 1884 ; *Leçons de chimie physique*, Paris 1898-1900. — Voir aussi NERNST, *Theoretische Chemie*, 2<sup>me</sup> édition, pp. 590 et suivantes.

diluée pour que nous puissions lui appliquer l'équation générale de l'état gazeux.

Pour une molécule-gramme de substance vaporisée, nous aurons

$$pv = RT \quad \text{et} \quad v = \frac{RT}{p} \text{ centimètres cubes.}$$

Au sens de la théorie de *Guldberg et Waage* nous mettons

$$V = \frac{RT}{1000 p} \text{ litres,}$$

et désignons la « concentration » de la vapeur par

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{RT}.$$

D'après cette même théorie l'équilibre de vaporisation se trouve réglé par l'équation

$$k\pi = k'c$$

ou

$$K = c \quad (\text{voir page 326}).$$

Donc

$$K = \frac{1000 p}{RT}$$

et

$$p = KT \times \text{une constante } (^1).$$

La relation que nous venons de trouver nous permet d'introduire  $K$  dans l'expression thermodynamique de la chaleur de vaporisation. Nous savons, en effet, que

$$Q = T \frac{dA}{dT} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (\text{Clausius}).$$

(<sup>1</sup>) Remarquons que  $R$  a une valeur invariable, tandis que  $K$  n'est une constante que pour une température déterminée.

Remplaçant  $\beta$  par sa valeur en fonction de  $K$ , nous trouvons

$$Q = RT^2 \frac{d \ln (KT \cdot \text{const.})}{dT} \quad (1).$$

Par une série de transformations très simples il vient :

$$\begin{aligned} Q &= RT^2 \frac{d (\ln K + \ln T + \ln \text{const.})}{dT} \\ &= RT^2 \left( \frac{d \ln K}{dT} + \frac{d \ln T}{dT} \right) \\ &= RT^2 \left( \frac{d \ln K}{dT} + \frac{1}{T} \right) \\ &= RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT. \end{aligned}$$

Or, nous savons que

$$Q = U + A = U + RT.$$

Donc :

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (\text{van 't Hoff}).$$

Poursuivant la transformation de cette dernière formule, nous obtenons :

$$d \ln K = \frac{U}{R} \frac{dT}{T^2}$$

et, par intégration,

$$\ln K = - \frac{U}{RT} + \text{const.}$$

Pour éliminer la constante nous considérons les valeurs de  $K$  à deux températures différentes  $T_2$  et  $T_1$  (lesquelles ne

---

(1) Dans cette équation différentielle  $dT$  représente un *petit* intervalle de température.

doivent pas être tellement distantes que leur écart détermine une grande variabilité de  $U$ ). Nous obtenons ainsi

$$\left. \begin{aligned} \ln K_2 &= -\frac{U}{RT_2} + \text{const.} \\ \ln K_1 &= -\frac{U}{RT_1} + \text{const.} \end{aligned} \right\} \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Équation de *van 't Hoff*.

Si nous introduisons maintenant

$$K = c = \frac{p}{T} \times \text{const.}$$

il vient, par une transformation très simple :

$$\ln \frac{p_2 T_1}{T_2 p_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

d’où l’on peut tirer la valeur de  $U$ , si on connaît des valeurs corrélatives  $T_1$  et  $p_1$ ,  $T_2$  et  $p_2$  (1).

43. *Application.* — La dernière formule se prête fort bien au contrôle expérimental. Pour l’eau, par exemple, nous pouvons nous servir des chiffres de *Regnault* :

$$\begin{aligned} \text{pour } T_1 &= 284^{\circ},54, p_1 = \begin{cases} 10,02 \text{ millimètres de mercure} \\ \text{ou } 13,62 \text{ grammes par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases} \\ \text{pour } T_2 &= 273^{\circ} \quad p_2 = \begin{cases} 4,54 \text{ millimètres de mercure} \\ \text{ou } 6,17 \text{ grammes par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases} \end{aligned}$$

D’où l’on tire

$$U = 10070 \text{ calories.}$$

Ajoutant 558 calories pour la valeur de  $R \frac{T_1 + T_2}{2}$  (c’est-à-dire pour le travail extérieur, on trouve

$$Q = U + A = 10628 \text{ calories (absorbées).}$$

(1) Comme le résultat est à exprimer en calories, on doit mettre  $R = 2$ .

D’après *Berthelot*, l’expérience calorimétrique (vers 5° centigrades) annonce 10850 calories. La concordance des résultats est certes suffisante.

44. *Remarque.* — Les formules que nous venons de démontrer subissent de légères modifications lorsqu’il s’agit d’une substance qui se décompose en se volatilissant. Pour traiter un exemple nous nous adresserons au *sulphydrate d’ammonium*, dont la vapeur est totalement dédoublée d’après l’équation chimique



Appliquant à cette vapeur l’équation générale de l’état gazeux, nous trouvons (pour une mol.-gr. de  $\text{NH}_4\text{SH}$ ) :

$$pv = 2 RT \quad \text{et} \quad v = \frac{2 RT}{p} \text{ centim. cubes } \left( V = \frac{2 RT}{1000 p} \text{ litres} \right).$$

Au point de vue de la théorie de *Guldberg* et *Waage*, la concentration de l’ammoniaque, aussi bien que de l’hydrogène sulfuré, est

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{2 RT},$$

et l’équation d’équilibre (voir page 323) est

$$k\pi = k'c^2.$$

ou

$$K = c^2.$$

D’où

$$\sqrt{K} = c = \frac{1000 p}{2 RT} = \frac{p}{T} \times \text{une constante},$$

et

$$p = T \sqrt{K} \times \text{une constante}.$$

Quant à la formule de *Clausius*, elle est à modifier de cette manière :

$$Q = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} v = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{2 RT}{p} = 2 RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Remplaçant  $p$  par sa valeur en fonction de  $K$ , en opérant du reste comme au § 42, nous trouvons :

$$\begin{aligned} Q &= 2 RT^2 \frac{d \ln (T \sqrt{K} \times \text{const.})}{dT} \\ &= 2 RT^2 \frac{d (\ln T + \ln \sqrt{K} + \ln \text{const.})}{dT} \\ &= 2 RT^2 \left( \frac{d \ln T}{dT} + \frac{d \ln \sqrt{K}}{dT} \right) \\ &= 2 RT^2 \left( \frac{1}{T} + \frac{d \ln \sqrt{K}}{dT} \right) \\ &= 2 RT + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \end{aligned}$$

Et comme

$$Q = A + U = 2 RT + U,$$

nous obtenons, comme précédemment,

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

De là nous déduisons, comme au § 42,

$$\ln K = - \frac{U}{RT} + \text{const.}$$

et

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ Équation de } \textit{van 't Hoff}.$$

Si dans cette équation nous mettons

$$K = c^2$$

il vient :

$$\ln c_2^2 - \ln c_1^2 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$2 (\ln c_2 - \ln c_1) = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Et comme

$$c = \frac{p}{T} \times \text{const.},$$

$$2 \ln \frac{p_2 T_1}{T_2 p_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

*Vérification.* — Pour le sulfhydrate d'ammonium on a trouvé les tensions de vapeur suivantes :

$$T_2 = 298^{\circ},1, \quad p_2 = \begin{cases} 501 \text{ mm. de mercure,} \\ \text{ou } 681 \text{ gr. par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases}$$

$$T_1 = 282^{\circ},5, \quad p_1 = \begin{cases} 175 \text{ mm. de mercure,} \\ \text{ou } 238 \text{ gr. par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases}$$

D'après l'équation ci-dessus

$$U = 21540 \text{ calories.}$$

Si nous ajoutons

$$2 RT = 1160 \text{ calories,}$$

comme étant la valeur du travail extérieur, la chaleur moléculaire de sublimation du sulfhydrate devient

$$Q = 21540 + 1160 = 22700 \text{ calories (absorbées).}$$

La détermination calorimétrique a décelé une absorption de 22800 calories.

45.

La dissolution d'une substance.

Lors de la vaporisation d'une substance la température  $T$  détermine le degré de *volatilité*, d'où résultent pour la vapeur saturée une pression  $p$  et une concentration  $c$ .

Lors de la dissolution d'une substance, la température  $T$  détermine le degré de *solubilité*, d'où résultent pour la solution saturée une pression osmotique  $p$  et une concentration  $c$ .

Les deux phénomènes sont très semblables l'un à l'autre : le corps à dissoudre joue le rôle de la substance à vaporiser, le milieu dissolvant se substitue à l'espace libre et la pression osmotique remplace la tension de vapeur. — Il est d'ailleurs évident que le « travail maximum » qui puisse accompagner la dissolution *d'une mol.-gr. de substance* doit se chiffrer par  $p \times v$ ,  $p$  désignant la pression (osmotique) et  $v$  le volume de la solution saturée de température  $T$  (1).

Pourvu que nous ayons affaire à une substance non dissociable, obéissant convenablement à la *loi de van 't Hoff*, nous pourrions calculer la chaleur de dissolution d'après les mêmes formules que la chaleur de vaporisation.

De même qu'au § 42 nous rencontrons les relations :

$$pv = RT \quad \text{et} \quad v = \frac{RT}{p} \text{ centim. cubes,} \quad V = \frac{RT}{1000 p} \text{ litres.}$$

Au point de vue de la *loi de Guldberg et Waage*.

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{RT}$$

---

(1) Supposons en effet que nous disposions d'un système pareil à celui qui est représenté par la figure 70, et qu'après avoir introduit dans le compartiment fermé par le piston semiperméable un excès de substance à dissoudre, baigné d'une certaine quantité de solution saturée, nous laissons le phénomène osmotique progresser isothermiquement et réversiblement jusqu'à la dissolution supplémentaire d'une mol.-gr. de substance. Tout en augmentant de volume (grâce à l'adventon de nouveau dissolvant) la solution restera constamment saturée, de sorte que la pression  $p$  sera constante et que le travail maximum aura pour expression  $pv$ , si nous désignons par  $v$  l'augmentation de volume entre les limites fixées.

et

$$K = c \quad (\text{voir page 326}).$$

Par conséquent

$$p = KT \times \text{une constante.}$$

L'application de la formule de *Clausius* permet ensuite les mêmes déductions qu'au § 42, de sorte que nous obtenons en fin de compte :

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

et comme

$$K = c$$

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

La transformation ne doit pas être poussée plus loin, parce que nous connaissons  $c_2$  et  $c_1$  de par le tableau de solubilité de la substance étudiée.

*Exemple.* — *L'acide succinique* est peu dissocié à la dilution de 1 molécule dans 3 ou 4 litres d'eau. Or, d'après *Bourgoïn* <sup>(1)</sup>, la solubilité de cet acide varie de la manière suivante :

$$T_2 = 281^{\circ},5, \quad c_2 = 1 \text{ mol.-gr. en } 2,796 \text{ litres} = \frac{1}{2,796}.$$

$$T_1 = 273^{\circ}, \quad c_1 = 1 \text{ mol.-gr. en } 4,097 \text{ litres} = \frac{1}{4,097}.$$

D'où l'on déduit

$$U = 6905 \text{ calories.}$$

Comme la dissolution n'est pas accompagnée d'un travail extérieur, le résultat du calcul doit nous indiquer directement

(1) BOURGOIN, *Ann. chim. phys.*, [5], 1, 569.

l’effet thermique trouvé au calorimètre. Et, comme U désigne une augmentation de l’énergie interne du système, c’est-à-dire une absorption de chaleur, la donnée thermochimique doit être affectée du signe —. Effectivement *Thomsen* a trouvé que la chaleur de dissolution de l’acide succinique est de — 6680 calories.

46. *Remarque.* — Lorsque la substance dissoute se trouve à l’état de dissociation électrolytique totale, nous pouvons appliquer *mutatis mutandis* la théorie développée au § 44.

Le chlorure d’argent, par exemple, est très peu soluble dans l’eau. La solution saturée de ce sel est donc tellement étendue que la dissociation doit y être complète. Comme le nombre des ions est de deux, le cas est absolument analogue à celui du sulfhydrate d’ammonium, et

$$2 \left( \ln c_2 - \ln c_1 \right) = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

La solubilité du sel en question a pu être déduite de la conductivité électrique de ses solutions, et la concentration de la substance dissoute a pour expression

$$c_t = c_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2] \quad (1).$$

A 18° la concentration est :

$$c_{18} = 1,05 \times 10^{-5}.$$

Pour  $t = 28^\circ$  C. nous aurons :

$$c_{28} = 1,658 \times 10^{-5}.$$

De ces deux données :

$$T_2 = 301^\circ, \quad c_2 = 0,00001658$$

$$T_1 = 291^\circ, \quad c_1 = 0,00001050$$

nous tirons

$$U = 16000 \text{ calories.}$$

(1) KOHLRAUSCH et ROSE, *Wied. Ann.*, 50, 136, (1893).

Or, l'expérience calorimétrique annonce un effet thermique négatif de 15800 cal. (1).

*Deuxième remarque.* — Au sujet d'un électrolyte qui éprouve en se dissolvant une *dissociation partielle*, nous pouvons émettre les considérations suivantes.

A T°, la solution saturée d'une mol.-gr. occupe V litres et, par conséquent,  $\frac{1}{V}$  nous dit la concentration *c* (la solubilité S) de la substance considérée. Le degré de dissociation prend une valeur *x*, et dès lors la pression osmotique est *i* fois trop forte (voir page 260) :

$$p = \frac{iRT}{v} = \frac{iRT}{1000V} = icT. \text{ const.}$$

L'application de la formule de Clausius nous fournit ensuite

$$Q = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{iRT}{p} = iRT \frac{d \ln p}{dT} = iRT \frac{d \ln icT. \text{ const.}}{dT}$$

Par des transformations, qu'il est inutile de répéter, nous obtenons :

$$Q = U + A = iRT \frac{d \ln ic}{dT} + iRT,$$

et, comme  $A = iRT$ ,

$$U = iRT \frac{d \ln ic}{dT} \quad (').$$

47. Les §§ précédents suffisent à démontrer que, pour la déduction de l'équation de *van t' Hoff*, il est nécessaire que l'on sache évaluer le travail maximum du processus étudié, mais que, pour le calcul de U, il n'est besoin que de connaître la valeur de K à deux températures différentes.

Pour mieux faire saisir la portée de la théorie je citerai

(1) Lorsqu'on mêle une solution d'un sel d'argent et une solution d'un chlorure alcalin, la précipitation de AgCl donne lieu à un dégagement de 15800 calories (*Thomsen*). Cet effet correspond à la chaleur de précipitation du chlorure d'argent, car si tout restait dissous on n'observerait (en vertu de la loi de thermoneutralité) aucun effet thermique. Or on a évidemment : chaleur de dissolution = - chaleur de précipitation.

(2) VAN 'T HOFF, *Z.*, 17, 147, 546. — NOYES et SAMMET, *Z.*, 43, 513.

encore un exemple, relatif à la dissociation du peroxyde d'azote (1).

A une température T, et sous une pression p, la réaction réversible



aboutit à un équilibre stationnaire, qui maintient en présence

(1 - x), x et x mol.-gr.

agissant aux concentrations

$\gamma$  c et c.

Comme le nombre des particules gazeuses s'est accru, de par la dissociation, dans la proportion de 1 à (1 + x), le volume global est passé de  $\frac{RT}{p}$  à  $\frac{RT(1+x)}{p}$  centimètres cubes ; et les concentrations (au litre) ont pour valeur :

$$\gamma = \frac{1-x}{V} = \frac{(1-x) \cdot 1000 p}{(1+x) RT}$$

$$c = \frac{x}{V} = \frac{x \cdot 1000 p}{(1+x) RT} \quad (2).$$

L'équation d'équilibre prend donc la forme :

$$K = \frac{c^2}{\gamma} = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{x^2 \cdot 1000 p}{(1-x^2) RT}.$$

Il s'agit maintenant d'opérer, à la température T, le dédoublement total d'une mol.-gr. de gaz  $\text{N}_2\text{O}_4$ , et d'évaluer

(1) VAN 'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, I, p. 141.

