

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE.

33130 Paris. — Imprimerie CAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Prof. D^r W. OSTWALD.

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

TRADUITS DE L'ALLEMAND

Par L. LAZARD.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTALLOÏDES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1904

(Tous droits réservés).

PRÉFACE.

Depuis que j'ai commencé la préparation du présent ouvrage, il s'est écoulé presque le double du temps qu'il faut à une œuvre littéraire, d'après Horace, pour parvenir à maturité. J'ai eu à lutter contre des difficultés dont certaines m'ont occupé pendant toute la durée de ma carrière de professeur. Ayant reconnu que dans cet ordre de choses le travail est essentiellement illimité, et qu'on peut perfectionner, mais non pas achever, j'ai fini par me décider à publier le présent essai dans son état actuel.

Il s'agissait d'introduire dans l'enseignement les vues et les données de la chimie théorique actuelle, et de faire entrer l'étudiant, dès l'abord, en contact avec les conceptions modernes, au lieu de lui apprendre au commencement des conceptions anciennes et insuffisantes pour qu'il s'aperçoive dans la suite qu'il faut les remplacer par d'autres. Dans ce but, il était nécessaire de modifier assez considérablement le plan dont ne s'écartent guère les Traités de chimie en usage. Je me suis efforcé de ne le faire que dans la mesure du nécessaire, et j'ai conservé les formes traditionnelles autant qu'il m'était possible. Si certains de mes collègues trouvent qu'à cet égard j'ai

été trop radical, qu'ils veuillent bien considérer qu'il ne s'agissait pas de réparer un vieil habit en y rajustant des pièces. Il ne peut y avoir d'unité dans un ouvrage que si l'ensemble a été conçu par un seul esprit et réalisé suivant un plan unique.

J'ai conservé d'abord l'ordre historique des matières. Peut-être pourrait-on, dès à présent, essayer d'édifier la chimie sous forme de science rationnelle, en la faisant reposer sur un certain nombre de principes, et en n'introduisant la description des diverses substances qu'à titre d'éclaircissement de ces lois générales. Ce qui m'a empêché de le faire, c'est d'abord le besoin de continuité historique; c'est ensuite que la variété des substances est trop grande, et la connaissance de leurs propriétés particulières trop importante pour que ce mode d'exposition soit actuellement approprié aux besoins de l'enseignement. J'ai donc pris le parti de conserver le cadre traditionnel fourni par l'ordre historique et naturel des éléments et de leurs combinaisons, et d'introduire dans ce cadre les lois générales de la chimie. Le problème à résoudre était d'ordre artistique; je ne pouvais introduire les lois générales simplement au hasard de l'occasion, il fallait les présenter suivant un ordre systématique qui permit de les comprendre et d'en apercevoir les rapports réciproques. Aussi ne puis-je considérer la solution que j'ai adoptée comme la seule solution possible de ce problème; je conçois même beaucoup d'autres moyens d'arriver au même résultat. Mais il m'a semblé qu'il valait la peine de montrer par un exemple que cette méthode d'exposition est applicable.

Un manuel dont le plan comporte de telles innovations s'adresse naturellement à deux catégories de lecteurs, celle des maîtres et celle des élèves. Il a par suite un double devoir à remplir, ce qui crée à l'auteur des difficultés toutes particulières. Dans les cas douteux, j'ai toujours fait passer en première ligne l'intérêt de l'étudiant. Aussi en suis-je arrivé à

exposer les choses d'une façon plus explicite qu'il n'eût été nécessaire, si j'avais écrit exclusivement pour le maître. Ce dernier aura donc à lire beaucoup de choses qui lui paraîtront aller de soi; mais il en résultera du moins pour lui cet avantage qu'il trouvera ici déjà formée la matière de ses leçons; il lui suffira d'introduire les modifications conformes à ses idées personnelles, au lieu d'avoir à transformer le tout à l'usage de ses auditeurs.

A l'égard de l'élève, je me suis considéré comme obligé à suivre avec rigueur un plan vraiment systématique, de telle manière que pour comprendre chaque chose il n'ait besoin de connaître que ce qui précède, et non ce qui n'a pas encore été exposé. Je me suis fait partout une loi de ne jamais introduire de considérations générales sans avoir sous la main des exemples sensibles auxquels je pusse les appliquer. Je n'ai pas craint de revenir à plusieurs reprises sur une même question, quand il aurait fallu de trop longs développements pour la traiter complètement à l'endroit où elle se présentait pour la première fois. Cette manière de procéder fait perdre à l'ordre systématique un peu de sa rigueur, mais le débutant se familiarise mieux avec le sujet, et j'espère que l'avantage fera plus que compenser l'inconvénient.

Pour édifier l'enseignement rationnel de la chimie, j'ai trouvé commode de me servir d'un procédé qui, comme je l'ai su depuis, a été constamment employé par un professeur de tout premier ordre, le plus grand des chimistes récemment décédés, Robert Bunsen. Ce procédé consiste à donner, après avoir posé les notions chimiques fondamentales, mais avant de passer à la description méthodique des substances et de leurs transformations, une courte revue d'ensemble des faits chimiques que l'expérience quotidienne rend familiers à tout le monde. Il convient de placer cet exposé d'ensemble à l'endroit où l'on introduit la notion des éléments chimiques; on donne ainsi dès l'abord à cette notion un contenu sensible, et, en

outre, on se prépare l'avantage de pouvoir renvoyer à cet exposé toutes les fois qu'on sera obligé, ce qui arrive si souvent, de citer des substances qui seront plus tard seulement étudiées d'une façon systématique.

J'ai développé avec un soin tout particulier la notion des *ions*. On ne réfléchit peut-être pas assez qu'il est possible et même nécessaire de l'introduire comme une notion purement *chimique* et non comme une notion électrique. Bien qu'elle dérive historiquement de considérations électriques, son importance en chimie tient avant tout à ce qu'elle exprime le fait *chimique* que les *parties constitutives des sels ont des réactions indépendantes*. C'est donc à ce point de vue que je l'ai exposée. Les faits de l'électrolyse et la loi de Faraday me servent seulement à élargir et à approfondir la notion déjà définie chimiquement. C'est ainsi qu'il faut procéder, je crois, pour introduire les idées relatives aux ions à un degré très élémentaire de l'enseignement chimique, sans exiger de l'étudiant des connaissances préalables trop étendues.

A ce propos, je ne puis me défendre de dire combien je suis convaincu qu'il y a lieu d'exiger des étudiants en chimie beaucoup plus d'efforts de réflexion personnelle, qu'on ne l'a fait jusqu'à présent. A mesure que la chimie passe de l'état de science descriptive à celui de science rationnelle, elle demande à ceux qui l'étudient plus de force de pensée et d'abstraction. A cet égard, elle se rapproche de plus en plus de la physique. Comme ce sont, en général, les mêmes étudiants qui étudient à la fois la physique et la chimie, on peut demander à l'étudiant en chimie la même activité intellectuelle qu'on lui suppose en physique. Je ne puis dissimuler que j'ai toujours vu avec une vive contrariété les livres élémentaires de chimie volontairement adaptés à un niveau intellectuel plus bas que les ouvrages physiques ou mathématiques destinés à la même période d'études. Si les jeunes physiciens sont portés à considérer la chimie comme une science de rang inférieur, c'est en grande partie à cette circonstance que cela tient.

La chimie actuelle, si elle exige de l'étudiant de plus grands efforts de raisonnement, l'aide, d'autre part, beaucoup à retenir les connaissances qu'il a à s'assimiler. En avançant de plus en plus dans l'interprétation scientifique des faits chimiques particuliers, elle permet de les fixer et de les appliquer bien plus aisément ; en même temps elle procure infiniment plus de satisfaction intellectuelle que l'ancienne chimie, essentiellement descriptive. En me fondant sur l'expérience de nombreuses années d'enseignement dans les laboratoires, je crois pouvoir affirmer qu'aux élèves portés tant soit peu à la réflexion personnelle, la chimie, exposée au point de vue moderne, apparaît à la fois plus facile et plus vivante.

Je voudrais encore faire remarquer que le présent manuel se propose d'être un manuel de chimie *pure*. Il ne touche aux sciences et aux arts voisins qu'à propos de questions d'ordre purement chimique. Cette remarque s'applique en premier lieu à la technologie chimique, et ensuite à la médecine, l'agronomie, l'économie politique, etc. Le besoin d'agrémenter d'additions étrangères les sujets proprement chimiques, comme s'ils étaient « trop arides » en eux-mêmes, ne m'est pas venu, et je ne puis le trouver raisonnable. Le sujet n'est aride que si on le restreint à une énumération de propriétés et à un recueil de procédés de préparation. Dès lors qu'on le traite d'une façon vraiment scientifique, à chaque composé chimique particulier se rattache une multitude de considérations générales et, par suite, intéressantes, et l'on est plutôt embarrassé par surabondance que par pénurie. A mesure qu'une étude devient plus scientifique, la nécessité de la restreindre à son propre domaine se fait sentir de plus en plus.

Cela ne signifie nullement que le futur chimiste ne doive pas acquérir des connaissances solides dans les ordres d'étude limitrophes de la chimie pure ; tout au contraire. Mais ces connaissances seront plus solides si elles résultent d'un travail spécial, entrepris précisément pour les acquérir. Les allusions néces-

sairement réservées et incomplètes auxquelles doit se borner un manuel chimique font, au contraire, courir à l'étudiant le danger de croire connaître les choses qu'il a entendu mentionner en passant, et de se considérer comme dispensé d'une étude plus approfondie.

Il y aurait encore beaucoup à dire pour expliquer et justifier toutes les différences que présente ce livre par rapport aux autres ouvrages du même genre. Mais il faut laisser au lecteur compétent le soin de découvrir ces innovations et de les apprécier. Dans l'intérêt de l'étudiant, j'ai toujours évité d'expliquer des idées personnelles en combattant les idées opposées. Il est possible et vraisemblable que les explications que j'ai données comme les plus satisfaisantes contiennent des erreurs, je suis tout prêt à l'admettre, mais je crois avoir le droit d'assurer que ces idées sont le fruit d'une réflexion sérieuse. J'ai, par exemple, refait les trois premiers chapitres quatre fois, et même cinq fois pour certaines parties, avant qu'ils aient reçu leur forme actuelle. Je prie donc le lecteur de vouloir bien supposer, dans les cas embarrassants, que je n'ai pas adopté, sans des raisons précises, les idées qu'il trouvera singulières. Cela ne m'empêche pas d'être tout disposé à reconnaître, si l'occasion s'en présente, la valeur de tout argument en faveur des idées opposées aux miennes.

Ce livre marque en un certain sens le terme d'une longue série d'efforts poursuivis avec passion dans le but d'introduire et de propager partout les nouveaux principes dont Willard Gibbs, Van t'Hoff et Arrhénius ont doté la chimie. Puisse-t-il rendre le service que j'en espère, amener des recrues à la troupe victorieuse de notre belle science, et contribuer à leur instruction.

Je ne puis terminer ces préliminaires sans mentionner avec reconnaissance le concours distingué que m'ont prêté MM. Böttger, Bodenstein, Brauer, Luther et Wagner, en reli-

sant mes épreuves et en me donnant leurs bons conseils sur mainte question de forme et de fond. J'ai à remercier particulièrement M. Brauer, qui m'a fourni plus de cent dessins faits spécialement pour cet ouvrage. On reconnaîtra sans peine que ce ne sont pas des schémas, et qu'ils ont été exécutés d'après des appareils réellement montés. Aussi tiennent-ils une place importante dans tous les passages du livre qui se rapportent à l'organisation des expériences.

W. OSTWALD.

Leipzig, le 31 juillet 1900.

P.-S. — La présente traduction française a été primitivement rédigée d'après la première édition du texte original; mais on a pu y mettre à profit la plus grande partie des corrections introduites dans la seconde édition allemande. L'auteur a relu les épreuves de cette traduction, et a pu se convaincre que sa pensée y est rendue avec une grande précision et une justesse remarquable.

L'ouvrage a déjà été traduit en anglais, en russe et en japonais.

W. OSTWALD.

Février 1904.

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE.

CHAPITRE I.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

Phénomènes chimiques. — Les objets et les événements dont se compose le monde extérieur connu à l'homme constituent la matière des sciences de la nature. Il n'existe au fond qu'une seule science de la nature; elle s'étend à l'ensemble du domaine ainsi défini. Mais le besoin d'embrasser plus facilement la totalité du savoir a conduit de bonne heure à créer des divisions secondaires, comprenant des phénomènes en rapport plus étroit les uns avec les autres, en d'autres termes, plus particulièrement semblables. La chimie est une de ces subdivisions.

Il est impossible de définir ici d'une manière précise le contenu de la chimie, et de marquer ses limites par rapport à des domaines voisins et différents: cela suppose des connaissances que le présent ouvrage a pour but d'exposer. Cependant, ce sera rendre service au débutant que de lui fournir un criterium qui lui permette de reconnaître la plupart des phénomènes chimiques, et lui indique en même temps dans quel sens il doit surtout diriger son attention.

Nous apercevons dans le monde extérieur des portions d'espace limitées qui se distinguent du milieu environnant, et nous appelons ces objets distincts des *corps*. Si nous fixons nos yeux sur un corps déterminé, nous constatons souvent qu'il éprouve un changement quelconque, que ses rapports avec nos organes et avec le milieu ambiant se modifient. Ces modifications peuvent être divisées en deux

O.

r

grands groupes, distincts en gros, sinon en toute rigueur. *Ou bien elles se rapportent seulement à un seul ou à un petit nombre des caractères et des propriétés du corps considéré; ou bien elles sont radicales, de telle sorte que le corps considéré s'évanouit et qu'à sa place apparaissent d'autres corps doués de propriétés différentes.*

Les phénomènes du premier genre appartiennent à la *physique*; ceux du second genre à la *chimie*.

Prenons comme exemple un corps déterminé, soit un morceau de soufre. Si nous le poussons, il change de place, il se meut et roule sur la table. Mais cela ne modifie aucune de ses autres propriétés : il conserve sa couleur jaune, sa forme, son poids, etc. Le mouvement est donc un phénomène *physique*.

Nous pouvons placer ce morceau de soufre dans l'eau chaude; il acquiert ainsi la propriété de provoquer sur la peau la sensation de chaleur; nous ne constatons aucun autre changement. Si nous frottons le soufre avec un morceau de drap, il acquiert la propriété d'attirer des objets légers, par exemple les petits bouts de papier : il est électrisé. Dans ce cas également on ne perçoit aucune autre modification de ses propriétés. On placera donc ces phénomènes, eux aussi, dans le domaine de la physique.

Mettons un morceau de soufre en contact avec un corps enflammé. Il s'allume et commence à brûler avec une flamme bleue. L'odeur bien connue du soufre qui brûle se fait sentir, et, au bout d'un certain temps, le soufre a disparu : il est consumé. Ce processus ne modifie pas seulement certaines propriétés spéciales du soufre : le soufre disparaît tout à fait, nous ne le voyons plus du tout. Il a donné naissance à quelque autre corps; c'est ce que nous concluons de l'odeur qui vient de se manifester, et qui n'existait pas auparavant. Cette fois le soufre a été le siège d'un phénomène *chimique*.

De semblables processus chimiques se présentent de toutes parts autour de nous. Ainsi, la combustion du pétrole et de la stéarine dans les lampes et les bougies, celle de la houille dans les poêles, la transformation des aliments dans les organismes des animaux, les phénomènes de la germination et de la croissance des plantes, la rouille du fer, la fermentation du lait, la putréfaction des cadavres et des plantes mortes, et d'innombrables phénomènes du même genre sont d'ordre chimique; on le reconnaît à cette circonstance commune que des corps présents disparaissent et qu'il apparaît des corps nouveaux, doués de propriétés nouvelles. La science chimique a pour objet d'établir les lois de tous ces phénomènes.

L'expérience. — Pour décrire les phénomènes simples dont nous venons de nous occuper, nous avons mis en œuvre des notions et des modes de pensée qui nous servent dans la vie de chaque jour et qui sont pour nous d'un emploi courant. Mais, au point de vue scientifique, on ne peut se contenter des idées plus ou moins indéterminées et arbitraires qui dans la vie quotidienne s'associent à ces mots. Il y a lieu d'examiner le contenu de ces notions et d'en fixer le sens avec précision.

Ce qui, pour l'individu, est donné d'une manière immédiate, ce sont les états de son esprit, états sans cesse changeants. Nous apprenons vite à distinguer les événements en intérieurs et extérieurs; les uns dépendent de notre volonté, les autres n'en dépendent pas, du moins d'une manière immédiate. En raison de cette indépendance, nous admettons que les états de conscience de ce genre sont produits par des causes distinctes de notre personne, et nous appelons *monde extérieur* l'ensemble de ces causes.

Toutes nos représentations forment une série d'états et d'événements variés et distincts les uns des autres. Jamais un événement ne se produit deux fois d'une façon absolument identique.

Nous serions donc dans la vie comme un voyageur dans les ténèbres d'une contrée inconnue et sans chemins, si nous ne nous apercevions qu'un grand nombre d'événements, sans se répéter absolument, se reproduisent semblables à eux-mêmes dans une large mesure. Quand nous avons perçu un certain nombre de ces événements analogues entre eux, et qu'il s'en reproduit un, nous sommes capables de prévoir la suite de son cours avec quelque vraisemblance. Et si cet événement a une influence quelconque sur notre état personnel, nous pouvons prendre des mesures pour qu'il nous amène le plus de profit ou le moins de dommage possible.

La connaissance de ces événements qui se répètent en grande partie est ce qu'on appelle l'*expérience*. L'expérience consiste, d'une part, en ce que nous savons dans quelles conditions des phénomènes déterminés se produisent; d'autre part, en ce que nous connaissons le *cours* des phénomènes, l'ordre de leurs parties successives.

Notions et lois naturelles. — L'acte de réunir de telles analogies et de les distinguer les unes des autres constitue le commencement non seulement de la science, mais même de la vie en général. L'animal qui cherche dans la forêt un refuge contre la pluie, ou contre l'adversaire qui le poursuit, agit de la sorte parce qu'en des cas analogues il s'est sauvé par des procédés analogues. De toutes ces rela-

tions, les plus générales ont trouvé leur expression dans le langage. Tout nom commun, chien ou pierre par exemple, exprime une longue série d'expériences concordantes, qui présentent des ressemblances déterminées et constantes. Aussi le mot *soufre* ne désigne pas une impression bien déterminée que j'aurais éprouvée à un moment précis et une seule fois, il exprime un ensemble d'impressions renouvelées dans lesquelles se sont fait chaque fois remarquer divers caractères constituant un groupe. L'ensemble des caractères concordants, avec exclusion des éléments non concordants, est ce qu'exprime le nom commun.

Ainsi, le mot *soufre* me fait penser à une matière jaune, solide, qu'on peut enflammer, qui devient fluide à température peu élevée, qui s'enfonce dans l'eau sans s'y dissoudre et s'électrise par frottement. Il ne me fait pas penser à une forme ni à une grandeur déterminées; au contraire, je désigne de ce nom, quelle qu'en soit la grandeur, tout objet dans lequel je reconnais les propriétés en question. Pour former le mot *soufre*, on n'a pas pris en considération la totalité des propriétés d'un corps particulier présent aux sens ou à la mémoire. Il n'a pas été tenu compte de la grandeur, de la forme et de la provenance des corps particuliers auxquels je donne le nom de *soufre*, mais seulement des propriétés qui se retrouvent les mêmes dans tous ces corps, indépendamment de leurs particularités.

Laisser de côté les caractères spéciaux des phénomènes qui, à d'autres égards, sont semblables, c'est faire une abstraction; et le résultat de l'abstraction, qui dans les cas simples se condense en un mot, est ce qu'on appelle *un concept*.

Un seul et même phénomène peut évidemment être rangé sous des concepts très différents selon les analogies que l'on considère. L'extension d'un concept, autrement dit le nombre des phénomènes particuliers qu'on lui peut subsumer, est d'autant plus grand que le nombre des analogies qu'il exprime est plus petit. A l'un des extrêmes se trouvent les noms propres qui désignent des individus, c'est-à-dire des êtres qui ont pour caractère de n'exister qu'une fois. Ici l'on est en présence de la plus grande diversité, et la généralisation porte seulement sur ce que l'objet, pendant un certain temps, celui de son existence, conserve essentiellement les mêmes propriétés.

A l'autre extrême se trouvent les notions générales comme *chose* ou *objet*, qui n'expriment pas d'autre caractère que la propriété de se distinguer des autres choses.

Constituer des notions adéquates est le but principal des sciences. Une notion adéquate est une notion qui embrasse un nombre de phé-

nomènes particuliers aussi grand que possible, en donnant sur chacun d'eux le plus de renseignements précis possible. Le contenu des notions a pour expression *les lois naturelles*.

L'espace et le temps. — Une des premières connaissances que nous acquérons est celle de l'alternance du jour et de la nuit. Cette alternance de la clarté et de l'obscurité, qui se reproduit régulièrement dans le milieu où nous vivons, a amené l'homme à une notion fondamentale, celle du *temps*. Étant absolument indépendante de notre volonté, elle nous sert de mesure *objective* pour les phénomènes, et nous rapportons les événements aux signes et aux points de repère que nous fournit la succession alternée des jours et des nuits.

Cette mesure se trouvant trop grande pour beaucoup de phénomènes, on l'a divisée en parties plus petites. Le $\frac{1}{24}$ de la période diurne sert d'unité sous le nom d'*heure*, pour les besoins de la vie pratique. Pour les besoins scientifiques on emploie comme unité, sous le nom de *seconde*, le $\frac{1}{3600}$ de l'heure, autrement dit le $\frac{1}{86400}$ de la période diurne totale.