(2) p étant la pression totale du mélange dissocié, les pressions partielles sont :

$$\left. \begin{array}{l} \text{pour } \text{N}_2\text{O}_4 \dots \dots \dots p' = p \frac{1-x}{1+x} \\ \text{pour chaque moitié du gaz } \text{NO} \dots \dots p'' = p \frac{x}{1+x} \end{array} \right\} p = p' + 2p''.$$

le travail maximum correspondant. A cette effet nous imaginons le dispositif que voici.

Un cylindre est divisé en trois compartiments par deux pistons mobiles V et W, et deux parois uniperméables, dont l’une (a) ne laisse passer que le gaz  $N_2O_4$  tandis que l’autre (b) n’est perméable qu’au gaz  $NO_2$ . Ces deux parois peuvent d’ailleurs être masquées par des obturateurs enlevables (a’) et (b’).

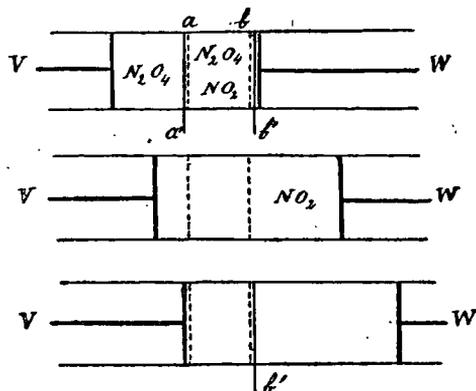


FIG. 71.

Initialement les obturateurs sont en place; et le compartiment moyen renferme un mélange de molécules  $N_2O_4$  et  $NO_2$ , exerçant des pressions partielles  $p'$  et  $p''$  conformément à l'équation d'équilibre  $K = \frac{c^2}{\gamma}$ . — Le compartiment de gauche renferme une mol.-gr. de  $N_2O_4$  pur, en état *métastable* à la température T et sous la pression  $p$  <sup>(1)</sup>

Voici maintenant la suite des opérations :

1° Je profite de la mobilité du piston V pour laisser le peroxyde pur se dilater réversiblement de sa pression primitive  $p$  à la pression  $p'$  ou, ce qui est la même chose, de sa concentration primitive C à la concentration  $\gamma$ . Le travail fait par le gaz est

$$RT \ln \frac{p'}{p} \quad \text{ou} \quad RT \ln \frac{C}{\gamma}$$

(1) Normalement ce gaz devrait être en partie dissocié. Mais nous admettons qu'en l'absence de toute trace de  $NO$ , la dissociation ne doit pas se produire inévitablement. — On connaît des analogies qui justifient notre hypothèse, notamment la persistance de l'état liquide à des températures qui semblent incompatibles avec l'équilibre (sous une faible couche d'huile l'eau peut rester liquide à des températures bien supérieures à 100° C.).

2° Le gaz  $N_2O_4$  étant dès lors à la même pression de part et d’autre de la paroi ( $a$ ), je retire les obturateurs, et je déplace lentement le piston  $V$  de manière à faire passer un petit excédent de molécules  $N_2O_4$  dans le mélange dissocié du compartiment moyen. Cet excédent, immédiatement dissocié lui-même (1), augmente très légèrement la pression du mélange, de sorte que, si le piston  $W$  n’offre qu’une résistance égale à  $p''$ , des molécules  $NO_2$  traversent la paroi qui leur est perméable, et vont se rassembler dans le compartiment de droite. Par une prolongation suffisante de ce mode opératoire, je puis déplacer totalement la mol.-gr. de gaz  $N_2O_4$  et obtenir, dans le compartiment de droite, deux mol.-gr. de gaz  $NO_2$ , pur et en état de métastabilité. Tout cela sans que l’équilibre du mélange intermédiaire ait jamais éprouvé de modification sensible.

Le travail, *fait* par le système pendant cette partie des opérations, est  $- RT$ , pour l’évanouissement du gaz  $N_2O_4$ , et  $+ 2 RT$  pour le développement du gaz  $NO_2$ .

3° Ce dernier gaz est maintenant à la même pression de part et d’autre de la paroi ( $b$ ). Pour terminer, je remets en place l’obturateur ( $b'$ ), et comprime le gaz  $NO_2$  de sa pression actuelle  $p''$  à la pression  $p$  (ou, ce qui est la même chose, de la concentration  $c$  à la concentration  $C$ ). Le travail *subi* par le système est  $2 RT \ln \frac{p}{p''}$  ou  $2 RT \ln \frac{C}{c}$ .

J’ai donc opéré la dissociation totale d’une mol.-gr. du gaz  $N_2O_4$ , le produit initial et le produit final étant tous les deux à la température  $T$  et sous la pression  $p$ . — Et la somme des travaux obtenus est

$$\begin{aligned} A &= RT \ln \frac{C}{\gamma} + RT - 2 RT \ln \frac{C}{c} \\ &= RT + RT \ln \frac{c^2}{\gamma C} = RT + RT \ln \frac{K}{C}. \end{aligned}$$

(1) Le processus est supposé isothermique (de température  $T$ ), c’est-à-dire que le compartiment moyen est censé recevoir de l’extérieur la chaleur de dissociation du gaz  $N_2O_4$ .

Dès lors, pour arriver à calculer la chaleur absorbée  $Q$ , nous procédons de la manière suivante :

$$\frac{dA}{dT} = R + R \left[ \ln \frac{K}{C} + T \frac{d \ln \frac{K}{C}}{dT} \right]$$

et, comme la concentration  $C$  peut être considérée comme constante, du moins pour un petit intervalle  $dT$ ,

$$\frac{dA}{dT} = R + R \ln \frac{K}{C} + RT \frac{d \ln K}{dT}.$$

D'où nous déduisons :

$$T \frac{dA}{dT} = \left[ RT + RT \ln \frac{K}{C} \right] + RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

Et comme

$$T \frac{dA}{dT} = Q = U + A = U + \left[ RT + RT \ln \frac{K}{C} \right],$$

il vient

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

Pour ce processus complexe nous retrouvons donc l'équation déjà démontrée aux §§ 42 et 44. — Par des transformations bien connues elle nous donne

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

et, si nous exprimons  $K$  par sa valeur en fonction de  $x$ ,

$$\ln \frac{x_2^2 p_2}{(1-x_2) T_2} \frac{(1-x_1) T_1}{x_1^2 p_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

• *Vérification.* — Nous calculons  $x$  de par la densité de vapeur du mélange dissocié (données de *Deville* et *Troost*).

<i>Densité effective.</i>	<i>Densité théorique.</i>
$T_2 = 273 + 70$	(pour $N_2O_4$ pur)
$T_1 = 273 + 26,7$	$\Delta = 3,187$
$\delta_2 = 1,92$	
$\delta_1 = 2,65$	

Comme pour la dissociation binaire (voir page 319)

$$x = \frac{\Delta}{\delta} - 1,$$

nous trouvons :

$$\begin{array}{lll} x_2 = 0,660 & \text{et} & x_2^2 = 0,4356 \\ x_1 = 0,203 & \text{et} & x_1^2 = 0,0412 \end{array}$$

Appliquant maintenant l'équation finale, simplifiée par l'élimination des pressions  $p_1$  et  $p_2$  (toutes deux égales à 1 atmosphère), nous obtenons :

$$U = 13100 \text{ calories.}$$

Ce résultat se rapporte à la température moyenne ( $273^\circ + 48^\circ$ ), et indique une absorption de chaleur, c'est-à-dire un effet thermique négatif. Il est suffisamment d'accord avec les recherches de *Berthelot* et *Ogier* (1).

Dans les grands traités de chimie on trouve pour la vapeur du perchlorure de phosphore, de l'iode, de l'acide acétique, etc., des indications de densité qui permettent des calculs analogues à celui que nous venons de développer à titre d'exemple.

48. Pour la dissociation d'un électrolyte binaire en solution aqueuse, nous avons (de même qu'au § 47) :

$$K = \frac{c^2}{\gamma} = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

de sorte que l'équation de *van 't Hoff* prend la forme

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{x_2^2 (1-x_1) V_1}{(1-x_2) V_2 x_1^2} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

(1) BERTHELOT et OGIER, *Bull.*, 37, 435. — BERTHELOT, *Données et lois numériques*, II, 106.

$V_1$  et  $V_2$  sont ici les volumes de la solution aux températures  $T_1$  et  $T_2$ ; et si les températures ne sont pas trop distantes on peut mettre

$$V_1 = V_2.$$

Quant aux degrés de dissociation  $\alpha_2$  et  $\alpha_1$ , ils se laissent reconnaître par des prises de conductivité électrique aux températures  $T_2$  et  $T_1$ , et par l'application de la formule

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu^\infty}.$$

De cette manière *Arrhenius* a trouvé que (vers la température de  $21^\circ$ ) la dissociation d'une mol.-gr. d'acide acétique doit absorber de la chaleur, tandis que la dissociation de l'acide fluorhydrique en dégage. — Nous voyons par là que l'effet thermique de la dissociation électrolytique peut être de signe différent, fait que nous avons déjà eu l'occasion de signaler antérieurement <sup>(1)</sup>.

#### D. — Le principe du moindre dérangement et la loi thermochimique du travail maximum <sup>(2)</sup>.

49. Nous avons déjà dit que la loi du travail maximum (de *Berthelot*) n'est pas d'accord avec tous les faits observés et se trouve notamment infirmée par le mode endothermique de toutes les réactions chimiquement réversibles. Aussi n'est-elle point généralement admise. *W. Ostwald* va même jusqu'à

(1) *ARRHENIUS*, Z. 4, 96; 9, 339.

N. B. Dans ce paragraphe nous considérons isolément la chaleur de dissociation.

(2) *BERTHELOT* (voir la thermochimie). — *OSTWALD*, *Allgemeine Chemie II*, 614. — *NERNST*, *Theoretische Chemie*, 2<sup>me</sup> édit. pp. 628 et 632. — *LE CHATELIER*, *Recherches sur les équilibres chimiques*, Paris, 1888. — *MAUPERTUIS*, (comparer *OSTWALD*, *GRUNDRIS*, 1<sup>re</sup> édit., page 311).

dire qu'elle constitue un retour aux théories rudimentaires de *Bergmann*, et *W. Nernst* la regarde comme un « enfant de malheur » qui ne doit pas être adopté par la chimie moderne.

Quant à moi, je trouve que les attaques ont dépassé le but, et suis bien plutôt d'accord avec *Nernst* lorsqu'il dit : « qu'une » loi naturelle peut être mise en péril par certaines exceptions » et n'en renfermer pas moins un noyau de vérité, qui ne » demande qu'à être débarrassé de son enveloppe... »

### 50. Le principe du moindre dérangement.

(Théorème de *Le Chatelier*,  
généralisation de l'ancien théorème de *Maupertuis*.)

Supposons que nous disposions d'un système capable de subir une transformation chimiquement et thermodynamiquement réversible. Prenons-le à une température  $T$ , et supposons que l'équilibre stationnaire soit réalisé. Nous pouvons nous demander quelle sera la réaction provoquée si nous dérangerons l'équilibre par une légère modification de la température.

La réponse à cette question nous est fournie par l'équation

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

En effet, si nous élevons la température (si  $dT$  est positif)  $d \ln K$  et  $U$  doivent être de même signe : la réaction doit alors progresser ( $d \ln K$  positif) si elle est endothermique ( $U$  positif) et rétrograder ( $d \ln K$  négatif) si elle est exothermique ( $U$  négatif) ; dans les deux alternatives il y a absorption de chaleur. Si, au contraire, nous abaissons la température ( $dT$  négatif),  $d \ln K$  et  $U$  doivent être de signe contraire, et par conséquent la réaction doit progresser ( $d \ln K$  positif) si elle est exothermique ( $U$  négatif), et rétrograder ( $d \ln K$  négatif) si elle est endothermique ( $U$  positif) : dans les deux cas il y a dégagement de chaleur <sup>(1)</sup>. Nous trouvons donc

(1)

$$K = \frac{k}{k'}$$

et par conséquent  $d \ln K$  positif implique un progrès de la réaction.  $U$  est

d'une manière générale que *l'effet thermique de la réaction provoquée tend à atténuer le dérangement provocateur.*

La démonstration ne vaut que pour autant qu'il s'agisse d'un système dilué, tombant franchement sous l'application de l'équation de *van 't Hoff*. Remarquons toutefois, que les « systèmes condensés », formés de corps solides ou liquides, sont bien souvent caractérisés par une température dite *de transition* : telle le point de fusion, auquel peuvent coexister la modification solide et la modification liquide d'une même substance ; telles encore les températures qui marquent le passage d'un état allotropique à un autre, d'un système salin à un autre, et ainsi de suite. Or, on démontre théoriquement, et on observe en pratique, que si l'on part d'un « système condensé » pris à son point de transition, tout changement de température provoque une transformation <sup>(1)</sup> qui obéit parfaitement à la loi du moindre dérangement. Ayons, par exemple, une substance mi-solide mi-fondue, prise à son point de fusion. Suivant que nous échauffons légèrement le mélange ou le refroidissons, la fusion progresse ou rétrograde, avec absorption ou dégagement de chaleur latente, et, dans les deux cas, la transformation qui fait suite au dérangement est de nature à ramener le système à son état d'équilibre.

Nous nous intéressons ici spécialement aux suites d'un changement de température. Mais la théorie se confirme encore lorsqu'il s'agit d'une perturbation due à des actions mécaniques, notamment à un changement de la pression extérieure. Supposons, par exemple, que nous ayons un mélange d'eau et de glace, en équilibre à une température  $T$  et sous une pression  $p$ . Si nous augmentons la pression, tout en maintenant la température constante, la glace fond en se contractant : la matière se soustrait, pour ainsi dire, à la compression qui la gêne.

Il semble donc que l'on puisse dire, d'une manière générale, que *lorsque l'équilibre d'un système se trouve dérangé par*

---

l'augmentation de l'énergie interne, et par conséquent  $U$  positif implique une absorption de chaleur,  $U$  négatif un dégagement.

(1) Transformation thermodynamiquement irréversible : voir PELLAT, *Thermodynamique*, pp. 184 et suivantes.

*une influence extérieure, l'établissement d'un équilibre nouveau s'accompagne d'effets qui réagissent contre la cause perturbatrice et tendent à atténuer le dérangement.*

## 51. La loi thermochimique du travail maximum.

Au point de vue thermochimique, nous pouvons mettre le *théorème de Le Chatelier* sous la forme d'une proposition réciproque : lorsqu'un système tend à se modifier avec absorption de chaleur, il y a lieu de croire qu'il se trouve porté à une température supérieure à celle qui lui permettrait de se maintenir sans altération ; s'il tend, au contraire, à se transformer exothermiquement, il est à une température inférieure à celle de l'équilibre. En d'autres termes, *les réactions endothermiques caractérisent les systèmes qui se trouvent en quelque sorte surchauffés, tandis que les exothermiques sont le propre des systèmes que je ne permettrai d'appeler surfroidis.*

Pour passer à l'application de ce théorème, rappelons-nous la classification des réactions en chimiquement *réversibles* et *irréversibles* (1).

Les premières se font tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, et par conséquent dans des systèmes que nous connaissons tantôt à l'état surchauffé et tantôt à l'état surfroidi. Si nous prenons, par exemple, une solution aqueuse renfermant un équivalent-gramme de soude, un d'acide nitrique et un d'acide sulfurique, et si nous la portons à une température légèrement supérieure ou inférieure à celle de l'équilibre initial, elle deviendra le siège d'une transformation endothermique dans le premier cas, exothermique dans le second. Et, dans le même ordre d'idées, si nous mêlons des solutions étendues de nitrate de sodium et d'acide sulfurique, nous observons un

---

(1) Au fond, toutes les réactions sont à considérer comme réversibles ; mais pour beaucoup d'entre elles, les conditions de réversibilité ne se laissent pas réaliser, soit parce que la température requise serait vraiment très élevée, soit parce que les substances mises en action se décomposeraient bien avant que cette température ne fût atteinte.

dégagement de chaleur, preuve que le système initial, résultat immédiat du mélange, était au-dessous de sa température d'équilibre ; tandis que si nous réunissons des solutions de sulfate de soude et d'acide nitrique, nous provoquons une absorption de chaleur, preuve que le produit immédiat de l'opération constituait un système surchauffé. — Les phénomènes de dissociation, et en général toutes les transformations chimiques réversibles, se prêtent à des considérations semblables.