D'autre part, l'expérience nous montre qu'une multiplicité innombrable de choses diverses peut exister à la fois *dans le même temps*. Cette pluralité a donné lieu au concept d'*espace*. On entend par *espace* le milieu commun et homogène qui sert à ranger et à voir d'un seul coup les choses simultanément données.

La multiplicité qu'on appelle *espace* est triple et présente les trois dimensions : longueur, largeur et hauteur ; les mesures spatiales ont lieu suivant une dimension (lignes ou longueurs), ou suivant deux (surfaces), ou enfin suivant trois (volumes).

On emploie comme unité de longueur la longueur d'une règle de platine qui est conservée à Paris. Elle mesure à peu près le $\frac{1}{40000000}$ du méridien terrestre, et primitivement elle était censée le mesurer exactement. Mais, comme on est en état de comparer deux étalons de cette longueur avec bien plus de précision que n'en comporte l'évaluation du rapport de l'un d'entre eux au méridien terrestre, on a, avec raison, abandonné ce point de vue, établi un grand nombre d'étalons semblables, et comparé soigneusement ces étalons avec l'étalon primitif.

On conserve ces étalons en différents lieux de la terre, de sorte que si par quelque hasard l'un d'entre eux était anéanti, l'unité ne serait pas perdue pour cela.

Cette unité s'appelle *mètre* ; elle vaut un peu plus que la moitié

de la hauteur d'un homme adulte de taille moyenne. Pour l'usage scientifique on divise le mètre en centièmes, qui sont dénommés *centimètres* et s'écrivent en abrégé *cm*. Les subdivisions en décimètres (10 pour 1 mètre) et millimètres (1000 pour 1 mètre) ne sont pas en usage dans la science. Quand les grandeurs à exprimer sont beaucoup plus grandes ou plus petites que le centimètre, on les écrit sous la forme $m \times 10^{n\text{cm}}$. Les exposants le plus souvent utilisés sont $+5$ et -4 . La longueur de $100\,000\text{cm}$, autrement dit 10^5cm , est ce qu'on appelle *un kilomètre*. La longueur de 10^{-4}cm s'appelle *un micron*; elle vaut un millième de millimètre et elle est à la limite des longueurs qu'on peut distinguer au microscope. On la désigne encore par le caractère grec μ .

Les unités de surface et de volume se déduisent de l'unité de longueur : on prend pour unité de surface un carré de 1cm de côté, pour unité de volume un cube de 1cm d'arête. La première s'appelle *centimètre carré* (en abrégé cm^2), la seconde s'appelle *centimètre cube* (en abrégé cm^3). Dans les usages purement scientifiques on se tient strictement à ces unités; pour les besoins de la vie quotidienne, et même dans les recherches scientifiques, on se sert souvent du litre (en abrégé *l*) comme unité de volume; le litre contient 1000cm^3 et est égal à un cube de 10cm d'arête (¹).

Corps et matières. — On reconnaît facilement que dans le monde extérieur certains objets ont une délimitation, une forme déterminée : ils se distinguent par leurs propriétés du milieu environnant. Nous appelons ces objets des *corps*; chaque corps est caractérisé par les propriétés grâce auxquelles on peut le distinguer de son milieu.

Représentons-nous un grand nombre de corps différents placés les uns à côté des autres, prêts à être comparés; nous pouvons étudier leurs rapports à différents points de vue. On peut les considérer suivant leur grandeur et leur forme, et les classer d'après ces propriétés spéciales. Mais on peut aussi faire abstraction de ces propriétés et prendre en considération les autres caractères.

Quand on fait abstraction de la grandeur et de la forme, et qu'on

(¹) La déduction des unités de surface et de volume à l'aide du carré et du cube n'est nullement un procédé unique ou nécessaire. On pourrait, par exemple, prendre pour unités le triangle et le tétraèdre d'un centimètre de côté, ou le cercle et la sphère d'un centimètre de rayon ou de diamètre. Mais le choix du carré et du cube est le plus pratique, parce que ce sont ces mesures qui permettent le plus aisément d'évaluer la valeur des surfaces et volumes à l'aide de grandeurs linéaires déjà connues.

range les corps en mettant dans la même catégorie ceux qui se ressemblent par leurs autres propriétés, on appelle les corps du nom de *matières*. La lime, le couteau, le foret et les divers autres objets d'un établi sont autant de corps distincts. Mais si on laisse de côté leur forme, et qu'on les considère au point de vue de leurs propriétés indépendantes de la forme, on les trouvera semblables, car ils sont tous faits du même produit dur, lourd et résistant que l'on appelle *acier*. L'acier est la *matière* dont sont faits les corps en question.

De même, tout le monde donnera le nom de *soufre* à ces fragments jaunes, friables, brûlant avec une flamme bleu pâle, dont nous avons parlé, qu'ils soient grands ou petits, de forme régulière ou irrégulière. Le mot *soufre* est le nom d'une matière.

Le fait que la langue possède un assez grand nombre de noms désignant des matières différentes répond à une expérience générale, à une loi de la nature. Comme les animaux et les plantes, *les divers corps inanimés se classent en espèces déterminées*, dont chacune comprend un très grand nombre d'êtres particuliers, d'individus de propriétés concordantes. Pour les animaux et les plantes, le nombre des espèces est, comme on le sait, très grand, mais incomparablement plus petit que celui des individus. De même, le nombre des matières à propriétés distinctes est très grand, mais plus petit sans comparaison que celui des corps particuliers.

Le même fait d'expérience peut encore être exprimé de la façon suivante : les corps ne présentent pas toutes les combinaisons de propriétés imaginables, mais seulement certaines combinaisons déterminées. Chaque combinaison de propriétés réalisée dans la nature définit une matière déterminée; et ce fait que les corps existants peuvent être ainsi rangés en classes ou espèces, exprime une loi naturelle importante, la *loi fondamentale de la chimie*. Connaître les diverses matières dans leurs propriétés et leurs rapports réciproques, tel est l'objet de la chimie en tant que science.

Les propriétés. — Ce que nous avons appelé *propriétés d'une matière déterminée* peut comprendre des éléments très divers. Puisque le concept de matière ne tient pas compte des différences de quantité et de forme, la quantité et la forme ne peuvent être considérées comme des propriétés de la matière; ce sont des propriétés qui appartiennent à un *corps* déterminé ⁽¹⁾, mais non à une *matière*.

(1) L'emploi malheureusement très répandu d'expressions peu rigoureuses fait que, dans beaucoup de traités et d'ouvrages scientifiques, les deux notions de *corps*

Comme propriétés qui au contraire appartiennent à une matière, il y a la couleur, la densité, l'indice de réfraction, la conductibilité électrique et beaucoup d'autres. Ces propriétés se rencontrent toujours dans une matière déterminée sous un mode et avec une valeur déterminés; nous les appellerons à l'avenir *propriétés* tout court.

À côté d'elles il est encore d'autres particularités que peut présenter un corps donné, fait de la matière considérée; ce sont par exemple la température, la charge électrique, la pression, l'éclairement, etc. Nous appellerons ces particularités non pas propriétés, mais *états* de la matière. Elles se distinguent des propriétés au sens strict en ce qu'elles peuvent être arbitrairement introduites ou modifiées dans le corps donné sans que la matière devienne autre; les *propriétés* au contraire restent présentes tant que la matière subsiste.

Les propriétés optiques d'une matière, savoir sa *couleur* et son *éclat*, c'est-à-dire la façon dont elle renvoie la lumière, sont accessibles à l'observation immédiate. Je vois au premier coup d'œil que mon morceau de soufre est jaune et qu'il renvoie modérément la lumière qui frappe sa surface.

Au contraire, le fait que la densité du soufre est plus grande que celle de l'eau m'apparaît seulement quand je mets le morceau de soufre dans l'eau et que j'observe s'il flotte ou s'il s'enfonce; de ce qu'il s'enfonce, je conclus que le soufre est plus dense. Dans quelle proportion est-il plus dense? C'est ce que j'apprends seulement par une expérience de mesure.

Il en est de même des autres propriétés du soufre: pour les déterminer il faut toujours instituer une expérience. C'est-à-dire qu'il faut placer la matière dans certaines conditions, différentes des conditions habituelles, et déterminer la façon dont elle s'y comporte. J'apprends par exemple que le soufre ne conduit pas l'électricité en touchant avec un morceau de soufre un électroscope chargé, et en constatant que les feuilles d'or ne retombent pas; ou bien je relie une pile avec une sonnette électrique en intercalant un morceau de soufre dans ce circuit, et je constate que la sonnerie ne retentit pas. J'apprends de plus qu'à une température peu élevée le soufre fond

et de *matière* ne se trouvent pas nettement distinguées; on les confond au contraire si bien qu'on emploie souvent le mot *corps* là où l'on voudrait dire *matière*. On trouve très souvent des expressions comme: le soufre est un *corps* jaune et friable, etc., alors qu'il faudrait le mot *matière*. Dans le présent traité la distinction entre les deux notions sera maintenue avec rigueur, et il est à souhaiter que, d'une façon générale, la langue scientifique devienne plus fixe à cet égard.

(c'est-à-dire qu'il passe à l'état liquide), en faisant chauffer dans un tube à essai un morceau de soufre.

Cette dernière expérience, celle de la fusion du soufre, nous sert de transition pour arriver à une autre série de propriétés, qui ont ceci de caractéristique que par elles la constitution même de la matière se modifie, ce qui n'arrivait pas dans les premières expériences.

La faculté qu'a le soufre de s'enflammer, quand il est chauffé au contact de l'air, est une propriété de ce genre. Mélangeons un peu de soufre avec du fer pulvérisé; mettons le mélange dans une éprouvette, c'est-à-dire un petit tube de verre à paroi mince, fermé en bas, et chauffons; brusquement il se reproduit une flamme; après refroidissement, le soufre, ainsi d'ailleurs que le fer, a disparu, et à sa place s'est formée une matière noire, douée de propriétés toutes différentes.

Ces phénomènes, dans lesquels certaines matières disparaissent et d'autres apparaissent, sont ceux que nous avons déjà distingués, sous le nom de *chimiques*, des phénomènes *physiques* au cours desquels les matières subsistent. Nous distinguerons donc les propriétés d'une matière donnée en physiques et chimiques. Les premières s'observent quand la matière reste invariable; les dernières se manifestent quand des matières se transforment en d'autres matières.

On demande souvent si des phénomènes comme la fusion par échauffement, ou la dissolution dans un liquide approprié, doivent être considérés comme chimiques ou comme physiques. Rien d'essentiel ne dépend de la solution qu'on donne à ce problème; manifestement, il n'a d'importance qu'au point de vue de la classification théorique, toujours plus ou moins arbitraire. Aussi est-il inutile de discuter à ce sujet. Si nous nous tenons à la définition donnée plus haut, nous reconnaitrons que le soufre, avec ses propriétés, disparaît en effet quand, par la chaleur ou l'action d'un dissolvant, nous le faisons passer à l'état fluide, et que, par conséquent, il subit une transformation chimique.