Quant aux réactions *irréversibles*, elles se font toujours exothermiquement et par conséquent dans des systèmes que nous ne connaissons qu'à l'état surfroidi, ou qui du moins sont tels à la température à laquelle se rapportent presque toutes les données thermo-chimiques (18° C.). Ces réactions l'emportent de loin par le nombre et l'importance, et comprennent notamment des combinaisons directes entre corps élémentaires, des phénomènes d'oxydation, de réduction, de substitution, presque tous les doubles échanges accompagnés de la précipitation d'une matière insoluble, etc., etc.

*La loi thermo-chimique du travail maximum*, telle que nous l'avons énoncée à la page 219, est donc parfaitement d'accord avec la grande majorité des faits observés, mais se trouve en contradiction manifeste avec le mode endothermique de toutes les réactions réversibles. Elle rencontre par là des exceptions vraiment nombreuses et d'autant plus graves que, loin d'être purement accidentelles, elles étaient à prévoir de par un ensemble théorique parfaitement agencé. Il faut conclure de là qu'elle n'a pas la valeur d'un principe et doit être plutôt considérée comme une règle assez générale, subordonnée aux théories de l'équilibre et du moindre dérangement. Comme toute loi naturelle, elle ne s'applique qu'à une certaine classe de phénomènes, et pour être irréprochable elle devait être corrigée de la manière suivante : *donnent lieu à un dégagement de chaleur toutes les transformations chimiques qui se produisent spontanément dans des systèmes pris au-dessous de leur température d'équilibre* (1). Telle est peut-être la formule épu-

---

(1) Bien souvent des systèmes chimiques se trouvent tellement à l'état surfroidi, qu'ils en sont devenus quasi inertes et qu'il faut les réchauffer plus

rée déjà prévue par *Nernst*. Tel est dans tous les cas l'énoncé restrictif qui nous permet de conserver *la loi de Berthelot* et de ne pas renoncer aux indications souvent très utiles qu'elle peut nous fournir au cours de nos recherches.

## 52. La genèse des systèmes surfroids.

*La raison d'être de la prépondérance marquée des réactions exothermiques* se laisse déduire de considérations dont les unes concernent des faits très anciens, tandis que les autres se rapportent à des phénomènes que nous voyons encore actuellement se passer sous nos yeux.

a) S'il faut en croire l'hypothèse cosmogonique de *Laplace*, les transformations, par lesquelles notre planète a passé de l'état de nébulosité quasi homogène à son état actuel, ont été provoquées par un refroidissement progressif. Elles ont donc été de nature à s'opposer au refroidissement, c'est-à-dire exothermiques.

Je ferai cependant remarquer que l'exothermicité des transformations n'a pas dû être constamment aussi grande que possible. Car, grâce à la différenciation et à la séparation des matériaux, grâce surtout à la formation d'un noyau condensé, recouvert d'une écorce solide, les substances les plus aptes à réagir exothermiquement n'ont pas toujours eu l'occasion de se rencontrer; de sorte que les lois régulatrices de l'équilibre n'ont pas trouvé à s'appliquer au système terrestre pris dans son ensemble, mais bien plutôt à des systèmes restreints et régionaux, déterminés par le hasard des formations géogéniques (').

Il résulte de là que la terre a dû passer par une série d'équilibres imparfaits. Prise dans son ensemble, elle a toujours constitué, et constitue encore, un système surfroidi renfermant une surabondance de matériaux prêts à réagir exothermiquement.

---

ou moins pour qu'une réaction, d'ailleurs exothermique, puisse se produire. Dans ce cas, l'intervention d'une énergie étrangère ne doit pas être considérée comme impliquant la non-spontanéité de la réaction.

(') Ces systèmes restreints ont sans doute réagi plus ou moins les uns sur les autres; mais l'effet global est resté un équilibre imparfait.

La preuve en est que nous connaissons des substances, d'origine purement minérale, qui sont capables de réagir exothermiquement avec les gaz atmosphériques. Le soufre, les sulfures, les arséniures et beaucoup de métaux natifs appartiennent à cette catégorie. Et les exemples seraient sans doute plus frappants encore, si nous pouvions disposer des matériaux qui forment le noyau central du globe. On sait, en effet, que ce noyau, relativement très dense, renferme probablement des masses métalliques (plus ou moins carburées ?) qui se sont trouvées condensées et soustraites à l'action de l'atmosphère bien avant que la température ne fût devenue favorable à leur oxydation (1).

b) Il n'est d'ailleurs point nécessaire de reculer jusqu'à la période cosmogonique pour assister à l'élaboration de systèmes surfroids.

Cette élaboration s'est faite, sur la plus vaste échelle, pendant l'époque houillère et se poursuit encore de nos jours.

Considérons, en effet, l'équation chimique



Elle exprime la combustion de l'aldéhyde formique ; et, après multiplication par un facteur  $n$ , elle rend compte également de la combustion des polymères de cette aldéhyde, parmi lesquels figurent les hydrates de carbone  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (glucose, fructose, etc.). A ces derniers, nous rattachons, par une extension bien admissible, les dérivés  $p\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 - q\text{H}_2\text{O}$ , c'est-à-dire la saccharose, l'amidon, les dextrines et les celluloses. Toutes ces substances, dont le rôle est si important dans la vie des animaux et des plantes, ont une chaleur de combustion positive. Un mélange de l'une d'entre elles avec de l'oxygène (2) nous représente donc un système surfroidi, même si nous le prenons à sa température d'inflammation  $\Theta$  (3).

La réaction inverse nous représente *la synthèse physiologique des hydrates de carbone*. Elle est nécessairement endo-

(1) C'est-à-dire *suffisamment basse*.

(2) Par exemple, un mélange explosif d'air et de poussière d'amidon.

(3) Voir PELLAT, *Thermo-dynamique*, p. 194.

thermique et ne pourrait normalement se produire que dans un système  $n [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$  surchauffé, pris par conséquent à une température bien *supérieure* à  $\Theta$ .

Or, cette transformation



nous la voyons se réaliser à des températures très modérées, compatibles avec la vie des végétaux : la contradiction paraît flagrante.

Remarquons cependant que l'énergie de secours, nécessaire au processus, est caractérisée cette fois par une origine toute spéciale : elle ne provient pas simplement d'un réservoir de chaleur mis en rapport de conductivité avec le système à transformer, mais *émane par rayonnement d'une source de très haute température*.

La synthèse amidogène ne se réalise, en effet, que dans les parties vertes des végétaux et sous l'influence des *radiations lumineuses* absorbables par la chlorophylle, radiations qui sont toutes plus réfrangibles que la partie rouge-sombre du spectre solaire, et ne peuvent donc être émises que par des sources très chaudes (soleil, arc électrique ou même simple lampe à huile).

Or, on peut démontrer <sup>(1)</sup> qu'un système surfroidi, capable de réagir exothermiquement à une température  $\Theta$ , peut très normalement prendre naissance à une température inférieure  $t$ , pourvu que l'énergie absorbée par le processus émane *par rayonnement* d'une source de température  $T$  supérieure à  $\Theta$ . La condition requise se trouve manifestement remplie en ce qui concerne la fonction chlorophyllienne, et dès lors l'origine des hydrates de carbone n'est en rien contraire aux prévisions thermodynamiques. Et comme d'ailleurs toutes les substances organiques, y compris les combustibles fossiles, ne sont que des dérivés du produit synthétique primordial, nous pouvons parfaitement leur appliquer la même conclusion.

(1) Voir PELLAT, *Thermo-dynamique*, p. 191-195.

## E. — La théorie des piles électriques.

### 53. Remarques préalables :

1° Toutes les transformations isothermiques et réversibles, pouvant servir à faire passer un système d'un même état initial à un même état final, possèdent la même utilisabilité, c'est-à-dire la même aptitude à fournir du travail aux dépens de calories adventives. Car si deux de ces transformations pouvaient avoir des utilisabilités différentes, nous n'aurions pas de peine à les combiner en un cycle monothermique réversible, dont le rendement aurait une valeur positive et pourrait servir de base à la construction d'un *perpetuum mobile de second ordre*.

2° L'utilisabilité d'un processus n'apparaît pas toujours et nécessairement comme travail mécanique. Elle peut aussi se manifester sous d'autres aspects, et revêtir notamment la forme d'énergie électrique (intégralement transformable en travail).

### a) LES PILES DE CONCENTRATION (1).

#### 54. Premier type :

Concentration différente des électrodes.

Exemple :

Amalgame de zinc, de concentration  $C$ ,  $\longrightarrow$   
 Solution de sulfate de zinc,  
 Amalgame de zinc, de moindre concentration  $c$ .

(La flèche indique le sens du courant dans la pile).

Par hypothèse, nous attribuons aux amalgames une abondance telle que le transfert d'une quantité limitée de zinc ne

(1) NERNST, *Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes*, Z., 4, 129 (1889).  
 — MAX LE BLANC, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Leipzig 1896 et 1900.

modifie pas sensiblement les concentrations respectives. Alors si nous laissons le courant débiter une quantité d'électricité égale à  $2 \times 96540$  coulombs, voici quel sera le bilan de l'opération : une mol.-gr. de zinc <sup>(1)</sup> aura passé de la concentration  $C$  à la concentration  $c$ , et en même temps le courant électrique aura fourni  $2 \times 96540 E$  volt-coulombs (équivalents au même nombre de joules). Tout cela à une température  $T$ .

Mais un résultat semblable peut être atteint d'une autre manière. Supposons, en effet, que dans la figure 72 le compartiment inférieur du cylindre renferme une solution mercurielle d'une mol.-gr. de zinc, et que le piston, perméable au mercure seulement, soit surmonté d'une quantité supplémentaire de ce dissolvant métallique. Si, à la température  $T$ , nous laissons la solution se développer osmotiquement de la concentration  $C$  à la concentration  $c$ , nous déterminons : 1° le passage d'une mol.-gr. de zinc de l'une concentration à l'autre, et 2° la possibilité d'un travail maximum égal à



FIG. 72.

$RT \ln \frac{C}{c}$  gramme-centimètres, équivalent à  $2T \ln \frac{C}{c}$  calories ou à  $2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c}$  joules.

Comme les deux modes opératoires constituent des processus parfaitement réversibles <sup>(2)</sup>, et font éprouver à la mol.-gr. de zinc un même changement d'état, ils doivent offrir la même utilisabilité. Le travail maximum est donc égal de part et d'autre, et nous pouvons mettre :

$$2 \times 96540 E = 2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c} \text{ joules ou volt-coulombs.}$$

(1) La molécule du zinc, et celle de beaucoup de métaux, ne renferme qu'un seul atome.

(2) Supposons que la pile ait fonctionné pendant un certain temps, et fourni une certaine quantité d'énergie électrique. Par l'opposition d'une force électromotrice à peine supérieure à  $E$ , la pile se laisse ramener à son état primitif; et il y a égalité entre l'énergie à sacrifier de ce chef et l'énergie primitivement obtenue.

A la température ordinaire (17 à 18° centigr.), la force électro-motrice du couple sera donc (en volts) :

$$E = \frac{2 \times 4,183 \times 290}{2 \times 96540} \ln \frac{C}{c}$$

$$= \frac{2 \times 4,183 \times 290}{2 \times 96540 \times 0,4343} \log \frac{C}{c} = \frac{0,0575}{2} \log \frac{C}{c} \quad (1).$$

(Nous maintenons en évidence le diviseur 2, parce qu'il est introduit par une circonstance spéciale à l'exemple cité, notamment par la bivalence du zinc).

*Vérification expérimentale (par G. Meyer) :*

	à 18° C.	à 11°,6 C.		
$C = 0,003366$	}	E calculé :	0,0425	0,0416 volt.
$c = 0,00011305$			E observé :	0,0433

*Remarques :*

1° On a étudié, avec le même succès, des piles où le zinc se trouvait remplacé par du cadmium ou par du cuivre.

2° Dans la pratique, on n'a pas affaire à des quantités illimitées des deux amalgames, de sorte que le transport du métal amalgamé modifie graduellement les concentrations, et par conséquent aussi la force électro-motrice. Le calcul ne se rapporte donc qu'à la force électro-motrice initiale, prise au moment où les concentrations sont effectivement C et c.

### 55. Deuxième type :

Concentration inégale des solutions qui se trouvent  
entre les électrodes.

*Exemple :*

Argent, —>

Solution  $\frac{1}{100}$  normale de  $\text{AgNO}_3$  (concentration c),

Solution  $\frac{1}{10}$  normale de  $\text{AgNO}_3$  (concentration C),

Argent.

(1) 0,4343 est le module des logarithmes décimaux.

(2) G. MEYER, Z., 7, 447 (1891).

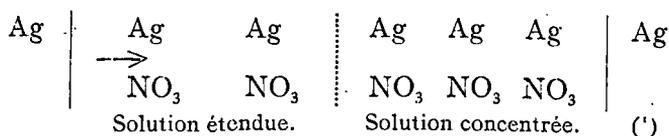
Pour calculer la force électromotrice de ce couple, nous faisons un raisonnement absolument analogue à celui du paragraphe précédent. Nous considérons deux processus isothermiques réversibles, faisant éprouver à une même quantité de sel argentique un même changement de concentration, et nous mettons en équation les deux utilisabilités constatées.

*Premier mode opératoire.* — Nous attribuons aux solutions argentiques une abondance telle que le déplacement d'une quantité limitée de sel ne modifie pas sensiblement les concentrations  $C$  et  $c$ . Si, dans ces conditions, nous laissons la pile fonctionner jusqu'à ce qu'un atome-gramme d'argent métallique ait été transféré de l'électrode de gauche à celle de droite, le bilan de l'opération sera :

1° La production de 96540 E volt-coulombs d'énergie électrique ;

2° Le passage de  $\frac{v}{u+v}$  mol.-gr. de nitrate d'argent de la concentration  $C$  à la concentration  $c$ .

Considérons, en effet, le système



Si, lors de la migration d'un atome d'argent, les ions  $\text{NO}_3$  restaient constamment en place, la concentration des solutions n'éprouverait aucune modification. Si, au contraire, ils faisaient lors de chaque permutation moléculaire la totalité du chemin qui sépare deux  $\text{AgNO}_3$  voisins, la solution de gauche s'enrichirait chaque fois d'une molécule entière, et celle de droite s'appauvrirait d'autant. Mais, en réalité, les ions d'espèce opposée vont à la rencontre les uns des autres. D'où il résulte que, lors de chaque transposition, l'enrichissement de la solu-

(1) Je fais abstraction de toute hypothèse quant à la constitution des solutions salines. Les ions sont *libres* ou *mobiles* : le choix de la théorie n'a pas d'importance au sujet de la question qui nous occupe en ce moment.

tion diluée est d'une fraction  $\frac{v}{u+v}$  de molécule ( $u$  et  $v$  désignant les vitesses respectives de l'ion positif et de l'ion négatif). — Si nous étendons cette conclusion au transport d'un atome-gramme d'argent de l'une électrode à l'autre, nous comprenons qu'au point de vue de la composition du système considéré le processus produit le même effet que si la quantité de  $\frac{v}{u+v}$  mol.-gr. de sel argentique passait de la solution concentrée à la solution étendue.

*Deuxième mode opératoire.* — Dans un appareil conforme à la figure 72 nous laissons une solution de  $\frac{v}{u+v}$  mol.-gr. de nitrate d'argent produire le travail osmotique dont elle est capable entre les concentrations  $C$  et  $c$ . Ce travail est égal à deux fois  $\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{C}{c}$ , vu que la solution saline peut être considérée comme à peu près totalement dissociée.

*Mise en équation.* — Étant donné que les deux processus se déroulent à la même température et entre les mêmes limites de concentration, et qu'ils sont tous les deux parfaitement réversibles, nous pouvons mettre :

$$96540 E = \frac{2v}{u+v} \times 2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c} \text{ joules ou volt coulombs.}$$

Et, si les deux ions ont approximativement la même vitesse, il vient (pour la température ordinaire) :

$$E = \frac{2 \times 4,183 \times 290}{96540 \times 0,4343} \log. \frac{C}{c} = 0,0575 \log. \frac{C}{c}.$$

*Vérification.* — Pour le couple pris comme exemple  $\frac{C}{c} = 10$ , et le logarithme décimal de ce rapport est 1. De sorte que

$$E = 0,0575.$$

Effectivement *Nernst* a trouvé 0,055 volt. à la température de 18° C. (').

*Remarque.* — On a dû remarquer de qu'elle manière interviennent dans les calculs la valence de l'ion positif et le nombre d'ions produit par la dissociation des molécules salines. Pour mieux comprendre la mise en équation, le lecteur fera bien de détailler l'exemple suivant :

Zinc / solution étendue de chlorure de zinc / solution concentrée du même sel / zinc.

L'équation finale est

$$E = \frac{3}{2} \frac{v}{u + v} 0,0575 \log \frac{C}{c} \text{ volt.}$$

### 56. L'équation thermodynamique des piles de concentration (').

Puisque ces piles sont réversibles, et que leur fonctionnement n'est basé que sur la transformation de l'énergie calorifique reçue, elle se prêtent le plus simplement du monde à l'application de l'équation générale

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

En effet, la chaleur absorbée est équivalente à l'énergie électrique produite : par atome-gramme de métal entré en jeu, nous aurons  $Q = n$  fois 96540 E, si nous exprimons par  $n$  la valence du métal considéré.

D'ailleurs  $\frac{dA}{dT}$  est la variation de l'énergie électrique d'après la température, et trouve pour expression  $\frac{dE}{dT} n 96540$ .

(1) NERNST, Z. 4, 129 (1889).

(2) VON HELMHOLTZ, Wied. Ann. 3, 201, (1878) ; 14, 61 (1881) — *Ostwald's Klassiker* n° 124.

L'équation devient donc

$$n \cdot 96540 \cdot E = T \frac{dE}{dT} \cdot n \cdot 96540$$

ou

$$E = T \frac{dE}{dT}$$

La force électromotrice des couples de concentration est proportionnelle à la température absolue (1).

#### b) LES PILES A RÉACTION CHIMIQUE

57. Ces piles peuvent être subdivisées en *réversibles et irréversibles*. A la première classe appartient l'*élément Daniell* :

Zinc / solution de sulfate de zinc / solution de sulfate de cuivre /  
cuivre.

Supposons un instant que nous ayons exactement compensé la force électromotrice de cet élément par une force opposée. Si nous affaiblissons légèrement cette dernière, le Daniell fonctionne avec dissolution de zinc et précipitation de cuivre. Si, au contraire, nous renforçons quelque peu la force électromotrice adverse, le Daniell fonctionne à rebours : du cuivre entre en dissolution et du zinc se dépose. Somme toute, lorsque l'élément a fourni du courant pendant un certain temps, une force électromotrice à peine supérieure à la sienne propre est capable de le ramener à l'état primitif.

(1) Il est bien entendu que la formule de VON HELMHOLTZ n'est strictement applicable que pour autant qu'il s'agisse de couples vraiment dénués de toute énergie interne d'origine chimique. Dans bien des cas cette condition n'est remplie que d'une manière imparfaite et la formule ne donne que des indications approximatives.

Il existe des piles de concentration qui diffèrent considérablement des types dont nous avons présenté l'étude théorique. Pour compléter ses connaissances le lecteur peut recourir au *Lehrbuch der Elektrochemie* du Professeur M. LE BLANC (Leipzig 1900).

Comme type d'élément non réversible je citerai la combinaison :

Zinc / acide sulfurique étendu / argent.

Lorsque cet élément fonctionne, du zinc se dissout et de l'hydrogène se dégage sur l'électrode d'argent. Mais, par un courant envoyé en sens contraire, on ne sait pas rétablir l'état primitif, attendu que ce courant aurait pour effet une dissolution d'argent métallique et le dégagement d'une nouvelle quantité d'hydrogène sur l'électrode de zinc.

Dans cette étude très rapide et forcément incomplète, nous nous intéresserons surtout *aux couples réversibles*, les seuls d'ailleurs qui tombent sous l'application de l'équation thermodynamique

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

58. Lorsque dans une solution de sulfate de cuivre on plonge une lame de zinc, il y a, comme on sait, substitution d'un métal à l'autre et dégagement de chaleur.

C'est après tout la même réaction qui se passe dans l'élément Daniell. Seulement dans la pile le zinc n'a pas le contact immédiat de la solution cuivrique, et le cuivre déplacé se dépose, non pas sur l'électrode de zinc, mais sur l'électrode de cuivre. De cette *localisation des actions chimiques* il résulte que le processus doit être accompagné d'une migration d'ions et par conséquent d'un courant électrique.

Nous avons déjà vu en électrochimie que nous pouvons approximativement calculer la force électromotrice d'une pile en admettant que l'effet thermique de la réaction passe tout entier à l'état d'énergie électrique. Pour l'élément Daniell on trouve de cette manière :

$$2 \times 96540 E = 50500 \times 4,183 \text{ (joules ou voltcoulombs).}$$

$$E = 1,09 \text{ volt.}$$

et la valeur calculée diffère peu de la donnée expérimentale.

Mais pareille concordance est assez fortuite : elle ne se

représente que pour les piles dont la force électromotrice n'est que peu ou point influencée par un changement de température, et dont le fonctionnement ne donne lieu à aucun effet thermique extérieur. — Or, tel n'est généralement pas le cas. On connaît des éléments dont la force électromotrice diminue par une élévation de la température : ceux-là s'échauffent en fonctionnant <sup>(1)</sup>, et ne rendent pas en énergie électrique l'équivalent de l'énergie chimique dépensée. — On en connaît aussi dont la force électromotrice augmente à mesure que la température s'élève : ces derniers se refroidissent en fonctionnant, et tendent à soutirer de la chaleur au milieu ambiant pour donner un supplément d'énergie électrique <sup>(2)</sup>.

L'importance de la *chaleur absorbée* par le fonctionnement isothermique d'un couple réversible se laisse déterminer au calorimètre <sup>(3)</sup>. Elle obéit d'ailleurs à l'équation thermodynamique

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

dans laquelle  $Q$  désigne évidemment l'excès de l'énergie électrique sur l'énergie rendue disponible par la réaction chimique <sup>(4)</sup>.

(1) Bien entendu : en fonctionnant *adiabatiquement*.

(2) L'équilibre de fonctionnement d'une pile dépend de deux circonstances : de l'énergie électrique débitée par seconde et des échanges de chaleur entre la pile et le milieu ambiant. Supposons que cet équilibre existe et que l'élément considéré soit un de ceux qui s'échauffent en fonctionnant. Si nous dérangeons le système en élevant la température du milieu ambiant, nous ralentissons l'émission calorifique de la pile, et cette dernière tend à ramener un état d'équilibre en modérant son allure (elle produit alors moins de chaleur, mais aussi moins d'électricité par seconde :  $E$  diminue). Si, au contraire, nous abaissons la température du milieu ambiant, nous activons l'émission calorifique de la pile, et cette dernière rétablit l'équilibre en accélérant son allure (elle produit alors plus de chaleur et aussi plus d'électricité par seconde :  $E$  augmente). — Les piles à fonctionnement endothermique se prêtent à des considérations absolument semblables. — Dans tous les cas, on observe que le système pile + milieu ambiant tend à atténuer le trouble survenu et obéit au principe du moindre dérangement.

(3) H. JAHN, *Wied. Ann.*, **28**, (1886) et **50**, (1893).

(4) Tel est, en effet, le déficit à combler par de la chaleur reçue.

Rapportant le tout à la dissolution d'un atome-gramme de métal (de Zn, par exemple), nous aurons

$$n \ 96540 \ E - 4,183 \ q = T \frac{dE}{dT} \ n \ 96540 \ (\text{joules ou volt-coulombs}),$$

et

$$E = \frac{4,183 \ q}{n \ 96540} + T \frac{dE}{dT} \ (\text{formule de } von \ Helmholtz).$$

( $q$  est l'évaluation, en petites calories, de l'énergie chimique disponible).

La force électromotrice se décompose donc en une partie constante (entre certaines limites de température) et une partie variable. *La fraction constante* correspond manifestement à la quantité d'énergie produite par la réaction chimique du couple. *La fraction variable* se présente sous une forme identique à celle que revêt la force électromotrice d'un couple de concentration : sa valeur numérique est proportionnelle à la température absolue.

Seulement, le couple de concentration peut agir dans le même sens que le couple chimique proprement dit, et renforcer le courant principal : la pile ne peut alors fonctionner isothermiquement qu'en absorbant de la chaleur, et sa force électromotrice augmente avec la température. Ou bien, le couple de concentration peut être en opposition avec le couple chimique et affaiblir le courant principal : le fonctionnement isothermique de la pile implique alors un dégagement de chaleur, et la force électromotrice résultante diminue à mesure que la température s'élève.

Tout cela revient à dire que les couples chimiques sont bien souvent doublés de véritables couples de concentration.

Or l'étude spéciale de ces derniers, considérés isolément, est un problème fort difficile, parce que dans bien des cas on manque de renseignements suffisants quant à la concentration momentanée et à la dissociation des électrolytes mis en jeu et quant à la vitesse propre de tous les ions présents.

## 59. Couples d'oxydation et de réduction.

Dans l'élément Daniell nous n'avons considéré jusqu'ici qu'une véritable substitution métallique du zinc au cuivre. Mais, sans rien changer au fond de l'interprétation, nous pourrions dire que du zinc se dissout pour passer à l'état d'oxyde (saturé par l'acide sulfurique) tandis que de l'oxyde de cuivre (saturé par le même acide) se trouve réduit à l'état de cuivre métallique. Et dès lors nous avons devant nous un véritable couple d'oxydation et de réduction.

Mais on connaît des combinaisons dont le fonctionnement est moins simple, et réclame quelque interprétation.

Soit, par exemple, le couple :

Platine / chlorure stanneux / chlorure ferrique / platine.

Nous y trouvons en présence une solution réductrice et une solution oxydante, et il est naturel qu'il se produise du sel stannique et du sel ferreux. Or, cette transformation diminue la capacité électrique du fer ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  devenant  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et augmente celle de l'étain ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$  devenant  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ). Le processus détermine un courant qui, par l'intermédiaire des électrodes et du circuit extérieur, va du chlorure ferrique au chlorure stanneux.

Dans cette autre combinaison :

Platine, entouré d'hydrogène / solution de chlorure de potassium / platine entouré de chlore.

il est évident qu'une source d'énergie nous est offerte dans l'action du chlore sur l'hydrogène. Mais ces deux éléments se trouvent localisés sur les électrodes, et ne parviennent à réagir que grâce à des migrations d'ions, c'est-à-dire grâce à l'établissement d'un courant électrique. De l'hydrogène se dissout, pour former de l'acide chlorhydrique, et une quantité équivalente de potassium se combine à du chlore sur l'autre électrode. Il y a donc formation d'acide chlorhydrique dissous, tandis que la quantité de chlorure de potassium demeure

constante. L'énergie libérée par le processus apparaît sous la forme de courant électrique (1).

Ce que l'on peut dire de plus général au sujet des couples de cette espèce, c'est que leur principale source d'énergie est de nature chimique. Ces couples sont d'ailleurs quelquefois irréversibles, et dans ce cas l'équation de *von Helmholtz* ne leur est pas applicable.

## 60.

## La théorie de Nernst (1).

A l'effet de simplifier l'étude mathématique des piles, *Nernst* a imaginé une mise en équation très ingénieuse. D'après cet auteur, chaque métal exerce une pression spécifique en vertu de laquelle il tend à se dissoudre électrolytiquement. Lorsque donc un métal se trouve plongé dans une solution d'un de ses sels, il s'établit un antagonisme entre la tension  $P$  du métal massif et la pression osmotique  $p$  des ions métalliques dans la solution. Si alors

$$P > p,$$

le métal doit se dissoudre, et dans une pile il le peut d'autant mieux que le transport électrolytique des ions empêche l'accu-

(1) Une pile-à-gaz très intéressante a été étudiée par GROVE (*Mag.*, 14 et 21, années 1839 et 1842; *Philos. Transact.* de 1843, 1845; etc.). La combinaison consiste en une électrode platine-hydrogène, un bain d'acide sulfurique étendu et une électrode platine-oxygène. Cette dernière fonctionne comme pôle positif, et la force électromotrice est de 1,08 volt. — Étant donné que l'activité de la pile en question repose sur une formation d'eau, la force électromotrice théorique serait voisine de 1,5 volt. Le déficit provient en bonne partie de ce que les gaz mis en œuvre ne sont point libres mais combinés à du platine (voir page 235).

L'électrode *platine-hydrogène* consiste en une lame de platine recouverte de noir de platine et suspendue dans une cloche de verre par un fil conducteur, dont l'extrémité libre passe à travers la paroi bombée de l'appareil. La cloche est disposée dans le liquide de la pile, et partiellement remplie d'hydrogène : la lame métallique doit être en partie dans le gaz, en partie dans le bain liquide. — L'électrode *platine-oxygène* est construite d'une manière analogue.

(2) NERNST, *Theoretische Chemie*, p. 662 (2<sup>me</sup> édit.); *Z.*, 2, 613 et 4, 129.

mulation de ces derniers au voisinage immédiat de l'électrode métallique et l'accroissement rapide de la contrepression  $p$ . — Si au contraire

$$P < p,$$

des ions positifs doivent sortir de solution et se déposer sur l'électrode ; ils sont d'ailleurs continuellement remplacés par de nouveau-venus, de sorte que la pression  $p$  se maintient approximativement constante (\*).

La dissolution d'un atome-gramme de métal correspond donc à son passage d'une pression  $P$  à une autre  $p$ , et par conséquent à une utilisabilité  $RT \ln \frac{P}{p}$ . — Dans la pile ce passage a lieu par voie électrolytique et vaut  $n$  fois 96540  $\epsilon$  volt-coulombs (ou le même nombre de joules) :  $n$  étant la valence de l'atome métallique, et  $\epsilon$  la différence de potentiel entre le métal et la solution qui le baigne.

Étant données les conditions d'isothermicité et de réversibilité, nous pouvons proclamer l'équivalence des deux genres d'énergie, et mettre :

$$n \times 96540 \epsilon = 2 \times 4,183 T \ln \frac{P}{p}.$$

Dans une pile semblable à l'élément Daniell nous avons à considérer deux effets de ce genre, opposés l'un à l'autre ; et de leur somme algébrique résulte la force électromotrice :

$$E (= \epsilon - \epsilon') = \frac{2 \times 4,183 T}{n \times 96540} \left( \ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right).$$

---

(\*) D'après NERNST un métal tend à se dissoudre même lorsqu'il est plongé tout simplement dans de l'eau. Mais dans ce cas l'effet produit ne saurait être appréciable, parce que la moindre trace de matière métallique dissoute passe à l'état d'ions électropositifs, tandis que le métal rémanent devient par là même électronégatif. Les ions ne vont donc pas se répandre dans toute la masse du dissolvant, mais se trouvent attirés au voisinage immédiat de la surface métallique et y exercent bientôt une contre-pression égale au « *Lösungsdruck* » ( $p = P$ ). Le phénomène de dissolution se trouve alors arrêté.

Cette mise en équation est simple et élégante ; et la théorie se laisse d'ailleurs appuyer par les considérations que voici :

Les forces électromotrices ont effectivement leur source principale dans les réactions qui se passent entre les électrodes et les solutions. Les contacts entre métaux différents exercent une influence à peine sensible ; et les forces électromotrices développées au contact de solutions entre elles n'ont généralement qu'une importance secondaire (1).