Comme il est très facile de faire revenir le soufre à son état solide avec toutes les propriétés correspondantes (soit par refroidissement, soit par évaporation du dissolvant), beaucoup de savants ont considéré ces modifications comme physiques. Mais, d'une manière générale, quand une matière a été chimiquement transformée, il est également possible de la faire revenir de son état nouveau à l'état primitif, par des méthodes qui, à vrai dire, sont souvent compliquées. Il vaudra donc mieux en somme ranger les modifications en question parmi les phénomènes chimiques.

Matières homogènes et mélanges. — Dans la vie courante on se sert, pour caractériser une matière, de ses propriétés immédiatement sensibles, qui ne permettent d'apprécier que les différences grossières.

Au contraire, la chimie a le devoir de déterminer avec la plus grande précision possible toutes les propriétés qui peuvent servir à caractériser une *matière*; mais une telle détermination n'est possible que si chaque partie de la matière présente exactement les mêmes propriétés que n'importe quelle autre partie. Si nous considérons par exemple un morceau de granit, nous nous apercevons aisément que cette roche se compose de parties douées de propriétés dissemblables. A côté de grains blancs et très durs il s'en trouve d'autres moins durs et de couleur rougeâtre; entre les deux il y a de plus des feuilletés brillants et de couleur plutôt blanche. En déterminant les propriétés d'un corps de ce genre, on obtiendrait des résultats différents selon le fragment que l'on soumettrait aux recherches.

Nous ne considérerons donc pas le granit comme une matière au sens chimique de ce terme; c'est au contraire un *mélange de diverses matières*. Un caractère indispensable de toute matière au sens chimique du mot sera qu'elle présente les mêmes propriétés dans toutes ses parties séparables. De telles matières à parties semblables portent le nom d'*homogènes*, et la chimie est par conséquent la *science des matières homogènes*. Si simple que paraisse cette notion, il a fallu une longue période, qui compte des centaines d'années, pour qu'elle pût se constituer et qu'elle prît une clarté suffisante; et l'on peut dire que l'histoire ancienne de la chimie en tant que science, est l'histoire des efforts accomplis pour dégager et établir cette idée. L'obstacle essentiel au progrès était qu'on ne distinguait pas suffisamment les mélanges des matières homogènes, et que, par suite, on passait à côté des lois qui s'appliquent à ces matières, mais non aux mélanges.

Degré de rigueur de la loi des propriétés. — Le fait que le soufre est plus dense que l'eau et le fait qu'il fond si on le chauffe modérément deviennent bien plus précis quand on peut dire de combien la densité du soufre est plus grande que celle de l'eau, et à quelle température a lieu la fusion du soufre.

D'une manière analogue beaucoup d'autres propriétés des matières homogènes, notamment des propriétés physiques, peuvent être exprimées par des mesures. Il y a lieu de se demander quels rapports on

trouve entre des échantillons distincts d'une même matière en soumettant leurs propriétés à la mesure.

On pourrait penser qu'il existe entre eux une simple analogie, comme cela a lieu pour les espèces animales ou végétales. Les différents représentants d'une espèce, par exemple de celle de la souris, sont analogues en grandeur, en pelage, en couleur, en forme, etc., mais ils ne sont pas parfaitement concordants; au contraire, ils se distinguent les uns des autres, quant à leurs propriétés, entre de certaines limites. On pourrait supposer que de même les propriétés de divers échantillons d'une certaine matière présentent des valeurs voisines, mais que ces valeurs ne sont pas absolument déterminées, qu'elles oscillent entre de certaines limites.

Les innombrables recherches entreprises à ce sujet ont montré que la formule qui exprime les propriétés d'une matière est valable non d'une façon approchée, mais en toute rigueur; et qu'ainsi *les propriétés mesurables de divers échantillons de la même matière concordent d'une manière non pas approximative, mais exacte.*

Il faut faire remarquer tout de suite qu'on ne peut attribuer à cette loi une valeur *absolue*. L'absolu ne peut être objet d'expérience, et, d'une manière générale, il n'est pas légitime d'employer le mot *absolu* au sujet d'aucune relation expérimentale. Le vrai sens de la formule est que les expériences exécutées jusqu'à présent n'ont pas manifesté d'écarts qui soient en dehors des limites des fautes d'observation possibles. Car une mesure quelconque n'est pas précise au delà d'une certaine limite, et toutes les conclusions qu'on peut tirer des mesures ne sont valables que jusqu'à cette limite. Ainsi l'on ne peut mesurer la densité du soufre qu'avec une précision limitée, et quand on l'a trouvée égale pour différents morceaux de soufre, l'égalité n'est certaine que jusqu'à cette limite. Le sens de cette formule : *les propriétés de tout échantillon d'une même matière sont identiques*, est seulement que, jusqu'aux limites d'erreur atteintes, il n'a pas été constaté de divergences de propriétés.

Il convient d'exprimer le degré de précision avec lequel est connue une quantité en fractions de cette quantité, et non en nombres absolus. Si dans la mesure d'une ligne l'erreur possible est de $0^{\text{cm}}, 1$, cela représente une précision grande ou faible, selon que la ligne est longue ou courte. Si l'on mesure une longueur de 20^{m} à $0^{\text{cm}}, 1$ près, la mesure est très précise, car l'erreur s'élève à $\frac{1}{20000}$, au plus, de la valeur totale. Au contraire, si avec la même limite d'erreur on mesure une ligne de 3^{cm} , la mesure est peu précise, car l'erreur peut s'élever au $\frac{1}{30}$ de la valeur mesurée.

Matières pures et solutions. — On pourrait faire à la loi qui vient d'être énoncée l'objection suivante : la matière qu'on désigne sous le nom d'*eau*, par exemple, a bien d'ordinaire, en gros et au total, les mêmes propriétés; cependant ses différentes espèces : eau de source, de pluie, de rivière, de mer, présentent des différences de propriétés manifestes. En réalité, ces différences ne doivent pas être attribuées à l'eau elle-même, mais à d'autres matières qui se sont ajoutées à l'eau et proviennent du milieu où elle se trouve. Un procédé simple permet de séparer l'eau de ces éléments additionnels. Si en chauffant ces différentes espèces d'eau, on les transforme en vapeur et que par refroidissement on ramène cette vapeur à l'état d'eau liquide, on obtient dans tous les cas de l'eau *pure* à propriétés pleinement concordantes. Quant aux « impuretés », elles demeurent dans les récipients d'où l'on a fait évaporer l'eau.

Toutes les autres matières dont s'occupe la chimie se comportent d'une façon analogue. Par un traitement convenable, qui varie selon la nature de la matière, on arrive à les débarrasser des éléments étrangers, et alors elles présentent, quelle que soit leur provenance, des propriétés parfaitement semblables.

Entre le cas cité plus haut des mélanges mécaniques, comme le granit, et celui de l'eau impure, il existe une différence importante. En ce qui concerne le granit, les éléments du mélange peuvent être distingués à l'œil nu; dans d'autres mélanges qui paraissent homogènes à l'œil non muni d'instruments, on distingue au microscope les parties constituantes. Au contraire, dans l'eau impure, telle que par exemple l'eau de mer quand elle est propre, il est impossible d'apercevoir l'impureté; le microscope le plus fort ne nous fait voir ici que de l'eau transparente, et il n'est pas de moyen qui nous permette d'apercevoir des parties distinctes. L'eau de mer est donc une matière homogène; ce n'est cependant pas une matière *une* au sens chimique du mot. Car, par le procédé simple cité plus haut de l'évaporation, on divise l'eau de mer en eau pure et en sel. Cette eau a exactement les mêmes propriétés que n'importe quelle autre eau pure.

Aux matières qui paraissent homogènes, mais qui ne sont pas *unes* ou *pures* au sens que nous venons d'expliquer, on donne le nom de *solutions*. Elles se distinguent des matières pures avant tout en ce que leurs propriétés, tout en restant très analogues d'un cas à un autre, présentent cependant des différences mesurables. Ces différences peuvent prendre toutes les valeurs possibles entre certaines limites, et par là les solutions peuvent être distinguées des matières *unes*. On

peut préparer les solutions en mélangeant aux matières pures d'autres matières dans des proportions arbitraires (entre certaines limites), et leurs propriétés changent d'une façon continue avec les proportions du mélange.

D'autres différences apparaîtront quand nous expliquerons les lois auxquelles sont soumises les matières unes, ou matières au sens chimique du mot.

Combien faut-il de propriétés pour caractériser une matière ? — Comme le nombre des propriétés distinctes appartenant à une matière donnée est très grand, et comme, d'autre part, deux choses ne sont de même matière qu'à la condition de concorder complètement dans toutes leurs propriétés, il semblerait impossible d'établir si deux corps sont de la même matière. Cependant d'habitude les chimistes reconnaissent les matières d'un façon sûre par l'épreuve d'un petit nombre de propriétés.

La loi fondamentale de la chimie, qui a été énoncée plus haut (p. 7), permet de résoudre cette difficulté. Dans son application à la question présente cette loi peut s'énoncer ainsi : *Quand deux matières sont parfaitement concordantes dans quelques-unes de leurs propriétés, elles concordent aussi par rapport à toutes les autres.*

Cette loi, comme toutes les lois de la nature, ne fait que résumer des faits d'observation. Elle n'ordonne pas que les choses se passent d'une certaine façon, elle expose seulement comment les choses se passent. Aussi le terme de *loi*, emprunté à la langue juridique, n'exprime-t-il pas d'une manière tout à fait juste les relations régulières qu'on observe dans les phénomènes naturels; et pour l'employer sans inconvénient, il faut s'être rendu compte une fois pour toutes de la différence que nous venons de signaler entre une loi naturelle et une loi juridique.

L'induction. — L'ensemble des cas particuliers qui rentrent dans une loi naturelle se divise évidemment en deux parties : une petite, celle des cas vérifiés, et une très grande, dans laquelle rentrent les cas qui n'ont pas été soumis à la vérification. On ne peut entreprendre, en effet, de vérifier une loi d'une manière générale dans tous les cas auxquels elle s'applique; le travail serait trop grand.

Pratiquement, le besoin d'une semblable vérification totale ne se fait pas sentir : car, du fait que la loi s'est montrée exacte dans tous les cas soumis à l'observation, on peut conclure avec un haut degré de vraisemblance qu'elle se vérifiera également dans tous les cas à

venir. La vraisemblance est d'autant plus grande qu'un plus grand nombre de cas ont été examinés, et que ces cas choisis pour la vérification étaient plus indépendants les uns des autres.

Quand il existe un certain degré de probabilité en faveur de la généralité d'une relation, on considère cette relation comme une loi naturelle. Une semblable loi, établie comme nous venons de le dire, ne peut présenter un caractère de *nécessité*; et il est toujours possible qu'après un grand nombre de cas qui la confirment on en trouve d'autres qui ne se concilient pas avec elle. Nous expliquerons plus tard comment il faut procéder en présence de cas de ce genre. Dès à présent qu'il soit entendu que toutes les lois naturelles sont des conclusions probables tirées de l'expérience.