2° Un métal mis au contact d'une solution étendue d'un de ses sels (1/100 normale, par exemple), développe approximativement la même différence de potentiel quel que soit l'ion négatif du sel considéré.

Remarquons toutefois que la formule de *Nernst* se laisse transformer en la suivante :

$$E = \frac{2 \times 4,183}{n \cdot 96540} T \left( \ln \frac{P}{P'} + \ln \frac{p'}{p} \right)$$

$$E = \frac{2 \times 4,183}{n \cdot 96540} T \ln \frac{P}{P'} + \frac{2 \times 4,183}{n \cdot 96540} T \ln \frac{p'}{p} ;$$

et que sous cette forme nouvelle elle rappelle l'équation de *von Helmholtz* (2) :

$$E = \frac{q \times 4,183}{n \cdot 96540} + T \frac{dE}{dT}.$$

Or dans celle-ci la première partie de la force électromotrice est incontestablement d'origine chimique, et se montre relativement constante ; la deuxième partie est produite par un couple de concentration, et varie d'après la température. Il semble que chez *Nernst* il doive en être de même, et que par conséquent les tensions sensiblement constantes (*P* et *P'*) des deux métaux antagonistes ne doivent pas être considérées comme des espèces de *pressions osmotiques*, mais tout simplement comme des fonctions de l'affinité chimique de ces

(1) Voir notre étude des couples de concentration.

(2) LF. BLANC, *Elektrochemie*, 2<sup>me</sup> édit. p. 128. — v. HELMHOLTZ, *Berliner Akademie*, 1882.

métaux, de leur tendance à passer en solution pour constituer des oxydes engagés dans des systèmes salins <sup>(1)</sup>.

La théorie de *Nernst* me paraît en somme plus ingénieuse que réaliste. Elle fournit une explication très simple et très directe de certains faits, et notamment de cette circonstance que dans l'élément Daniell, par exemple, on peut augmenter la force électromotrice en diluant la solution de  $ZnSO_4$  (c'est-à-dire en diminuant la pression  $p$  des ions Zn) ou en concentrant davantage la solution de  $CuSO_4$  (c'est-à-dire en renforçant la pression  $p'$  des ions Cu). Mais elle a le tort de ne pas interpréter convenablement la nature des forces P et P', et d'assimiler ces forces à de véritables pressions osmotiques.

#### 61. Détermination de la différence de potentiel entre un métal et une solution d'un de ses sels.

Pour une pile du type :

Hg / KCl normal / solution d'un sel MA / métal M,

on peut admettre, si les concentrations salines ne sont pas trop différentes, que la force électromotrice E ne résulte que des différences de potentiel qui se développent entre électrodes et solutions.

Or, de par des considérations trop longues à rapporter, *on a des raisons de croire* que la différence  $\varepsilon$  entre le mercure et la solution potassique vaut approximativement 0,56 volt, l'électrolyte se chargeant négativement par rapport au métal. Dès lors il suffit de déterminer expérimentalement E pour connaître également  $\varepsilon'$ , c'est-à-dire la différence de potentiel entre le métal M et la solution voisine <sup>(2)</sup>.

*Neumann* a appliqué cette méthode en faisant usage de solutions normales, et le tableau suivant rend compte des résultats obtenus <sup>(3)</sup>. Les signes + et — se rapportent à la charge prise par la solution MA, celle du métal M étant supposée nulle.

(1) Théorie des « ions mobiles ».

(2) Cette solution renferme un sel du même métal M.

(3) NEUMANN, *Z*, 14, 229 (1894).

Magnésium	+ 1,24	Hydrogène	— 0,25
Aluminium	+ 1,03	Antimoine	— 0,38*
Manganèse	+ 0,82	Bismuth	— 0,50*
Zinc	+ 0,51	Arsenic	— 0,55*
Cadmium	+ 0,16	Cuivre	— 0,59
Thallium	+ 0,11	Mercure	— 1,00
Fer	+ 0,09	Argent	— 1,06
Cobalt	— 0,02	Palladium	— 1,07
Nickel	— 0,02	Platine	— 1,14
Étain	— 0,09*	Or	— 1,36
Plomb	— 0,10		

*Remarques :*

1° Ces chiffres ne sont exacts que pour *solutions normales*. Ils varient d'ailleurs quelque peu suivant la nature de l'acide qui entre dans la constitution du sel MA.

2° Les chiffres marqués d'un astérisque sont incertains, les solutions des sels d'étain, d'antimoine, de bismuth et d'arsenic renfermant toujours plus ou moins d'acide libre.

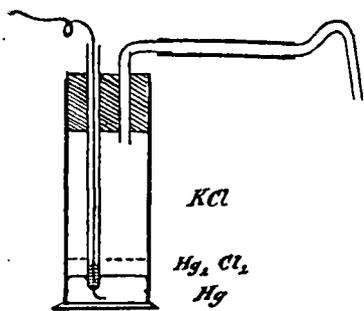


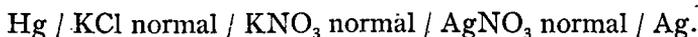
FIG. 73.

3° En pratique, l'électrode Hg/KCl *normal* prend généralement la forme représentée par la figure 73. Le mercure s'y trouve recouvert d'une couche de calomel, et la solution potassique remplit non seulement le vase mais aussi tout le tube latéral. Ce dernier comprend une partie mobile (en caoutchouc) et se termine en un appendice recourbé, destiné à être

mis en rapport avec la combinaison MA/M dont on veut déterminer la différence de potentiel.

4° Dans certains cas il est nécessaire de séparer les deux solutions principales par une troisième solution.

*Exemple :*



Sans l'interposition du nitrate de potassium il y aurait précipitation de chlorure d'argent.

5° Par l'application des mêmes moyens on a pu déterminer (approximativement) la différence de potentiel  $\epsilon'$  qui se développe entre une électrode de platine et une solution oxydante ou réductrice. Dans le tableau suivant le signe + ou - se rapporte à l'état électrique manifesté par la solution.

$\text{SnCl}_2 + \text{KOH}$	+ 0,301	$\text{Cl}_2 + \text{KOH}$	- 1,186
$\text{Na}_2\text{S}$	+ 0,091	$\text{FeCl}_3$	- 1,238
Hydroxylamine + $\text{KOH}$	+ 0,056	$\text{HNO}_3$	- 1,257
Hydroquinone	- 0,231	$\text{Br}_2 + \text{KOH}$	- 1,315
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	- 0,496	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	- 1,397
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	- 0,576	$\text{Br}_2 + \text{KBr}$	- 1,425
$\text{FeSO}_4$	- 0,633	$\text{MnO}_2 + \text{KCl}$	- 1,628
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	- 0,794	$\text{Cl}_2 + \text{KCl}$	- 1,666
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	- 1,062	$\text{KMnO}_4$	- 1,763
$\text{KNO}_3$	- 1,137		

Sauf quelques exceptions, ce tableau se rapporte à des solutions cinquième-normales.

## NOTES ET ADDITIONS

---

### I. LES SUBSTANCES RADIOACTIVES

Lorsque dans un *tube de Geissler*, où ne règne qu'une pression très réduite <sup>(1)</sup>, on fait passer le courant d'une forte bobine ou d'une machine par influence, la cathode émet, perpendiculairement à sa propre surface, un faisceau de rayons rectilignes, qui ne sont point lumineux, mais qui échauffent et rendent phosphorescente la paroi de verre qu'ils vont frapper <sup>(2)</sup>. Ces *rayons cathodiques* ne sont doués que d'un pouvoir pénétrant relativement faible, mais peuvent cependant sortir de l'appareil producteur à travers une mince lame d'aluminium, formant fenêtre dans la paroi vitreuse. Une fois libérés de leur lieu d'origine, ils manifestent leur présence par des effets caractéristiques : ils traversent l'air en le rendant diffusément lumineux ; ils impressionnent la plaque photographique ; ils provoquent la luminescence de certaines substances excitables, notamment du platinocyanure de baryum ; ils augmentent la conductivité électrique de l'air et déterminent la dissipation rapide de la charge d'un électroscope. — Il est à remarquer que les rayons cathodiques sont déviés de leur direction rectiligne par le voisinage d'un aimant.

---

(1) Par exemple un millionnième d'atmosphère. Le vide absolu ne transmet pas le courant et empêche par là-même la production du rayonnement cathodique.

(2) Bien que chargés d'électricité (négative) les rayons cathodiques, toujours perpendiculaires à la surface dont ils émanent, n'indiquent nullement la direction du courant qui les fait naître : ce dernier va de l'une électrode à l'autre, en suivant éventuellement les inflexions du tube.

Tout objet directement frappé par des rayons cathodiques (ce sera tantôt la paroi même du tube de verre, tantôt une « anticathode » métallique) devient le siège d'une radiation spéciale capable de traverser plus ou moins tous les obstacles, notamment une enveloppe de bois ou d'ébonite disposée tout autour de l'appareil émetteur. Cette radiation, complètement invisible, a reçu le nom de *rayons X* ou de *rayons Röntgen*. Elle exerce sur la plaque photographique, sur le platinocyanure et sur l'électroscope des effets très semblables à ceux des rayons cathodiques, mais est caractérisée par un plus grand pouvoir de pénétration et par sa non-déviabilité sous l'influence d'un aimant (<sup>1</sup>).

\*  
\* \*

*H. Becquerel* a trouvé récemment que beaucoup de *minéraux uranifères*, et notamment l'uranine ou pechblende ( $U_3O_8$ , avec plusieurs éléments accessoires), la bröggerite et la clévéite, ont la propriété d'*émettre spontanément et d'une manière permanente, des radiations semblables à celles dont nous venons de rappeler les propriétés* (<sup>2</sup>).

L'*urane et ses composés* sont eux-mêmes doués de pouvoir radiant, mais certaines substances, que l'on peut extraire en très petites quantités des minéraux déjà désignés, présentent la même particularité d'une manière bien plus prononcée.

En appliquant à la pechblende les procédés de l'analyse qualitative, on obtient notamment, par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, un précipité de sulfures dont on peut retirer des *composés bismuthiques* manifestant une telle radiance qu'on a pu les prendre tout d'abord pour des représentants d'un élément nouveau (<sup>3</sup>). Mais l'étude spectroscopique n'a point confirmé l'existence d'un *polonium* élémentaire, et d'ailleurs le pouvoir radiant des corps en question paraît n'être pas absolument permanent (?). — De la pechblende de Joachims-

---

(<sup>1</sup>) Travaux de PLÜCKER, HITTORF, CROOKES, GOLDSTEIN, HERTZ, LENARD, RÖNTGEN, J. THOMSON, KAUFMANN, et autres.

(<sup>2</sup>) H. BECQUEREL, *C. R.* à partir de 1896. — RUTHERFORD et SODDY, *Philos. Mag.*, [6] 5, 441 (1903).

(<sup>3</sup>) M. et M<sup>me</sup> CURIE, *C. R.*, 1898.

thal on a retiré un oxychlorure de bismuth, dont la solution chlorhydrique a déposé sur du bismuth métallique un enduit noir énormément actif (un gramme par tonne de minéral). Soumise à une température suffisamment élevée, la matière noire a donné un sublimé (chloré ?) de peu d'importance et s'est fondue en un globule métallique présentant, du moins en apparence, les caractères du bismuth <sup>(1)</sup>.

La pechblende fournit également un *radioplomb*, dont le chloruré est relativement soluble dans une solution chlorhydrique de chlorure de sodium. Pour enrichir le produit brut on laisse se décomposer spontanément une solution aqueuse de chlorure de radio-plomb et de thiosulfate de sodium : les premières parties du dépôt de sulfure manifestent alors une radiance fortement accentuée <sup>(2)</sup>.

Le *thorium* est un métal qui fait partie du groupe analytique du fer, et entre dans la composition de certains minéraux d'urane, notamment de la bröggerite et de la clévéite. Le bioxyde  $\text{ThO}_2$ , retiré de ces matières premières, manifeste une radioactivité très forte, mais qui n'est peut-être pas tout à fait subsistante (?). Il n'en est pas moins vrai que certains composés de thorium actif partagent avec les sels de radium une propriété (*l'émanation*), dont nous dirons un mot dans la suite de cet article. — Le thorium radiant est quelquefois désigné sous le nom d'*actinium* (bien que l'analyse spectrale ne l'ait pas caractérisé comme un élément nouveau) <sup>(3)</sup>.

(1) W. MARCKWALD, *Ber.*, **35** (1902); GIESEL, *Ber.*, **36**.

(2) ELSTER et GEITEL, *Wied., Ann.*, **69** (1899); K. HOFMANN et STRAUSS, *Ber.*; **33** et **35** (1900-1902). — D'après une publication récente de HOFMANN et WÖFLI (*Ber.*, **36**), on peut enrichir le radioplomb de la manière suivante. A du chlorure, dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute un notable excès d'acide sulfurique, puis de l'alcool en quantité telle que le titre alcoolique du mélange liquide soit porté à 30 pour cent. Le dépôt de sulfates se montre alors plus ou moins inactif, tandis que la solution donne, par  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4\text{SH}$ , un sulfure insoluble, doué d'une activité très grande et propre à la préparation d'autres sels.

(3) SCHMIDT, *Wied., Ann.*, **65** (1898); DEBIERNE, *C. R.*, **129**, (1899) et **130** (1900); HOFMANN et ZERBAN, *Ber.*, **35** (1902); RUTHERFORD et SODDY, *Proc. Chem. Soc.*, **18** et *Philos. Mag.*, **49**.

Concernant l'hypothèse d'un *thorium-X*, voir RUTHERFORD, *Proc. Chem. Soc.*, **18** et *Philos. Mag.*, [6] **4** (1902).

Le métal actif par excellence est le *radium*. Il se trouve dans la pechblende et dans d'autres minéraux uranifères et présente des réactions très semblables à celles du baryum. D'une grande quantité de minéral *M.* et *M<sup>me</sup> Curie* ont retiré une très petite quantité d'un mélange de sulfate de baryum et de sulfate de radium. En s'appuyant sur la solubilité relativement faible du chlorure de radium dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, ils ont pu, grâce à de nombreuses cristallisations fractionnées des chlorures fournis par le mélange des sulfates, obtenir un décigramme de sel pur :  $\text{Ra Cl}_2$ . L'analyse de ce produit a fait attribuer au radium le poids atomique 225, et l'étude spectroscopique a confirmé la découverte d'un élément nouveau. — L'activité des composés de radium est très forte (environ 100 000 fois plus intense que celle de l'urane métallique), et s'annonce même par la luminescence des meilleurs échantillons (1).

Aux substances déjà citées est venu s'adjoindre tout récemment un *radio-tellure* (2), et rien ne dit que la liste ne doive pas s'allonger encore.

Pour compléter nos renseignements nous ajouterons que les matières premières minérales sont peu abondantes ou même rares, et ne fournissent que de très faibles rendements en produits actifs plus ou moins concentrés. Aussi ces derniers sont-ils actuellement d'un prix bien élevé.

---

(1) M. et M<sup>me</sup> CURIE, *C. R.*, depuis 1898; DEMARÇAY, *C. R.*, **129** (1899); GIESEL, *Ber.*, **35** (1902).

Les sels de radium peuvent exercer par leur simple présence des actions chimiques et physiologiques nettement marquées. Nous citerons : la coloration du verre et de certains sels en rouge, violet, noir, l'altération du platino-cyanure de baryum, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, la décomposition d'une solution de chlorure mercurique et d'acide oxalique avec dépôt de calomel, l'ozoneisation partielle de l'air, l'altération de la chlorophylle, l'irritation grave de la peau, etc. On a même observé que les sels de radium dissous dans de l'eau provoquent un dégagement lent de quantités équivalentes d'hydrogène et d'oxygène (dans le cas du bromure de radium l'oxygène est partiellement remplacé par du brome).

De par leur propriété de colorer certains sels, les radiations émises par le radium manifestent une ressemblance de plus avec les rayons cathodiques. (Lire une importante publication de GOLDSTEIN, *Berichte*, **36**, juillet 1903).

(2) W. MARCKWALD, *Congrès de Chimie appliquée*, Berlin 1903.

\*  
\* \*  
\*

*Quant aux radiations émises*, elles sont en général invisibles, mais manifestent leur présence et leur direction par les phénomènes suivants :

1° Elles impressionnent la plaque photographique, même à travers certaines enveloppes (carton, bois, feuille d'aluminium).

2° Elles provoquent la luminescence du platinocyanure de baryum, de la blende hexagonale et de certaines autres substances excitables.

3° Elles augmentent la conductivité électrique de l'air et déterminent la décharge rapide d'un électroscope.

Il convient de remarquer que les radiations ne sont pas homogènes, et que l'on doit distinguer :

*des rayons  $\beta$* , déviables par un aimant et porteurs d'électricité négative (comparables à cet égard aux rayons cathodiques). — Ils impressionnent la plaque photographique, mais ne sont que difficilement décelables à l'électroscope. Ils traversent aisément l'air et même des parois solides : le papier, l'aluminium, le verre, le zinc, le fer, le cuivre, le plomb et le platine, avec une facilité qui décroît du premier de ces corps au dernier.

*et des rayons  $\alpha$* , très peu déviables par un aimant (et ressemblant à cet égard aux rayons Röntgen). — Ils n'exercent qu'une faible action photographique, mais accélèrent vivement la décharge d'un électroscope. Ils sont facilement absorbés par l'air, dont ils augmentent la conductivité électrique, et par les corps solides ou liquides disposés sur leur passage (1).

---

(1) *La dépense d'énergie des processus radiants* est estimée (pour les radiations  $\beta$  du chlorure de radium) à quelques dix-millionnièmes de voltcoulomb par centimètre carré de surface et par seconde. La perte de poids concomitante, l'émission de « corpuscules », est évaluée à un milligramme par milliard d'années (H. BECQUEREL, *C. R.*, 130, 809). — Il est à remarquer que le chlorure de radium émet aussi *de la chaleur*. P. CURIE et A. LABORDE (*C. R.*, 136, 673) ont constaté le fait en faisant usage d'un chlorure de baryum radifère. Tenant compte de leurs résultats calorimétriques et de la composition de l'échantillon mis en expérience, ils en sont arrivés à conclure qu'un gramme de Ra Cl, pur émettrait par heure la quantité vraiment étonnante de cent (petites) calories.

Pour les sels de radium et pour les composés actifs de thorium on a constaté que le rayonnement est accompagné de l'émission d'une matière gazeuse, suffisamment raréfiée pour qu'il soit impossible d'apprécier à la balance la perte de poids du corps émetteur. *L'émanation* ne se propage pas à la manière d'un mouvement ondulatoire mais se répand par diffusion dans les milieux gazeux. Entraînable par un courant d'air, elle traverse facilement une série de tubes, des feuilles de papier, des tampons de ouate, etc. Mais elle s'arrête *par condensation* lorsque le tube conducteur est refroidi par un bain d'air liquide. — Il est à remarquer que l'émanation s'attache à la surface de tous les objets rencontrés et les rend passagèrement radiants. Elle s'accumule en plus grande abondance sur un fil métallique chargé d'électricité négative et s'y fixe solidement : une température élevée ou des lavages à l'eau et à l'acide nitrique ne l'éloignent pas, mais l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique l'enlèvent, et l'évaporation des solutions acides laisse des résidus radioactifs (\*).

*Remarque.* — Il paraît qu'une sorte d'émanation se trouve répandue partout *dans l'air atmosphérique*, et se laisse recueillir à l'aide d'un fil métallique fortement chargé d'électricité négative. Au bout de quelque temps d'exposition le fil, dont le changement de poids est inappréciable à la balance, manifeste une activité très nette, qui persiste pendant quelques heures. La substance mystérieuse ainsi recueillie se montre très adhérente, même à haute température, mais peut cependant être essuyée à l'aide d'une peau de chamois imprégnée d'ammoniaque. Cette peau, de même que son résidu d'incinération, présente alors tous les signes d'une radiance bien caractérisée. — D'après *Sella* l'électricité de haute tension qui s'écoule d'un conducteur cylindrique, parsemé de

---

(1) RUTHERFORD et collaborateurs (BROOKS, SODDY) : *Transact. Royal Soc. of Canada* [2] 7 ; *Chem. News*, 85 ; *Philos. Mag.* [5] 49, [6] 4 et 5 ; *Journ. Chem. Soc.*, 81 ; *Proc. Chem. Soc.*, 18 ; *Z.*, 42 (1902). — CROOKES, *Chem. News*, 85. — H. BECQUEREL, *C. R.*, 136 (1903). — P. CURIE et DANNE, *C. R.*, 136.

pointes, vers une spirale métallique enveloppante, produit sur cette dernière une activité semblable à celle dont nous venons d'esquisser les propriétés. Et cela quel que soit le signe de l'électricité sur la spirale (1).

\*  
\* \* \*

Les corps auxquels nous nous sommes intéressés jusqu'ici sont assez généralement qualifiés de *primordialement actifs*. Leur radiance est permanente et ne dépend d'aucune condition de température ou d'éclairage préliminaire. Elle peut, il est vrai, se trouver momentanément atténuée (ou quasi détruite) par quelque traitement spécial, mais se régénère spontanément et reprend au bout d'un temps plus ou moins long sa valeur normale (2).

Mais beaucoup de substances inactives par elles-mêmes peuvent devenir passagèrement la source de radiations  $\alpha$  et  $\beta$ , semblables à celles du radium et de l'urane, et manifester une ACTIVITÉ INDUITE qui ne se distingue de la primordiale que par le manque de constance et de permanence.

Lorsque sous une cloche de verre on dispose des lames de plomb, de cuivre, d'aluminium, de verre, d'ébonite, de carton, de paraffine, etc., tout autour d'un flacon *non bouché* renfermant un composé très actif de radium ou de thorium, on trouve après quelques jours que les lames en question sont elles aussi devenues radioactives.

Lorsqu'à une solution de chlorure d'urane on ajoute à plusieurs reprises du chlorure de baryum et de l'acide sulfurique, de manière à provoquer une série de précipitations, on obtient du sulfate de baryum actif, tandis que la radiance

---

(1) ELSTER et GEITEL, *Arch. sc. phys. nat. Genève*, [4], 13, 113 (1902). — A. SELLA, *Rend. Acad. Lincei*, 11 (1902). — RUTHERFORD et ALLEN, *Phil. Mag.*, [6], 4 (1902).

(2) On observe même que le chlorure (ou bromure) de radium, fraîchement cristallisé, ne manifeste pas immédiatement son activité maxima. Celle-ci ne se développe que dans les sels conservés pendant quelque temps à l'état sec. — La même remarque s'applique à d'autres substances primordialement actives.

du sel uranique s'affaiblit de plus en plus et finit même par s'épuiser quasi complètement <sup>(1)</sup>.

Lorsqu'on opère la distillation d'une solution (conservée depuis quelques jours) de bromure de radium, on obtient de l'eau radioactive, etc.

Nous répétons que toutes ces *activités induites* ne sont que passagères et se dissipent en quelques heures ou en quelques jours <sup>(2)</sup>.

\* \* \*

Tels sont les faits dont il conviendrait maintenant de fournir l'interprétation. Mais parmi les faits eux-mêmes il en est qui ne sont pas encore établis avec toute la netteté désirable : on peut douter notamment de la primordialité de certaines radiances <sup>(3)</sup>. Quant aux théories, elles ne manquent ni d'ingéniosité ni de logique, mais ne sauraient pourtant être considérées comme bien définitives.

On admet assez généralement que « l'émanation » (du radium et du thorium) est matérielle. D'après *Rutherford* elle est condensable par un froid intense (— 120 à — 150°) et probablement constituée par un élément du groupe de l'argon (?).

La similitude des actions exercées par les *rayons cathodiques* et les *rayons X*, ainsi que par les *radiations* de l'urane et de ses congénères, permet d'appliquer à toutes ces émissions une interprétation plus ou moins uniforme. L'étude a porté surtout sur les phénomènes réalisables à l'aide d'un tube de Geissler, et les résultats se trouvent résumés dans l'exposé suivant.

D'après les idées de *Hertz* et de *Lenard* le rayonnement cathodique nous représenterait une propagation de mouvements

---

(1) Il suffit alors de faire cristalliser le sel d'urane, et de le conserver à sec pendant quelques mois, pour le voir reprendre une activité normale.

(2) M. et M<sup>me</sup> CURIE, *C. R.* **129**, (1899); P. CURIE et DEBIERNE, *C. R.* **132** et **133**; GIESEL, *Ber.* **33**; DEBIERNE, *C. R.* **131**; BECQUEREL, *C. R.* **133**; P. CURIE et DANNE, *C. R.* **136**, (1903).

(3) Notamment de la radiation ( $\alpha$ ) du radiobismuth ou polonium. Voir GIESEL, *Ber.*, **36**, juillet 1903).

ondulatoires ou tourbillonnants, ayant leur siège dans « l'éther lumineux ».

Mais, s'il faut en croire les travaux et les déductions de *W. Kaufmann* et surtout de *J.-J. Thomson*, ce même rayonnement consiste plutôt en une *projection de « corpuscules matériels »* chargés d'électricité négative; corpuscules qui proviennent de la dislocation de complexes atomiques ou moléculaires et sont les *ultimes représentants de la matière unique et primordiale*, dont les atomes des différents éléments constituent une série d'états allotropiques ou de degrés de condensation. D'un bel ensemble de recherches expérimentales *Thomson* a déduit les conclusions suivantes : 1° Dans les rayons cathodiques, et dans toutes les radiations similaires, la charge électrique de chaque individu de l'essaim corpusculaire est quantitativement égale à la charge d'un *ion* quelconque transporté par un processus électrolytique; 2° La masse d'un corpuscule est de mille à deux mille fois plus petite que celle d'un atome d'hydrogène <sup>(1)</sup>.

Bien que la théorie de *Thomson* rencontre de nombreux partisans, et tende même à jouer un rôle important dans l'interprétation des phénomènes d'électrolyse <sup>(2)</sup>, elle ne paraît cependant pas avoir déjà revêtu sa forme définitive. On se demande, en effet, ce que vient faire « *la matière corpusculaire* » à côté de « *l'éther lumineux* », propagateur matériel (hypothétique mais indispensable) des ondes lumineuses et caloriques. Étant donné que l'on se préoccupe de découvrir une essence universelle, on éprouve bien vite la tentation de combiner les hypothèses et d'appliquer à l'éther lui-même toutes les conceptions thomsoniennes. L'unification des sys-

(1) La déviabilité des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ magnétique est théoriquement proportionnelle à  $\frac{e}{mv}$ , si l'on désigne par  $e$  la charge électrique, par  $m$  la masse et par  $v$  la vitesse de chaque corpuscule. Par une ingénieuse combinaison de déterminations expérimentales *Thomson* a trouvé que la charge électrique est la même pour les corpuscules et pour les ions électriques, tandis que la vitesse et la déviabilité de l'émission cathodique font attribuer à la masse corpusculaire une valeur extrêmement petite.

(2) Voir les pages 275 et 276 de ce traité.

tèmes théoriques ne rencontrerait pas des difficultés insurmontables et nous conduirait à faire en quelque sorte un retour aux idées de *Hertz*, et à reconnaître dans l'émission cathodique un rayonnement, ou même une projection, de particules éthérées et dans l'électricité elle-même un état énergétique de l'éther <sup>(1)</sup>.

Quant à *la source d'énergie* qui alimente la radiance de l'urane et de ses congénères, elle nous est totalement inconnue. Peut-être conviendrait-il d'admettre provisoirement que l'activité radiante est basée sur l'utilisation d'une énergie extérieure, notamment sur l'absorption et la transformation d'ondes mystérieuses, répandues partout et capables de traverser librement tous les corps sauf précisément les substances radioactives <sup>(2)</sup>.

## 2. LA RADIATION DE L'EAU OXYGÉNÉE.

Dans la note précédente nous ne nous sommes occupés que des substances auxquelles on réserve généralement la qualification de radioactives. Pour compléter notre étude il reste à signaler une radiation spéciale, qui paraît être le propre de l'eau oxygénée. Cette radiation peut émaner d'une solution de bioxyde d'hydrogène, de certaines essences, d'huiles siccatives, ou même d'une atmosphère humide modifiée par le contact de certains métaux (Mg, Cd, Zn, Ni, Al, Pb, Sn, Co, Sb), en un mot de tous les milieux plus ou moins chargés de molécules  $H_2O_2$ . Elle n'est pas très pénétrante et se trouve

---

(1) J.-J. THOMSON, *Die Entladung der Electricität durch Gase*, (Traduction de l'anglais par D<sup>r</sup> P. Ewers) Leipzig 1900. — Publications dans le *Philos. Mag.*, etc. — W. KAUFMANN, *Physik. Zeitschrift*, 1, 22 ; *Deutsche Naturforscherversammlungen*, 1901, 1902 ; *Wied. Ann.*, 61, 62, 65, etc. — ABRAHAM, *Ann. der Physik* [4], 10. — G. PLATNER, *Elektrochem. Zeitschrift*, 10, 23. — G. SCHMIDT, *Chemische Zeitschrift*, 1, 177, 209. — PROF. KAYSER, *Die Elektronentheorie*, Bonn, 1903.

(2) Monographies : *Die radioactiven Substanzen*, par D<sup>r</sup> F. GIESEL, Stuttgart, 1902 ; *Die radioactiven Stoffe*, par PROF. D<sup>r</sup> K. HOFMANN, Leipzig, 1903.

totallement arrêtée par une lame de verre ou de mica ; mais elle traverse l'air, le papier, le parchemin, des lames de caoutchouc ou d'ébonite, et même des feuilles d'or ou d'aluminium. Elle impressionne vivement la plaque photographique (le mieux à basse température), mais n'accélère pas la décharge d'un électroscope. Elle augmente, d'une manière passagère, la conductivité électrique d'une lame de sélénium. — La première interprétation de ces phénomènes attribuait l'action photographique à des molécules  $H_2O_2$ , transmises par les écrans disposés entre la matière active et la plaque. Mais certaines circonstances ne cadrent guère avec cette manière de voir, et l'on préfère actuellement s'en tenir à l'hypothèse d'une véritable radiation.

On a découvert récemment que l'ozone partage en une certaine mesure l'activité que nous venons de reconnaître à l'eau oxygénée (1).

### 3. NOUVEAUX APPAREILS ÉBULLIOSCOPIQUES ET CRYOSCOPIQUES.

Nos pages 151 à 164 étaient imprimées bien avant la publication d'un mémoire de *Beckmann* sur des perfectionnements apportés aux appareils ébullioscopiques et cryoscopiques. Nous engageons le lecteur à prendre connaissance de ce mémoire dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie* (44, 161).

Concernant l'ébullioscopie de solutions acétiques voir un travail de *R. Meyer* et *P. Jaeger* (*Ber.*, 36, 1555).

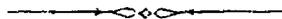
---

(1) W. J. RUSSEL, *Chem. News*, 75 et 77 ; *Proc. Royal Soc.*, 64 ; *Centralblatt* 1897, II, 449 ; 1898, I, 1083 ; 1899, I, 1005. — GRAETZ, *Physikalische Zeitschrift*, 4, 160 et 271. — D'ARCY, *Mag.*, [6] 3, 42. — E. VAN AUBEL, *C. R.*, 136, 929. — DONY HÉNAULT, *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 17, 79.

### Corrections.

Page 71 : dans la figure 8, l'extrémité inférieure de la courbe ne devrait pas remonter mais descendre.

Page 367, ligne 29 : au lieu de *systèmes de phase unique* lisez *systèmes à phase unique*.



## POIDS ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS

d'après la Commission de la Société Chimique de Berlin (pour 1903).