De telles conclusions sont des inductions, et l'acte par lequel on les établit se nomme *l'induction*. L'ensemble des sciences de la nature est fait d'inductions de ce genre.

On a parfois senti le besoin d'établir les lois naturelles sur un fondement plus indubitable que le raisonnement par analogie sur des faits expérimentaux, qui ne fournit pas de garanties contre la possibilité de cas contraires à la loi. Cependant ce terrain est encore le plus sûr que l'on puisse trouver, car le recours perpétuel à l'expérience protège le savant contre le danger de mettre à la place des faits des êtres d'imagination qui peuvent être en eux-mêmes rigoureusement cohérents, mais qui risquent de différer des choses réelles. Les sciences de la nature ont pour tâche d'établir non les relations *possibles*, mais les relations *réelles*, et elles ne peuvent remplir cette tâche que par un contact immédiat et ininterrompu avec l'expérience.

Caractères distinctifs des matières. — Les différentes sortes de propriétés qu'on peut mesurer ou observer dans une matière sont en très grand nombre et deviennent de plus en plus nombreuses à mesure des progrès de la science. Quoique la chimie doive étudier *toutes* les propriétés qui peuvent être constatées dans une matière *quelconque*, il existe naturellement entre les propriétés des différences d'intérêt et d'importance. En particulier pour introduire l'étudiant dans la science, il est indispensable de limiter l'objet de l'étude.

Nous ne considérerons donc en détail qu'un petit nombre de propriétés, juste autant qu'il en faut pour caractériser d'une manière suffisante les diverses matières, et faire comprendre les rapports qu'elles ont entre elles.

La couleur. — La plus manifeste et la plus facile à observer des propriétés d'une matière est sa *couleur*. Aussi la couleur constitue-t-elle un caractère important, qui figure dans toute description.

La couleur d'un corps résulte de ce que la lumière blanche qui tombe sur lui, et dans laquelle nous l'observons, en partie est absorbée et en partie le traverse. L'absorption a lieu surtout pour des rayons d'une certaine longueur d'onde, autrement dit d'une certaine couleur, et la lumière qui a traversé est par suite appauvrie en rayons de ce genre. La couleur qui se produit quand on retranche de la lumière blanche certaines radiations s'appelle couleur *complémentaire* de ces radiations, et les couleurs se correspondent de la façon suivante :

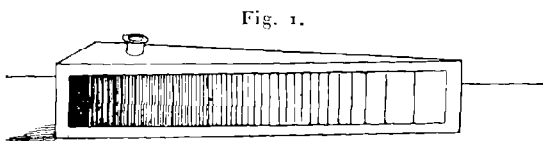
Rouge	Vert,
Orangé	Bleu,
Jaune	Violet.

Quand une de ces six couleurs est absorbée, la couleur complémentaire qui lui fait face dans le tableau ci-dessus apparaît. La relation est réciproque : si une matière absorbe la lumière bleue, elle paraît de couleur orangée; si elle absorbe la lumière orangée, elle paraît bleue.

Les couleurs citées ne représentent que les grandes subdivisions; en réalité, il existe une multitude indéterminée de couleurs deux à deux complémentaires.

La quantité de lumière absorbée croissant avec l'épaisseur de la couche traversée par les rayons lumineux, l'intensité de la couleur qu'une matière présente dépend des conditions suivant lesquelles elle est pénétrée par la lumière. Elle paraît d'autant plus faiblement colorée qu'elle est en couches plus minces.

Il est facile de rendre ce phénomène manifeste, en mettant un fluide coloré dans un récipient de verre en forme de coin (*fig. 1*). Si l'on place ce récipient à la lumière, on constate que l'intensité de la couleur croît avec l'épaisseur de la couche; de plus, dans un grand nombre de cas, la couleur change de caractère avec l'épaisseur.



Une mince couche d'une solution d'alun de chrome paraît verte; une couche épaisse que l'on fait traverser par de la lumière blanche paraît rouge.

L'épaisseur d'une couche de liquide ou de gaz est déterminée par la forme des récipients; dans les *corps solides*, au contraire, l'épais-

seur dépend de la grandeur des fragments de matière. La lumière pénètre dans le corps, puis, après avoir été réfléchi sur une surface plus reculée, sort du corps suivant une direction différente de la direction d'entrée. Si l'on considère un certain nombre de fragments placés les uns par-dessus les autres, leur couleur totale correspondra à peu près à la coloration que prend la lumière en passant à travers une lame dont l'épaisseur est égale au double du diamètre d'un fragment.

De là vient que les matières colorées qui laissent passer la lumière paraissent d'autant plus claires qu'elles sont divisées en plus petits fragments; et il faut tenir compte de ce fait quand on a à définir la couleur d'une matière.

Un cristal de sulfate de cuivre est de couleur bleu sombre; en le pulvérisant dans un mortier on le rend d'autant plus clair que la poudre est plus fine. Les cristaux rouges du bichromate de potassium deviennent jaunes par pulvérisation.

A part la lumière qui vient de l'intérieur des corps, modifiée par une absorption partielle, l'œil perçoit encore la lumière directement réfléchi par les surfaces extérieures. Cette part de la lumière totale est plus ou moins grande selon les matières; elle est faible dans les corps transparents et très considérable chez les métaux. C'est d'elle que dépend l'*éclat*. Elle n'a pas grande importance au point de vue chimique, si ce n'est qu'on s'en sert, comme d'une propriété très frappante, pour caractériser les métaux qui réfléchissent très fortement la lumière.

Les modes de la matière. — Une autre propriété très importante des matières est la façon dont elles occupent l'espace. On divise les corps en *gazeux*, *liquides* et *solides*, et les différences auxquelles ces termes correspondent sont désignées sous le nom d'*états moléculaires*. Cette expression, quoique très répandue, n'est guère appropriée, car elle présente deux défauts. Le premier, qui est le moins important, réside dans sa longueur. Le second, et le plus grave, c'est qu'elle suppose admise une conception de la constitution des corps qui n'est pas un résultat de l'expérience, mais une simple *hypothèse*. Cette hypothèse consiste à croire que les corps sont composés d'éléments très petits, nommés *molécules*, et que du mode d'assemblage ou « agrégation » dépendent les propriétés des différents états : solide, liquide et gazeux.

Que la probabilité en faveur de cette hypothèse soit grande ou petite, il est en tout cas inutile d'introduire dans l'exposé des faits d'expérience un élément aussi incertain. La science peut prendre n'im-

porte quelle position par rapport à cette hypothèse; les propriétés expérimentales des corps solides, liquides et gazeux resteront les mêmes, qu'elle soit vraie ou qu'elle soit fausse.

Pour cette raison, on emploiera dans ce livre une autre dénomination, indépendante de toute supposition. On appellera les trois états les *modes* de la matière. Le mot *mode* désigne donc la même chose que l'expression *état moléculaire* (ou état d'agrégation), et la brièveté relative du terme nouveau constitue un avantage appréciable.

Les trois *modes* se rapportent aux différentes façons dont les corps occupent l'espace. Un corps solide a une *forme* déterminée, et, par suite, il a aussi un *volume* déterminé.

Un corps liquide n'a pas de forme déterminée, mais il a un *volume* déterminé. Il ne remplit le récipient qui le contient que dans la mesure de ce volume. Sous l'action de la pesanteur, la surface des liquides, sauf au voisinage de parois solides, prend approximativement la forme d'un plan horizontal.

Les gaz n'ont ni forme ni volume propre. Ils remplissent intégralement tout récipient qui leur est offert.

Toutes ces relations sont soumises à d'autres lois spéciales qui seront expliquées en leur lieu et place.

Il est ordinairement facile de déterminer, à l'aide des caractères qui viennent d'être exposés, si un corps est solide, liquide ou gazeux. Si un corps, étant posé sur une surface plane, conserve sa forme, c'est un solide; s'il se répand sur cette surface en formant en haut une surface de niveau, c'est un liquide; si, en aucun sens, il ne présente de limite propre, c'est un gaz. Il existe entre ces trois modes des états de transition qui rendent la détermination quelquefois difficile, mais ces états ne se présentent pas d'une manière fréquente, de sorte que, pour le moment, on peut se dispenser de les considérer de plus près.

Un corps ne conserve pas dans toutes les circonstances l'état qu'il présente à un moment donné. En particulier, le mode dépend de la *température*. A ce sujet, il existe une loi générale: c'est que la température s'élevant, un corps solide peut devenir liquide ou gazeux, et un corps liquide peut devenir gazeux, mais que les transformations n'ont jamais lieu en sens inverse. L'abaissement de la température, au contraire, fait que des corps gazeux donnent des liquides ou des solides, et que les liquides donnent des solides.

L'ordre de transformation est invariable dans le sens qui vient d'être indiqué, mais l'état liquide n'est pas un intermédiaire indispensable entre l'état gazeux et l'état solide. Au contraire, il n'est pas rare que des solides, par élévation de température, passent directe-

ment à l'état gazeux, et que des gaz, par refroidissement, deviennent directement solides. Les lois auxquelles sont soumises ces transformations seront expliquées dans la suite.

Résumé. — Nous avons achevé de développer la notion de *matière*. Ce mot désigne les classes dans lesquelles on peut répartir les corps inanimés d'après leurs propriétés. L'expérience nous apprend qu'il est possible de classer les corps, qu'ils soient naturels ou artificiels, de telle façon que tous les corps particuliers appartenant à une classe présentent les mêmes propriétés. Par propriétés, on entend ici seulement celles qui ne peuvent être données et reprises aux corps à volonté, mais qui, au contraire, leur sont constamment attachées et essentielles. L'expérience montre de plus que différents corps appartenant à la même classe, c'est-à-dire formés de la même matière, concordent dans leurs propriétés d'une manière non seulement approchée, mais exacte, si bien que, quand la mesure d'une propriété a été prise sur un échantillon d'une matière, on peut s'attendre à retrouver la même valeur sur tous les autres échantillons de cette matière.

Cette loi naturelle, que les corps peuvent être rangés en classes à propriétés essentielles entièrement identiques, est la loi fondamentale de la chimie.

Pour qu'un corps soit soumis à cette loi, il faut qu'il soit *homogène*, c'est-à-dire qu'il ne soit pas un assemblage mécanique de matières distinctes placées les unes à côté des autres. Dans le cas d'un corps non homogène, la loi est valable non pour le mélange, mais pour les matières particulières dont le mélange est composé.

D'autre part, il y a des corps qui, visiblement, n'obéissent pas à cette loi, quoiqu'on ne puisse les reconnaître pour des réunions mécaniques de matières distinctes. Ces corps peuvent, par des procédés simples, être décomposés en matières manifestement soumises à la loi fondamentale. Ils portent le nom de *solutions*. Les solutions se distinguent des matières pures en ce qu'elles peuvent être composées de deux ou de plusieurs *partiés*, suivant des proportions variables entre de certaines limites, et en ce que leurs propriétés se modifient d'une manière continue avec la composition.