Hydrogène	H	1,008	Zirconium	Zr	90,6
Hélium	He	4	Niobium	Nb	94
Lithium	Li	7,03	Molybdène	Mo	96,0
Beryllium	Bé	9,1	Ruthénium	Ru	101,7
Bore	B	11	Rhodium	Rh	103,0
Carbone	C	12,00	Palladium	Pd	106,5
Azote	N	14,04	Argent	Ag	107,93
Oxygène	O	16,00	Cadmium	Cd	112,4
Fluor	F	19	Indium	In	114
Néon	Ne	20	Etain	Sn	119,0
Sodium	Na	23,05	Antimoine	Sb	120,2
Magnésium	Mg	24,36	Iode	I	126,85
Aluminium	Al	27,1	Tellure	Te	127,6
Silicium	Si	28,4	Xénon	Xe	128
Phosphore	P	31,0	Césium	Cs	133
Soufre	S	32,06	Baryum	Ba	137,4
Chlore	Cl	35,45	Lanthane	La	138,9
Potassium	K	39,15	Cérium	Ce	140
Argon	A	39,9	Praséodyme	Pr	140,5
Calcium	Ca	40,1	Néodyme	Nd	143,6
Scandium	Sc	44,1	Samarium	Sa	150
Titane	Ti	48,1	Gadolinium	Gd	156
Vanadium	V	51,2	Terbium	Tb	160
Chrome	Cr	52,1	Erbium	Er	166
Manganèse	Mn	55,0	Thulium	Tu	171
Fer	Fe	55,9	Ytterbium	Yb	173,0
Nickel	Ni	58,7	Tantale	Ta	183
Cobalt	Co	59,0	Wolfram	W	184,0
Cuivre	Cu	63,6	Osmium	Os	191
Zinc	Zn	65,4	Iridium	Ir	193,0
Gallium	Ga	70	Platine	Pt	194,8
Germanium	Ge	72,5	Or	Au	197,2
Arsenic	As	75,0	Mercure	Hg	200,0
Sélénium	Se	79,2	Thallium	Tl	204,1
Brome	Br	79,96	Plomb	Pb	206,9
Krypton	Kr	81,8	Bismuth	Bi	208,5
Rubidium	Rb	85,4	Radium	Ra	225
Strontium	Sr	87,6	Thorium	Th	232,5
Yttrium	Y	89,0	Urane	U	238,5

# CHALEURS DE FORMATION

	CHLORURES (par Cl gazeux)		BROMURES (par Br liquide)		IODURES (par I solide)		FLUORURES		SULFATES		NITRATES		SELS DIVERS									
	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous								
K	(K, Cl)	105,7	101,2	(K, Br)	95,6	90,4	(K, I)	80,2	75,0	(K, F)	118,1	114,5	(K, S, O <sub>4</sub> )	344,3	337,7	(K, N, O <sub>3</sub> )	119,0	110,7	(K, C, N)	30,1	27,2	
Na	(Na, Cl)	97,9	96,6	(Na, Br)	86,1	85,8	(Na, I)	69,1	70,4	(Na, F)	110,7	110,1	(K, H, S, O <sub>4</sub> )	276,1	272,9	(K, CN)	67,1	64,2	(Na, C, N)	22,6	22,1	
Li	(Li, Cl)	93,9	102,3	(Li, Br)	80,2	91,5	(Li, I)	61,2	76,1	(Li, F)		115,8	(Na <sub>2</sub> , S, O <sub>4</sub> )	328,1	328,5	(Na, N, O <sub>3</sub> )	110,7	106,0	(Na, C, N)	59,5	59,0	
(NH <sub>4</sub> )	(N, H <sub>4</sub> , Cl)	76,8	72,8	(N, H <sub>4</sub> , Br)	66,4	62,0	(N, H <sub>4</sub> , I)	50,2	46,6	(N, H <sub>4</sub> , F)	88,0	86,5	(Na, H, S, O <sub>4</sub> )	269,1	268,3	(Na, CN)			(N, H <sub>4</sub> , C, N)	2,3	-2,1	
													(Li, S, O <sub>4</sub> )	333,5	339,6	(Li, N, O <sub>3</sub> )	111,4	111,7	(N, H <sub>4</sub> , N, O <sub>3</sub> )			
													(N <sub>2</sub> , H <sub>8</sub> , S, O <sub>4</sub> )	283,5	281,1	(K, O, Cl)			(K, O, Cl)			
													(N, H <sub>4</sub> , H, S, O <sub>4</sub> )	244,6	245,1	(Na, O, Cl)			(Na, O, Cl)			
Ca	(Ca, Cl <sub>2</sub> )	169,9	187,4	(Ca, Br <sub>2</sub> )	141,3	165,8	(Ca, I <sub>2</sub> )	107,3	135,0	(Ca, F <sub>2</sub> ) pr.	218,4		(Ca, S, O <sub>4</sub> )	317,4	321,8	(Ca, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	202,0	206,0	(Ba, O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> )		x + 41,8	
Sr	(Sr, Cl <sub>2</sub> )	184,7	195,8	(Sr, Br <sub>2</sub> )	158,1	174,2	(Sr, I <sub>2</sub> )	122,9	143,4	(Sr, F <sub>2</sub> ) pr.	225,8		(Sr, S, O <sub>4</sub> )	330,2		(Sr, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	219,9	214,8	(K, Cl, O <sub>3</sub> )	93,8	83,8	
Ba	(Ba, Cl <sub>2</sub> )	x + 63,7	x + 65,6	(Ba, Br <sub>2</sub> )	x + 39,2	x + 44,2	(Ba, I <sub>2</sub> )	x + 2,7	x + 13,0	(Ba, F <sub>2</sub> )	x + 95,5	x + 93,4	(Ba, S, O <sub>4</sub> )	x + 206,0		(Ba, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	x + 93,8	x + 84,5	(Na, Cl, O <sub>3</sub> )	84,8	79,2	
Mg	(Mg, Cl <sub>2</sub> )	151,2	187,1	(Mg, Br <sub>2</sub> )	121,3	164,6	(Mg, I <sub>2</sub> )	84,0	133,8	(Mg, F <sub>2</sub> ) pr.	210,7		(Mg, S, O <sub>4</sub> )	300,9	321,1	(Mg, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		204,9	(K, Cl, O <sub>4</sub> )	113,5	101,4	
Mn	(Mn, Cl <sub>2</sub> )	112,6	128,6	(Mn, Br <sub>2</sub> )		107,0	(Mn, I <sub>2</sub> )		76,2	(Mn, F <sub>2</sub> )		155,5	(Mn, S, O <sub>4</sub> )	249,4	263,2	(Mn, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		146,7	(Na, Cl, O <sub>4</sub> )	100,3	96,8	
Fe	(Fe, Cl <sub>2</sub> )	82,2	100,1	(Fe, Br <sub>2</sub> )		78,5	(Fe, I <sub>2</sub> )		47,7	(Fe, F <sub>2</sub> )		127,1	(Fe, S, O <sub>4</sub> )		234,9	(Fe, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		119,0	(Br liq., O, K)		86,8	
	(Fe <sub>2</sub> , Cl <sub>6</sub> )	192,3	255,7	(Fe <sub>2</sub> , Br <sub>6</sub> )		190,9	(Fe <sub>2</sub> , I <sub>6</sub> )		98,5	(Fe <sub>2</sub> , F <sub>6</sub> )		335,1	(Fe <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , O <sub>12</sub> )		650,5	(Fe, N <sub>6</sub> , O <sub>18</sub> )		314,3	(Br liq., O <sub>3</sub> , K)	84,3	74,4	
Ni	(Ni, Cl <sub>2</sub> )	74,7	93,9	(Ni, Br <sub>2</sub> )		72,3	(Ni, I <sub>2</sub> )		41,5	(Ni, F <sub>2</sub> )		120,8	(Ni, S, O <sub>4</sub> )		228,7	(Ni, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		112,6	(I sol., O <sub>3</sub> , K)	126,1	120,1	
Co	(Co, Cl <sub>2</sub> )	76,7	95,0	(Co, Br <sub>2</sub> )		73,4	(Co, I <sub>2</sub> )		40,7	(Co, F <sub>2</sub> )		122,2	(Co, S, O <sub>4</sub> )		228,9	(Co, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		113,8	(I sol., O <sub>4</sub> , K)		107,7	
Zn	(Zn, Cl <sub>2</sub> )	97,4	113,0	(Zn, Br <sub>2</sub> )		91,4	(Zn, I <sub>2</sub> )	49,3	60,6	(Zn, F <sub>2</sub> )		140,0	(Zn, S, O <sub>4</sub> )	229,6	248,0	(Zn, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		131,7	(K <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ) (')	454,5	440,0	
Cd	(Cd, Cl <sub>2</sub> )	93,7	96,4	(Cd, Br <sub>2</sub> )		76,5	(Cd, I <sub>2</sub> )	48,9	47,9	(Cd, F <sub>2</sub> )		123,5	(Cd, S, O <sub>4</sub> )	219,9	231,6	(Cd, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		115,5	(K <sub>2</sub> , S, O <sub>3</sub> )	273,2	274,6	
Cu	(Cu, Cl <sub>2</sub> )	35,4		(Cu, Br <sub>2</sub> )		32,7	(Cu, I <sub>2</sub> )	16,9		(Cu, F <sub>2</sub> )		89,6	(Cu, S, O <sub>4</sub> )	181,7	197,5	(Cu, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )		81,3	(Na <sub>2</sub> , S, O <sub>3</sub> )	261,4	263,9	
	(Cu, Cl <sub>2</sub> )	51,4	62,5	(Cu, Br <sub>2</sub> )		40,9				(Al, F <sub>2</sub> )		558,0	(Al, S <sub>3</sub> , O <sub>12</sub> )		879,7	(Na <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )			(K <sub>2</sub> , C, O <sub>3</sub> )	256,3	258,0	
Al	(Al, Cl <sub>3</sub> )	323,6	476,2	(Al <sub>2</sub> , Br <sub>6</sub> )	243,9	414,6	(Al <sub>2</sub> , I <sub>6</sub> )	140,6	318,6	(Al, F <sub>2</sub> )			(Pb, S, O <sub>4</sub> )	215,7		(K, H, C, O <sub>3</sub> )	233,3	228,0	(Na, C, O <sub>3</sub> )	278,8	285,3	
Pb	(Pb, Cl <sub>2</sub> )	83,9	77,9	(Pb, Br <sub>2</sub> )		66,3	(Pb, I <sub>2</sub> )	39,8		(Pb, F <sub>2</sub> )	107,6		(Pb, S, O <sub>4</sub> )	221,8		(Pb, N <sub>2</sub> , O <sub>6</sub> )	105,4	97,2	(K, H, C, O <sub>3</sub> )	270,8	276,4	
Tl	(Tl, Cl)	48,6	38,4	(Tl, Br)		41,4	(Tl, I)	30,2		(Tl, F)		52,0	(Tl, S, O <sub>4</sub> )		213,5	(Tl, N, O <sub>3</sub> )	58,1	48,1	(Na, H, C, O <sub>3</sub> )	227,0	222,7	
						56,8							(Hg <sub>2</sub> , S, O <sub>4</sub> )	175,0		(Na, H, C, O <sub>3</sub> )			(N, H <sub>4</sub> , H, C, O <sub>3</sub> )	205,3	199,0	
Hg	(Hg, Cl)	31,3		(Hg, Br)		24,0	(Hg, I)	14,3					(Hg, S, O <sub>4</sub> )	165,1		(Ca, C, O <sub>3</sub> )			(Ca, C, O <sub>3</sub> )	269,1	(précipité spath)	
	(Hg, Cl <sub>2</sub> )	53,3	50,5	(Hg, Br <sub>2</sub> )		40,6	(Hg, I <sub>2</sub> )	22,2	(rouge jaune)										(Ca, C, O <sub>3</sub> )	270,5	(aragonite)	
Ag	(Ag, Cl)	29,0		(Ag, Br)		20,0	(Ag, I)	8,6	amorphe crist.				(Ag <sub>2</sub> , S, O <sub>4</sub> )	167,1	162,6	(Ag, N, O <sub>3</sub> )	28,7	23,0		270,8		
						23,4		14,2														
Au	(Au, Cl <sub>3</sub> )	22,8	27,3	(Au, Br <sub>3</sub> )		9,4														(K, N, O <sub>2</sub> )		88,9
Pd	(Pd, Cl <sub>2</sub> )	40,5		(Pd, Br <sub>2</sub> )		24,9	(Pd, I <sub>2</sub> )	13,4												(C <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , K)	175,7	179,0
Pt	(Pt, Cl <sub>2</sub> , 2KCl)	45,8	33,6	(Pt, Br <sub>2</sub> , 2KBr)		31,6														(C <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , Na)	170,3	174,4
	(Pt, Cl <sub>4</sub> )	60,2	79,8	(Pt, Br <sub>4</sub> )		42,4														(Ca, Si, O <sub>3</sub> )	344,4	
						52,3		17,4												(')		

**EXERCICE.** — Connaissant la chaleur de formation d'un acide et celle d'un oxyde métallique, ainsi que leur chaleur de neutralisation, calculer la chaleur de formation du sel correspondant.

*Exemples.* — Pour trouver la chaleur de formation (K, Cl, aq), on additionne les effets thermiques (K, O, H, aq), (H, Cl, aq) et (KOH aq, HCl aq), et on soustrait de l'ensemble la chaleur de formation d'une molécule d'eau. On obtient ainsi  $117,1 + 39,4 + 13,7 - 69 = 101,2$ , valeur conforme à celle du tableau.

Pour (Ba, S, O<sub>4</sub>) nous calculons de même : (Ba, O, H<sub>2</sub>O aq) + (H<sub>2</sub>, S, O<sub>4</sub>, aq) + (chaleur de neutralisation) - (H<sub>2</sub>, O) =  $(x + 28,1) + 210,1 + 36,8 - 69 = x + 206$ . — D'après *Guntz (C. R. 136, 1071)* l' $x$  des composés barytiques vaut 133,4 Cal.

Il est essentiel d'estimer exactement le nombre des molécules d'eau formées lors de la neutralisation.