En vertu de la loi fondamentale, les propriétés essentielles de divers échantillons d'une même matière concordent parfaitement et sont distinctes des propriétés des autres matières. Pour déterminer si deux corps sont faits de la même matière, il suffit donc en général d'établir la concordance sur un petit nombre de propriétés.



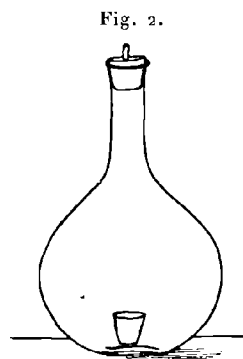
CHAPITRE II.

LES LOIS DE CONSERVATION.

Variations de poids dans les phénomènes chimiques. — Si, parmi les innombrables phénomènes chimiques qui se produisent chaque jour autour de nous, nous en choisissons quelques-uns pour les étudier particulièrement, nous serons tout de suite frappés des variations quantitatives des diverses substances présentes et intéressées dans ces phénomènes. La stéarine des bougies et le pétrole des lampes, par combustion, semblent disparaître absolument; les cendres du bois ou du charbon qui brûlent dans le poêle ne représentent qu'une fraction variant entre le $\frac{1}{10}$ et le $\frac{1}{20}$ du poids primitif. D'autre part, le fabricant d'acide sulfurique, pour chaque kilogramme de soufre qu'il transforme, obtient environ 3^k d'acide. Aux phénomènes chimiques sont donc liées des variations de poids, et il y a lieu de se demander si l'on peut arriver à quelques notions générales au sujet de ces variations.

D'après les exemples fournis à l'instant, il semblerait qu'il puisse se produire au cours des phénomènes chimiques des diminutions de poids ou des augmentations. Mais ces exemples ne peuvent nous servir à trancher la question, car dans les phénomènes cités les substances ont de libres rapports d'échange avec le milieu, en particulier avec l'air, et il est impossible d'établir un bilan exact. Pour être en état de le faire, il faut exécuter des expériences dans un espace fermé.

Expériences. — Dans un grand ballon de verre mince (*fig. 2*) et sur un plateau d'amiante nous avons placé une petite coupe qui contient un peu de phosphore. Le phosphore est une matière qu'on peut faire entrer en combustion en élevant très peu la température. Après avoir fermé le ballon avec un



bouchon, nous le mettons sur la balance et nous établissons l'équilibre. Puis nous chauffons le fond sur lequel le phosphore repose et immédiatement le phosphore s'enflamme. Au bout d'un certain temps il s'éteint, le ballon s'est rempli d'épaisses fumées blanches. Si, après refroidissement, nous remettons le ballon sur la balance, *il ne se manifeste aucun changement de poids*.

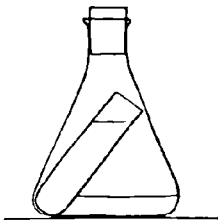
Il est nécessaire de laisser refroidir le ballon avant la pesée. Tant qu'il reste chaud, il échauffe également l'air ambiant qui, en s'élevant, soulève légèrement le récipient. Le récipient paraît alors plus léger qu'il ne l'est.

Dans les expériences de mesure il existe toujours des circonstances accessoires analogues à celle-là, et qui modifient plus ou moins les résultats. Quand on veut obtenir un résultat rigoureux, il faut connaître ces conditions secondaires, éviter leur action si c'est possible, et dans le cas contraire, les faire entrer en ligne de compte dans les conclusions. Ces circonstances accessoires constituent la difficulté essentielle des mesures précises. Ce n'est que par une longue éducation, acquise en multipliant les essais dans les conditions les plus variées, que l'on arrive à dominer ces causes d'erreurs assez complètement pour pouvoir instituer des mesures exactes. L'exécution même de la mesure est peu de chose en comparaison de cette difficulté.

Le fait ci-dessus énoncé, que la combustion dans une enceinte fermée n'amène pas de changement dans le poids total, se vérifie d'une façon universelle. Quelles que soient les matières qui brûlent et les conditions de la combustion, jamais il ne se produit de variation de poids.

Cette loi ne s'applique pas exclusivement aux combustions, elle est valable pour les phénomènes chimiques en général. Pour mettre ceci en lumière on peut instituer les expériences suivantes.

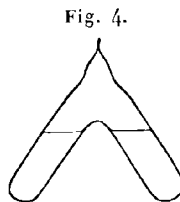
Fig. 3.



Dans un flacon conique à large orifice (un matras d'Erlenmeyer) on place une large éprouvette (fig. 3). On prend deux matières qui, mises en contact, exercent l'une sur l'autre une action chimique, et l'on place l'une dans le flacon, l'autre dans l'éprouvette; elles se trouvent ainsi séparées. On bouche soigneusement le flacon, on en détermine le poids, puis en penchant l'appareil on fait entrer les deux matières en contact. Alors se produit le phénomène chimique, généralement avec élévation de température. Si, après

refroidissement, on porte à nouveau l'appareil sur la balance, on trouve que le poids n'a pas varié (1).

La figure 4 représente une autre forme qu'on peut donner à cette expérience. Elle est plus commode, mais il faut pour la réaliser faire fabriquer spécialement un récipient en verre à deux bras, tandis que les objets nécessaires pour l'expérience sous sa première forme se trouvent dans le commerce.



L'expérience devient encore plus intuitive si l'on installe deux appareils à peu près identiques comme grandeur, comme contenu et comme poids, et qu'on les mette en équilibre sur la balance, au moyen des petites surcharges nécessaires. Après cela, on provoque la réaction dans l'un des appareils.

Ce procédé présente un avantage particulier : la poussée que tous les corps reçoivent de l'air et qui abaisse leur poids de la valeur du volume d'air déplacé, est ici égale des deux côtés. Par suite, les légères variations de la densité de l'air restent sans action sur l'équilibre, les variations de poussée se produisant également des deux côtés de la balance. Dans les mesures précises de ce genre on emploie toujours cet artifice.

Si l'on veut se garantir contre les pertes possibles de matière résultant des fuites, on n'a qu'à chauffer le col du récipient jusqu'à ce que le verre devienne mou, puis à tirer sur les deux côtés de façon à donner à la portion intermédiaire la forme d'un tube étroit, et enfin, à fondre celle-ci. Alors le contenu du récipient est entièrement enfermé dans une enceinte de verre, et il n'y a plus nul danger qu'aucune portion de matière s'échappe. On appelait autrefois ce procédé la *fermeture hermétique*, du nom d'Hermès Trismégiste, chimiste mythologique. De nos jours, on emploie l'expression : *sceller à la lampe*.

Conservation du poids. — L'ensemble des faits que nous venons d'exposer se résume par la *loi de conservation du poids*. Cette loi porte que dans aucun processus chimique le poids total des matières en jeu n'est modifié, que le poids est *conservé*.

(1) On peut employer pour ces expériences, de préférence en solutions concentrées, les matières suivantes, qui produisent des phénomènes chimiques se traduisant par des changements frappants : carbonate de potassium et chlorure de calcium (précipité blanc); azotate d'argent et potasse (précipité brun-noir); trichlorure d'antimoine et sulfure de sodium (précipité rouge-orangé); oxyde de zinc et acide chlorhydrique (solution claire); azotate d'argent et sulfate de fer (dépôt d'argent métallique); acide iodhydrique et iodique (production d'iode); hydrate de chloral et potasse (formation de deux liquides).

Comme, d'autre part, on ne connaît aucun phénomène physique qui produise une variation de poids, la loi de conservation du poids a une valeur générale.

Le poids d'un corps donné est la force avec laquelle il tend à se rapprocher de la terre. Cette force varie avec la latitude des lieux et leur altitude au-dessus du niveau de la mer, mais ces variations ont lieu suivant la même loi pour tous les corps. Par suite, quand deux corps ont le même poids en un lieu quelconque, cette égalité se maintient en n'importe quel autre endroit. Les *rappports* de différents poids quelconques sont donc constants et entièrement indépendants du lieu.

La *masse* d'un corps est une quantité proportionnelle à son poids. Des corps arbitrairement choisis, s'ils ont des poids égaux, ont aussi des masses égales, et, si leurs poids sont inégaux, ils le sont dans le même rapport que leurs masses. Comme les rapports des poids sont indépendants du lieu, dans toutes les circonstances possibles les masses de différents corps quelconques sont dans les mêmes relations que leurs poids.

En rapprochant de cette loi celle de la conservation du poids à travers tous les changements, on trouve que *la masse totale d'un système quelconque n'est modifiée par aucun des phénomènes qui ont lieu à l'intérieur de ce système.*

On désigne souvent l'ensemble de ces deux lois sous le nom de *loi de la conservation de la matière*, en entendant par matière, quelque chose de vague à quoi sont attachées les diverses propriétés des corps. L'indétermination de cette idée de matière introduit dans la loi en question un défaut de précision qui ne lui est pas inhérent et en rend le sens plus obscur qu'il ne l'est en réalité. Aussi, nous en tiendrons-nous à l'énoncé plus rigoureux qui s'applique exclusivement au poids et à la masse.

Quelques notions mécaniques. Le travail. — La définition des notions de masse et de poids est du ressort de la physique, et nous pourrions ici la supposer connue. Nous allons cependant exposer brièvement les points les plus importants dont nous aurons à nous servir dans nos considérations chimiques.

Pour produire le déplacement d'un corps quelconque, il faut dépenser un certain effort, que nous appellerons *travail*. Cette dépense, ce travail dépend de la constitution du corps et du déplacement dont il s'agit. Un exemple très simple nous est fourni par les mouvements qui ont lieu dans le voisinage de la surface terrestre.

Évaluant le travail d'après la tension de mes muscles, j'observe le résultat suivant. Pour soulever un corps donné, il me faut un travail d'autant plus grand que la hauteur à laquelle le corps doit être élevé est plus grande. Pour soulever le corps d'abord d'une certaine hauteur, puis d'une quantité égale, et ainsi de suite, il faut chaque fois le même travail. D'autre part, le travail dépend de la nature du corps; il croît avec son poids.

En conséquence, nous définissons le travail comme une quantité proportionnelle à la hauteur h dont on élève le corps, et à son poids ω . Une quantité proportionnelle à deux autres quantités est proportionnelle à leur produit. En désignant le travail par A , nous écrivons

$$A = \omega h,$$

en faisant égal à 1 le coefficient de proportionnalité.

On a quelquefois demandé si ce produit mesure réellement le travail. Cette question serait légitime si le travail était en même temps défini d'une autre manière. Mais il n'en est pas ainsi, et la première chose à faire est de constituer la notion de travail. Nous sommes libres de donner le nom de *travail* à toute fonction de même genre. Aucune ne peut être déclarée vraie ou fausse; elles présentent seulement des degrés divers de commodité, qui se manifesteront par la simplicité plus ou moins grande des lois qu'elles serviront à formuler. La définition du travail que nous venons d'exposer s'est montrée de beaucoup la plus commode de toutes les définitions possibles.

Quand nous soulevons une pierre, nous lui fournissons du travail, nous introduisons en elle du travail. D'autre part, cette pierre soulevée peut en tombant fournir du travail à d'autres corps. Alors elle perd du travail et, pour la remettre à la place qu'elle occupait, il faut lui en fournir de nouveau. Nous pouvons donc considérer le travail comme une quantité variable attachée à la pierre, et nous ferons entrer en ligne de compte les gains et les pertes de travail par des additions et des soustractions comme n'importe quels autres gains ou pertes. Nous appellerons *positives* les quantités de travail que gagne le corps, et *négatives* celles qu'il perd.

Loi de la conservation du travail. — On décrit en physique diverses machines simples, comme le levier, le plan incliné, le treuil, le moufle, etc., qui ont pour propriété de permettre de transporter le travail d'un endroit à un autre. Quand une de ces machines est mise en action (prenons, pour fixer les idées, un levier chargé de poids),

elle reçoit en un point du travail et fournit du travail en un autre point. L'expérience nous apprend que dans toutes ces machines, de quelque façon qu'elles soient construites, le travail fourni par la machine n'est jamais plus considérable que le travail dépensé sur elle; au contraire, ces deux quantités sont égales.

Si nous donnons le signe + au travail fourni à la machine, le signe — au travail perdu par elle, la somme de ces deux quantités est nulle pour toutes les machines.

On peut encore exprimer cette loi de la façon suivante : une quantité de travail donnée ne peut être ni augmentée ni diminuée au moyen de machines; elle se conserve égale à elle-même. Il y a donc une *loi générale de la conservation du travail*.

La possibilité de formuler une loi aussi simple en se servant de la définition du travail donnée ci-dessus (p. 23) est la principale raison qui conduit à adopter cette définition.

En cherchant à vérifier dans les faits d'expérience la loi de la conservation du travail, nous trouvons un grand nombre de cas qui paraissent en contradiction avec elle. Sans cesse, nous pouvons observer que du travail disparaît sans qu'un autre travail se manifeste à la place.

Le travail dépensé pour remonter une horloge n'existe plus quand le poids est redescendu et il faut, pour la maintenir en marche, lui fournir de nouveau du travail.

Mais nous savons aussi qu'à cet égard les horloges sont très différentes les unes des autres. Une horloge ordinaire a besoin d'être remontée tous les jours; une meilleure horloge avec le même poids et la même longueur de chaîne, et par conséquent avec la même quantité de travail, marchera une semaine, et actuellement il y a dans le commerce des horloges qui marchent plus d'un an sans avoir besoin d'être remontées à nouveau. Ainsi en améliorant les mécanismes on peut réduire de plus en plus les pertes de travail, et elles tendent vers zéro si l'on imagine le perfectionnement poursuivi indéfiniment.

La loi exprimée ci-dessus ne s'applique qu'à des *machines idéales*, c'est-à-dire à des machines où ne se produirait aucune perte de travail. Elle constitue donc une *loi limite*, dont les phénomènes réels se rapprochent sans la réaliser jamais parfaitement. On est autorisé à énoncer cette loi, quoiqu'elle ne soit jamais réalisée, par la raison que la valeur des écarts entre l'expérience et la loi peut être réduite autant qu'on le veut, et qu'ainsi ces écarts ne correspondent à rien d'essentiel; tandis que l'égalité, exprimée par la loi, entre les travaux

reçu et fourni, est la relation de laquelle les machines existantes peuvent se rapprocher autant qu'on le veut.

L'établissement de cette loi nous offre un exemple du procédé d'abstraction qui a été décrit pages 4 et 5. En négligeant les écarts irréguliers et réductibles à volonté, nous arrivons à pouvoir formuler des relations simples.

La question de savoir ce que devient le travail que les machines imparfaites laissent perdre sera traitée plus loin en détail.

Énergie cinétique. — Dans les cas dont il vient d'être question, il disparaît du travail par suite de ce que l'on appelle le *frottement*. Mais il y a des cas dans lesquels du travail disparaît sans que l'on puisse attribuer cet effet au frottement; de plus, dans ces derniers cas, l'importance des pertes ne peut pas être diminuée à volonté. C'est ce qui arrive quand, par exemple, nous faisons tomber un corps pesant. Il perd une quantité de travail proportionnelle à la hauteur de sa chute, mais en même temps il passe à un état nouveau, puisqu'il acquiert une certaine vitesse.

Grâce à cet état, il peut tirer de lui-même une nouvelle quantité de travail. C'est ce que montre, par exemple, le pendule : le poids, après s'être élevé à une certaine hauteur, perd du travail en redescendant suivant un arc de cercle et en même temps acquiert une certaine vitesse. Arrivé à sa position la plus basse, il la dépasse et en s'élevant gagne du travail; en même temps sa vitesse diminue, et quand elle est arrivée à zéro, le pendule a atteint de nouveau la hauteur à laquelle il se trouvait au début. Le même processus se répète indéfiniment.

Cette description, elle aussi, ne s'applique qu'au cas idéal dans lequel le frottement a disparu. En suspendant des sphères à des fils de quartz extraordinairement fins, dans une enceinte aussi vide d'air que possible, on a obtenu des pendules exécutant des milliers d'oscillations en vertu d'une seule impulsion.

On peut évidemment exprimer ces phénomènes de la manière suivante : quand le pendule descend, le travail se transforme en quelque chose d'autre, qui dans la seconde partie de l'oscillation se transforme à son tour en travail. Et même, dans le cas limite de la machine idéale, la transformation est parfaitement rigoureuse.

Comme d'autre part l'expérience nous apprend qu'il existe des transformations du travail en beaucoup d'autres choses, lesquelles inversement peuvent se transformer en travail, il est commode d'instituer pour ces diverses choses une dénomination commune. Nous

désignerons par le mot *énergie* ce nouveau concept, sous lequel est également compris le travail. L'énergie est donc le travail et tout ce qui peut résulter du travail et se transformer en travail. En particulier, il existe une *énergie chimique*, elle aussi transformable en travail.

Le corps qui, en tombant, a perdu du travail possède, en vertu de sa chute, un certain mouvement; le mouvement ne peut être produit sans dépense de travail, ou plus généralement d'énergie. Il est convenable de donner à l'espèce particulière d'énergie ainsi engendrée le nom d'*énergie cinétique*.

Le mouvement a pour mesure la vitesse. La vitesse est égale au rapport de l'espace parcouru par le corps considéré au temps employé à le parcourir. Nous avons déjà traité (p. 5) des unités qui servent à mesurer ces deux grandeurs; ce sont le centimètre et la seconde. L'unité de vitesse est déterminée par ces unités: c'est la vitesse d'un corps qui parcourt un centimètre en une seconde. Elle correspond à peu près à la vitesse d'un scarabée qui marche.

Si dans un mouvement la longueur s est parcourue dans le temps t , la vitesse c est définie par la relation

$$c = \frac{s}{t}.$$

Masse. — L'expérience la plus grossière nous apprend que des dépenses de travail égales n'impriment pas la même vitesse à des corps divers arbitrairement choisis. Si l'on dépense pour lancer une pierre un certain effort musculaire, la vitesse qu'elle prend est d'autant plus faible que la pierre est plus grosse. La vitesse ne peut donc constituer à elle seule la mesure de l'énergie cinétique, et il faut tenir compte encore d'un autre facteur qui croît avec la grandeur des corps.

Les rapports que présentent entre eux le travail, la masse et la vitesse dans la transformation du travail en énergie cinétique peuvent très bien être étudiés à l'aide de la machine d'Atwood. Cette machine consiste en deux corps, de poids égal, suspendus par un fil à une poulie très mobile. Quand on élève un des corps, l'autre s'abaisse d'une même quantité; la somme des travaux, reçu d'un côté et dépensé de l'autre, est donc égale à zéro. On fournit à l'appareil un certain travail extérieur, en plaçant de l'un des côtés une petite surcharge, qu'on retire après qu'elle est tombée d'une certaine hauteur. Par ce moyen, on établit les relations suivantes.

Si l'on appelle *égales* deux masses qui, sous l'influence du même

travail, prennent la même vitesse, on peut, en composant des masses égales, obtenir tous les multiples d'une masse donnée et l'on est en état de mesurer les masses. L'expérience nous apprend que, si l'on change les masses et, par suite, les vitesses qu'engendrent des quantités de travail égales, ce ne sont pas les vitesses que l'on trouve inversement proportionnelles aux masses, mais bien les carrés des vitesses; en d'autres termes, les produits des masses par les carrés des vitesses sont égaux pour des travaux égaux; quand les travaux varient, ces produits varient proportionnellement aux travaux.

En appelant m la masse, et c la vitesse comme ci-dessus, on a l'expression mc^2 proportionnelle au travail que le corps considéré reçoit et transforme en énergie cinétique. Le travail étant désigné par la lettre A , cette relation est représentée par l'équation

$$A = kmc^2,$$

dans laquelle k est un facteur qui dépend des unités adoptées.

Unités. — Nous n'avons pas encore traité de l'unité de travail ni de l'unité de masse, mais nous avons déjà défini l'unité de vitesse. Nous pouvons donc encore déterminer librement soit l'unité de masse, soit l'unité de travail.

Or il est facile, comme nous le verrons bientôt, de conserver une masse et de mesurer ses rapports à d'autres masses. Il est bien plus difficile de conserver et de mesurer une quantité de travail déterminée. On a donc pris le parti de déterminer arbitrairement l'unité de masse. C'est à quoi sert un morceau de platine qui est conservé à Paris et qui, en raison des propriétés de cette matière et du soin avec lequel on le conserve, présente toutes les garanties de fixité possibles. Comme pour l'unité de longueur, on s'est garanti contre la perte accidentelle de l'étalon en établissant un grand nombre de doubles exacts, faits de la même matière.

L'unité de masse n'est pas ce morceau de platine lui-même, dont la masse porte le nom de *kilogramme*, mais la millième partie de cette masse. On l'appelle *gramme*, et on la représente par la lettre g . Cette masse est à peu près égale à celle d'un centimètre cube d'eau à 4° centigrade.

Il reste encore à fixer, dans l'équation

$$A = kmc^2,$$

la valeur du facteur k . Pour des raisons qui ne peuvent être exposées

ici, on a fait ce facteur égal à $\frac{1}{2}$, de sorte que l'équation est

$$A = \frac{1}{2} mc^2.$$

L'unité d'énergie cinétique se trouve ainsi déterminée. Si un gramme se déplace avec une vitesse d'un centimètre par seconde (en abrégé $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$), l'énergie a pour valeur

$$\frac{1}{2} \text{g} \cdot 1^2 = \frac{1}{2}.$$

L'unité d'énergie cinétique est donc égale au double de cette quantité d'énergie. En vertu de l'équation

$$A = \frac{1}{2} mc^2,$$

l'*unité de travail* est, de la même manière, égale au double du travail que peut produire l'énergie cinétique d'une masse de 1^g, qui se meut à une vitesse d'un centimètre par seconde. Cette unité s'appelle un *erg*.