# TABLE DES MATIÈRES

---

## PREMIÈRE PARTIE

### Les théories fondamentales.

	Pages
Les lois des combinaisons chimiques et l'hypothèse atomique . . . . .	1
Les équivalents ou nombres proportionnels . . . . .	3
La détermination des équivalents . . . . .	6

### Étude de l'état gazeux.

La loi de <i>Mariotte</i> ou de <i>Boyle</i> . . . . .	12
La loi de <i>Gay Lussac</i> , ou de <i>Dalton</i> . . . . .	»
L'équation générale de l'état gazeux . . . . .	13
La densité d'un gaz ou d'une vapeur . . . . .	14
Détermination expérimentale (Procédé <i>V. Meyer</i> ). . . . .	16
La loi de <i>Gay Lussac</i> sur les combinaisons gazeuses . . . . .	18
L'hypothèse d' <i>Avogadro</i> . . . . .	19
La détermination des poids moléculaires . . . . .	21
La rectification des poids moléculaires . . . . .	22
Poids moléculaires de quelques éléments. . . . .	24
La déduction des poids atomiques . . . . .	25
Les densités de vapeur anormales . . . . .	27

**La chaleur spécifique des éléments à l'état solide.**

	Pages
La loi de <i>Dulong</i> et <i>Petit</i> . . . . .	29
Chaleur moléculaire . . . . .	31

**L'isomorphisme.**

La loi de <i>Mitscherlich</i> . . . . .	32
---	----

**La constitution intime des corps.**

L'atomicité ou valence ( <i>Kekulé</i> ). . . . .	34
Formules de structure . . . . .	35
L'atomicité est-elle constante ou variable ? . . . . .	41
LA CLASSIFICATION DE MENDELEJEFF . . . . .	43
Les variations de l'atomicité . . . . .	45
LA CLASSIFICATION DE L. MEYER . . . . .	47
Le volume atomique à l'état solide . . . . .	>
La fusibilité et la volatilité des éléments . . . . .	48
Le caractère métallique ou métalloïdique . . . . .	>
Appendice. . . . .	50

**DEUXIÈME PARTIE****I. — Étude complémentaire de l'état gazeux.**

Le volume moléculaire. . . . .	52
La constante R . . . . .	53
La chaleur moléculaire des gaz . . . . .	>
Le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ . . . . .	54
La différence $C_p - C_v$ . . . . .	55
La théorie cinétique de l'état gazeux . . . . .	57
Appendice. . . . .	59
La compression des gaz . . . . .	61

	Pages
L'état critique . . . . .	62
La liquéfaction des gaz . . . . .	»
Constantes critiques de quelques substances . . . . .	68-69
La détermination de la température critique . . . . .	67
»    »    » pression    » . . . . .	70
»    »    » densité    » . . . . .	71
L'équation de <i>Van der Waals</i> . . . . .	72
La théorie des états correspondants . . . . .	78
Appendice. . . . .	79

## II. — L'état liquide.

Introduction. . . . .	81
Le point d'ébullition. . . . .	83
Le poids spécifique . . . . .	87
Le volume moléculaire . . . . .	90
Les volumes atomiques, d'après <i>H. Kopp</i> . . . . .	90
»    »    »    » <i>J. Traube</i> . . . . .	92
La réfraction de la lumière . . . . .	97
Le réfractomètre de <i>Pulfrich</i> . . . . .	98
Le pouvoir réfringent des liquides . . . . .	99
»    »    » moléculaire . . . . .	101
Les pouvoirs réfringents atomiques ( <i>Brühl</i> ). . . . .	»
Remarques . . . . .	103
Le pouvoir rotatoire . . . . .	104
Le polarimètre de <i>Wittich</i> . . . . .	106
La rotation spécifique $[\alpha]_D$ . . . . .	109
Le pouvoir rotatoire moléculaire . . . . .	110
La déviation moléculaire ( <i>Guye</i> ). . . . .	»
La stéréochimie du carbone . . . . .	111
L'hypothèse de <i>Le Bel</i> et <i>van 't Hoff</i> . . . . .	»
Exemples . . . . .	118
Remarques . . . . .	122
Appendice (l'isomérisie cis-trans) . . . . .	126
La stéréochimie du soufre. . . . .	130
La stéréochimie de l'azote. . . . .	131
Le pouvoir rotatoire magnétique . . . . .	132

## III. — L'état solide.

	Pages
Le volume atomique, la chaleur atomique, etc. . . . .	134
Le point de fusion. . . . .	»

## IV. — Les solutions.

Généralités . . . . .	136
La densité des solutions . . . . .	141
La loi des modules ( <i>Valson</i> ) . . . . .	»
Le volume moléculaire des corps dissous . . . . .	143
LES MÉTHODES OSMOTIQUES . . . . .	146
La pression osmotique . . . . .	147
La tension de vapeur et le point d'ébullition des solutions ( <i>ébullioscopie</i> ). . . . .	151
Le point de congélation ( <i>cryoscopie</i> ). . . . .	158
Solutions solides et cryohydrates . . . . .	162
Le thermomètre <i>Beckmann</i> . . . . .	»
La théorie de la pression osmotique . . . . .	164
Appendice : La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides. . . . .	167
La distillation d'un mélange de deux liquides. . . . .	169

## TROISIÈME PARTIE

## I. — La thermochimie.

La calorie . . . . .	173
L'équivalent mécanique de la chaleur . . . . .	174
Notation thermochimique . . . . .	»
Instruments et procédés : le thermomètre . . . . .	175
Le calorimètre . . . . .	177
Mode opératoire. . . . .	179
Détermination d'une chaleur de neutralisation . . . . .	181
Le système de correction <i>Regnault Pfaunder</i> . . . . .	182
LES CHALEURS DE FORMATION . . . . .	184

	Pages
Tableaux . . . . .	186
Remarques . . . . .	193
LE PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL . . . . .	195
La dissolution . . . . .	196
LES CHALEURS DE NEUTRALISATION . . . . .	200
La loi de thermoneutralité . . . . .	203
LA THERMOCHIMIE DES SUBSTANCES ORGANIQUES. . . . .	204
La bombe calorimétrique . . . . .	206
Détails d'une opération . . . . .	208
Chaleurs de combustion et de formation (tableaux) . . . . .	210
Le système de <i>J. Thomsen</i> . . . . .	216
LA LOI DU TRAVAIL MAXIMUM ( <i>Berthelot</i> ) . . . . .	219
Le théorème de <i>Le Chatelier</i> . . . . .	224

## II. — L'électrochimie.

Introduction . . . . .	224
La loi d' <i>Ohm</i> . . . . .	225
La loi de <i>Foule</i> . . . . .	226
LES UNITÉS ÉLECTRIQUES . . . . .	»
L'ÉLECTROLYSE ET LA LOI DE FARADAY . . . . .	227
Cathode, anode, cation, anion . . . . .	228
Cellules électrolytiques impolarisables . . . . .	»
Cellules polarisables . . . . .	229
La loi de <i>Faraday</i> . . . . .	230
La force électromotrice nécessaire à une électrolyse . . . . .	233
Calcul de la force électromotrice d'une pile . . . . .	235
Couples de concentration . . . . .	236
INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS . . . . .	237
Piles étalons . . . . .	237
Sources d'électricité . . . . .	238
Mesure de l'intensité d'un courant . . . . .	»
Mesure de la force électromotrice . . . . .	»
Electromètre <i>Lippmann</i> . . . . .	239
Méthode par compensation ( <i>Poggendorff</i> ) . . . . .	»
La mesure des résistances ( <i>Wheatstone</i> ) . . . . .	242
LA CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES (spécifique, équiva- lente) , . . . . .	244

	Pages
La méthode de <i>Kohlrausch</i> . . . . .	245
Remarques . . . . .	248
LA LOI DE KOHLRAUSCH ET L'HYPOTHÈSE D'ARRHENIUS . . . . .	250
La vitesse des ions ( <i>Hittorf</i> ) . . . . .	»
Les coefficients de conductivité . . . . .	252
L'hypothèse d' <i>Arrhenius</i> . . . . .	254
Le degré de dissociation d'un électrolyte dissous. . . . .	256
Le degré de dissociation de l'eau . . . . .	»
<b>III. — De la nature des solutions salines.</b>	
<b>A. — Les solutions aqueuses étendues . . . . .</b>	<b>258</b>
La dissociation des électrolytes dissous . . . . .	»
Différentes manières de déterminer le degré de dissociation . . . . .	259
Constatations générales et comparaison des deux $\alpha$ . . . . .	261
LA NATURE DE LA DISSOCIATION SALINE . . . . .	263
1. LA THÉORIE DES IONS LIBRES ( <i>Arrhenius</i> ). . . . .	»
Avantages de cette théorie . . . . .	»
Défauts. . . . .	265
2. LA THÉORIE DES IONS MOBILES . . . . .	267
Considérations à l'appui. . . . .	268
Interprétation de la conductivité des solutions. . . . .	271
Remarques . . . . .	273
3. LA THÉORIE DES « ÉLECTRONS » ET CELLE DES CORPUSCULES » ( <i>Nernst, J. Thomson</i> ) . . . . .	274
<b>B. — Les solutions aqueuses concentrées. . . . .</b>	<b>276</b>
Interprétation de la discordance des deux $\alpha$ . . . . .	»
Travaux de <i>Kahlenberg, Biltz, Jones et Getman</i> . . . . .	278
<b>C. — Solutions dans des dissolvants autres que l'eau. . . . .</b>	<b>»</b>
a) Dans l'anhydride sulfureux liquide ( <i>Walden, Centnerszwer, etc.</i> ) . . . . .	»
b) Dans l'ammoniaque liquide ( <i>Franklin et Kraus</i> ) . . . . .	283
c) Dans des dissolvants organiques. . . . .	286
<b>D. — Les électrolytes fondus . . . . .</b>	<b>289</b>
<i>Appendice</i> : l'hydrolyse proprement dite . . . . .	290

## QUATRIÈME PARTIE

## MÉCANIQUE CHIMIQUE

	Pages
Introduction : <i>Bergmann, Berthollet, Guldberg et Waage</i>	293

## I. — Les équilibres.

<b>A. — Les réactions réversibles</b>	298
a) EN SYSTÈMES HOMOGÈNES	»
1. Équilibre d'éthérification et de saponification	»
Remarque.	301
2. Action d'un acide sur un sel	»
L'étude thermochimique ( <i>Thomsen</i> ).	303
L' <i>avidité</i> des acides	306
L'étude picnométrique ( <i>Ostwald</i> ).	307
L' <i>avidité</i> des acides	311
3. La décomposition du gaz iodhydrique par la chaleur	312
Remarques	315
b) EN SYSTÈMES NON HOMOGÈNES	»
1. L'action de la vapeur d'eau sur le fer.	»
Remarque.	316
2. L'équilibre $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	»
<b>B. — Les dissociations</b>	318
a) EN SYSTÈMES HOMOGÈNES	»
1. La dissociation binaire en milieu gazeux.	»
Remarques	319
2. La dissociation des électrolytes dissous	321
b) DISSOCIATION EN MILIEU NON HOMOGÈNE.	322
1. Le carbonate de calcium	»
Remarque.	323
2. Le sulfhydrate d'ammonium	»
3. Le carbamate d'ammonium	324
Appendice : Phénomènes de vaporisation et de dissolution	326

<b>II. — La vitesse des réactions.</b>		Pages
<b>A. — Réactions à achèvement complet</b>		327
a) UNIMOLÉCULAIRES		»
1. L'interversion de la saccharose		»
Remarques		329
Application pratique		330
2. La catalyse de l'acétate de méthyle		331
3. L'eau oxygénée et le platine colloïdal.		332
b) BIMOLÉCULAIRES		»
La saponification d'un éther par la soude		333
Remarques		336
c) TRIMOLÉCULAIRES.		337
<b>B. — Réactions réversibles tendant vers un équilibre stationnaire.</b>		338
Ethérification de l'alcool par l'acide acétique		»
Remarques		340
<i>Appendice</i> : Circonstances qui peuvent influencer la vitesse des réactions		342
Les masses actives constantes		345

### III. — Degré de dissociation et affinité chimique.

Le degré de dissociation des acides dissous et leur conductivité spécifique	348
Le degré de dissociation des acides et leur activité catalytique	350
Le degré de dissociation des acides et leur « avidité »	352
Le degré de dissociation des bases et leur activité chimique	354
L'équation d'équilibre des électrolytes dissous	355
Signification de la constante K de l'équilibre électrolytique	358
La théorie des solutions isohydriques.	360

### IV. — Suite à l'étude des équilibres.

<b>La loi des phases</b>	362
<b>SYSTÈMES FORMÉS D'UNE SEULE SUBSTANCE</b>	364

	Pages
Les équilibres de l'eau . . . . .	364
Remarque . . . . .	368
SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX SUBSTANCES. . . . .	»
1° L'eau et un sel soluble (non hydraté). . . . .	»
2° L'eau et le chlorure ferrique . . . . .	373
Remarques . . . . .	377
3° La dissociation du carbonate de calcium . . . . .	»
Remarque . . . . .	378
LES SYSTÈMES CONDENSÉS. . . . .	379
Remarques . . . . .	381
La détermination d'une température de transition . . . . .	382

## CINQUIÈME PARTIE

### LA THERMODYNAMIQUE

#### I. — Notions générales.

PREMIER PRINCIPE : La conservation de l'énergie . . . . .	383
DEUXIÈME PRINCIPE : L'impossibilité d'un « <i>perpetuum</i> <i>mobile de second ordre</i> » . . . . .	384
Terminologie . . . . .	386
Equation générale d'une transformation. . . . .	»
Transformation isothermique subie par un gaz idéal . . . . .	»
Transformations isothermiques d'un système gazeux . . . . .	387
Utilisabilité d'un processus . . . . .	388
Réversibilité et irréversibilité thermodynamiques . . . . .	389
Cycle monothermique (réversible ou irréversible). . . . .	»
L'impossibilité d'un « <i>perpetuum mobile de second</i> <i>ordre</i> » . . . . .	391
La « diminution de l'énergie libre » ( <i>von Helmholtz</i> ) . . . . .	392
Les cycles dis-isothermiques réversibles ( <i>Carnot</i> ) . . . . .	393
Traitement isothermique d'une masse gazeuse. . . . .	»
»  adiabatique . . . . .	»
Représentation graphique . . . . .	395

	Pages
Cycle dis isothermique réversible (système gazeux) . . . . .	396
Rendement du cycle . . . . .	399
Généralisation de la théorie . . . . .	401
Remarques . . . . .	402
L'ÉQUATION FONDAMENTALE D'UN PROCESSUS ISOTHERMIQUE RÉVERSIBLE . . . . .	403
LES CHANGEMENTS D'ENTROPIE ( <i>Clausius</i> ) . . . . .	404
Les variations d'entropie « des sources » . . . . .	405
Les variations d'entropie « d'un système et des sources » . . . . .	409
La dégradation de l'énergie . . . . .	411

## II. — Applications.

<b>A. — Les changements d'état physique</b> . . . . .	412
La vaporisation d'un liquide . . . . .	»
Variation de $\lambda$ d'après la température . . . . .	»
Formule de <i>Clapeyron</i> et de <i>Clausius</i> . . . . .	415
La règle de <i>Trouton</i> . . . . .	416
La fusion d'un solide . . . . .	418
Variation de $\rho$ d'après la température . . . . .	»
Rapport entre $\rho$ et la pression extérieure . . . . .	419
La sublimation d'une solide . . . . .	420
<b>B. — Les phénomènes osmotiques</b> . . . . .	421
La pression osmotique d'une solution et sa tension de vapeur . . . . .	»
Pression osmotique et point d'ébullition . . . . .	426
Formules ébullioscopiques . . . . .	429
Pression osmotique et point de congélation . . . . .	430
Formules cryoscopiques . . . . .	434
<b>C. — Les coefficients d'affinité en thermodynamique</b> . . . . .	435
Calcul de $U$ d'après l'équation de <i>van 't Hoff</i> : . . . . .	
1° Pour la vaporisation d'une substance . . . . .	»
(Exemple : l'eau) . . . . .	438
2° Pour la vaporisation accompagnée de dédoublement complet . . . . .	439
(Sulfhydrate d'ammonium) . . . . .	441
3° Pour la dissolution d'une substance . . . . .	442

	Pages
(Acide succinique) . . . . .	443
4° Pour la dissolution accompagnée de dissociation totale . . . . .	444
(Chlorure d'argent) . . . . .	»
Pour la dissolution accompagnée de dissociation partielle. . . . .	445
5° Pour la dissociation du peroxyde d'azote . . . . .	»
6° Pour la dissociation électrolytique (dans l'eau) . . . . .	450
<b>D. — Le principe du moindre dérangement et la loi thermochimique du travail maximum . . . . .</b>	<b>451</b>
Le principe du moindre dérangement (théorème de <i>Le Chatelier</i> ) . . . . .	452
La loi du travail maximum ( <i>Berthelot</i> ) . . . . .	454
La genèse des systèmes surfroids . . . . .	456
<b>E. — La théorie des piles électriques. . . . .</b>	<b>459</b>
Remarques préalables . . . . .	»
a) LES PILES DE CONCENTRATION . . . . .	»
1. Concentration différente des électrodes . . . . .	»
2. Concentration différente des solutions qui baignent les électrodes. . . . .	461
L'équation thermodynamique des piles de concentration . . . . .	464
b) LES PILES A RÉACTION CHIMIQUE . . . . .	465
Piles réversibles et piles irréversibles . . . . .	»
Calcul de la force électromotrice d'une pile réversible. . . . .	466
La formule thermodynamique de <i>von Helmholtz</i> . . . . .	468
Couples d'oxydation et de réduction . . . . .	469
La théorie de <i>Nernst</i> . . . . .	470
Détermination de la différence de potentiel entre un métal et une solution saline . . . . .	473
<b>Notes et Additions</b>	
Les substances radio-actives . . . . .	476
La radiance de l'eau oxygénée . . . . .	485
Nouveaux appareils ébullioscopiques et cryoscopiques. . . . .	486
Corrections . . . . .	487
Tableau des poids atomiques . . . . .	488
Chaleurs de formation de substances salines	