Si nous mesurons le travail et l'énergie cinétique à l'aide des unités que nous venons d'établir, l'expérience montre que, dans la transformation du travail en énergie cinétique et dans la transformation inverse, il disparaît autant d'énergie cinétique qu'il apparaît de travail, et inversement; par conséquent la somme de ces deux quantités est constante. *Il existe donc une loi de conservation qui s'applique à ces deux formes de l'énergie considérées ensemble.*

Poids et masse. — Maintenant que nous avons déterminé l'unité de travail, nous pouvons préciser les facteurs dont le travail se compose. Dans le cas d'un corps pesant se déplaçant dans la direction de sa chute, nous avons défini le travail comme le produit du poids par le chemin parcouru. Or il y a du travail à fournir, non seulement dans ce cas, mais dans beaucoup d'autres. Ces différents cas ont ceci de commun, que l'un des facteurs du travail est toujours une longueur, un chemin suivant lequel doit se mouvoir le corps considéré. On désigne l'autre facteur sous l'appellation générale de *force*. Il existe donc une force dans tous les cas où le déplacement d'un corps ne peut être réalisé sans dépense de travail.

Comme l'unité de travail a été précédemment fixée, et que l'unité de chemin parcouru est l'unité de longueur, c'est-à-dire le centimètre, nous n'avons aucune liberté dans le choix de l'unité de force;

ce sera la force qui, pour un déplacement d'une unité, fournit un travail égal à l'unité, autrement dit à un erg.

A l'aide de cette définition, nous pouvons évaluer la force de la pesanteur. Comme nous l'avons signalé, elle varie avec les lieux; sous une latitude moyenne, sa valeur est telle qu'un gramme, en tombant d'un centimètre, prend la vitesse de $44^{\text{cm}}, 26$ par seconde. Si l'on appelle j le poids de cette masse de 1^{g} , le travail fourni quand cette masse descend d'un centimètre est égal à $j \times 1$; d'autre part, il doit être égal à l'énergie cinétique produite; on a donc

$$j = \frac{1}{2} \times 1 \times 44,3^2 = 980.$$

L'intensité de la pesanteur est donc 980; elle vaut ainsi à peu près mille fois l'unité de force.

Il existe entre le poids et la vitesse des corps une relation très remarquable; elle se manifeste, au point de vue expérimental, par ce fait bien connu que tous les corps, grands et petits, tombent également vite. A la vérité ce n'est là qu'une loi limite, car elle ne se vérifie que si l'on supprime la résistance de l'air. Cette condition peut d'ailleurs être réalisée expérimentalement avec une très grande approximation.

Nous avons vu, d'autre part, que le carré de la vitesse que prend un corps auquel on fournit un certain travail est inversement proportionnel à la masse mise en mouvement (p. 27). Si donc deux masses différentes, tombant d'une même hauteur, prennent la même vitesse, comme cela arrive dans la chute libre, il faut pour cela que les *travaux* soient dans le même rapport que les masses. Et, comme les hauteurs sont les mêmes dans les deux cas, il s'ensuit que les *forces* doivent être dans le même rapport que les masses. Or, dans le cas présent, les forces sont ce que nous appelons *les poids*; par conséquent *les poids des corps pesants sont entre eux comme leurs masses*.

En langage mathématique, nous avons les relations suivantes. Soient m_1 et m_2 les deux masses; l'expérience nous apprend que lorsqu'elles tombent de hauteurs égales s , elles prennent la même vitesse c . Si w_1 et w_2 sont les poids respectifs des deux corps, les travaux qui, dans les deux cas, se transforment en énergie cinétique sont respectivement $w_1 s$ et $w_2 s$; les quantités correspondantes d'énergie cinétique sont

$$\frac{1}{2} m_1 c^2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} m_2 c^2.$$

Des deux équations

$$\omega_1 s = \frac{1}{2} m_1 c^2 \quad \text{et} \quad \omega_2 s = \frac{1}{2} m_2 c^2,$$

on tire, par division,

$$\frac{\omega_1}{m_1} = \frac{\omega_2}{m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{m_1}{m_2},$$

ce qui est la proposition que nous venons d'énoncer.

Il ne faut pas croire que cette relation soit évidente, qu'elle aille de soi; au contraire, elle n'est même pas expliquée, c'est-à-dire qu'on n'a pas encore compris à quoi tient cette singulière proportionnalité. Elle constitue une relation constante entre deux quantités absolument différentes. La masse n'a avec le poids aucun rapport direct, puisqu'elle ne fait que mesurer la quantité d'énergie cinétique que contient un corps dont la vitesse est donnée (p. 26). Au contraire, les poids sont les forces en vertu desquelles les corps tendent à se rapprocher de la terre, et qui rentrent comme cas particulier dans la loi de la gravitation universelle.

La balance. — En raison de la proportionnalité des masses et des poids, nous pouvons mesurer les unes par les autres. Si nous choisissons l'unité de poids de telle manière qu'elle soit égale au poids que possède l'unité de masse, la mesure du poids nous donnera immédiatement la valeur de la masse. C'est ce qui aura lieu si nous adoptons, ainsi qu'on le fait généralement, le poids d'un gramme comme unité de poids.

Outre le gramme, on emploie aussi ses multiples et sous-multiples. Les plus employés sont le kilogramme, qui vaut 1000^g (10³)^g, et le milligramme qui est égal à (10⁻³)^g. Les autres (décagramme = 10^g, hectogramme = 100^g, décigramme = 0^g,1, centigramme = 0^g,01) ne servent que rarement et devraient être complètement exclus de l'usage scientifique.

Il n'est pas d'un intérêt capital pour le chimiste de savoir combien le corps qu'il considère possède d'énergie cinétique pour une vitesse donnée (masse), ni de savoir quelle action il exerce sur ses supports (poids). Il est donc nécessaire d'expliquer pour quelle raison la balance peut être à bon droit considérée comme le plus important instrument de la chimie théorique.

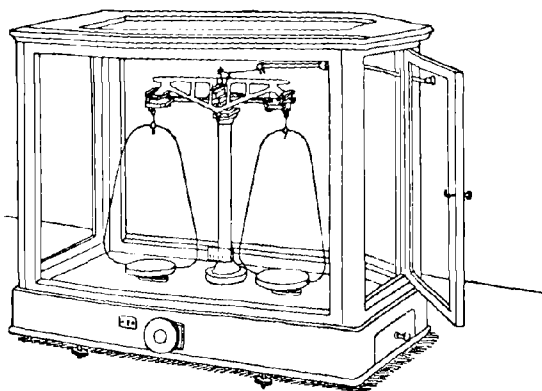
Quand nous achetons des matières dont l'utilité est d'ordre chimique, par exemple du charbon ou des aliments, nous les payons proportionnellement au poids. Cependant, ni la masse, ni le poids

de ces objets n'ont pour nous d'intérêt direct. La raison décisive de notre manière d'agir est que la *valeur chimique* de ces produits, leur valeur alimentaire ou la quantité de chaleur qu'on en peut tirer, est *proportionnelle à la masse et au poids*. La masse et le poids nous fournissent donc une mesure de la quantité d'effet chimique que les corps peuvent fournir, et c'est le poids que nous déterminons pour connaître cette quantité.

Nous verrons plus tard quelles formes prend ce fait général dans les différents cas particuliers.

La balance du chimiste (*fig. 5*) est un levier à deux bras égaux. Pour peser, on fait agir le corps considéré sur une des extrémités du levier, et à l'autre

Fig. 5.



extrémité on fait agir des poids connus qu'on fait varier jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, ce qui a lieu quand le levier ne penche ni dans un sens ni dans l'autre. Alors les deux poids sont égaux, et la somme des poids connus placés d'un côté donne le poids du corps en

question. Les balances qu'on emploie dans la vie quotidienne ne se distinguent d'une manière essentielle que par leur *sensibilité* des balances qui servent aux recherches scientifiques. Une balance ordinaire pour les poids de l'ordre du kilogramme permet encore de constater une différence de poids d'un gramme, mais non plus une différence d'un décigramme. Au contraire, les meilleures balances scientifiques, chargées du poids d'un kilogramme, permettent de distinguer des différences d'un centième de milligramme ($0^s,0001$). Les balances ordinaires ont donc une limite d'erreur de $0,001$ et les balances scientifiques ont une limite d'erreur de $0,00000001$. La précision des mesures est en rapport avec ces chiffres.

On obtient cette augmentation de sensibilité en rendant aussi petits que possible les obstacles à la mobilité qui proviennent du frottement. L'axe de rotation du fléau est constitué par un couteau aigu, fait d'acier ou d'agate dure, reposant sur un support plan de

Pierre dure. Les axes auxquels sont suspendus les plateaux destinés à recevoir les poids et les corps à peser sont également formés par des couteaux qui reposent sur des surfaces planes. Les trois couteaux doivent être parallèles entre eux et situés dans le même plan.

Pour que les couteaux ne s'usent pas trop vite, il faut qu'ils ne reposent sur le support plan que pendant le temps où l'on se sert de la balance. Aussi, toute bonne balance comprend-elle un mécanisme d'« arrêt ». Grâce à ce mécanisme, en tournant un bouton, on sépare les plateaux de leurs couteaux, puis le fléau de son support. Les poids et les corps à peser sont placés sur la balance tandis qu'elle se trouve dans cette position; puis en « dégageant » lentement la balance, on peut voir dans quel sens elle penche et s'il faut ajouter ou retirer des poids.

Comme une balance de précision moyenne est sensible à un dix-millième de gramme, il faudrait avoir des poids de cet ordre de petitesse pour terminer les pesées. Mais, comme ces poids sont d'un maniement très incommode, on a établi dans les balances chimiques une autre disposition pour évaluer les poids les plus minimes. Le fléau de la balance, depuis le milieu jusqu'au couteau terminal, est divisé en dix parties, et il y a un petit poids de $0^g,01$, auquel on donne la forme et le nom de *cavalier*, et qu'un agencement spécial permet de placer en un point quelconque du fléau. D'après la loi du levier, le poids agit d'autant moins qu'il est plus rapproché de l'axe de rotation. Si l'on place le cavalier, par exemple, à une distance de l'axe égale aux trois dixièmes du fléau, il exerce la même action qu'un poids de $0^g,003$, et chaque dixième du fléau correspond à un milligramme.

Par suite, pour peser un corps, on n'a besoin d'en compenser le poids par des poids marqués que jusqu'à $0^g,01$ près; ensuite, on déplace le cavalier jusqu'à ce que l'équilibre parfait soit établi. Les dixièmes et centièmes de la longueur du fléau donnent les milligrammes et dixièmes de milligrammes qu'il faut ajouter aux poids marqués.

On constate l'équilibre à l'aide d'un index attaché au fléau et mobile devant une graduation. Comme une bonne balance ne reste pas immobile, mais au contraire oscille lentement à la façon d'un pendule, on observe les positions extrêmes de l'index, ses « élancements », et l'on en déduit la position d'équilibre.

Il n'est pas commode, pour terminer la pesée, de réaliser l'équilibre définitif en déplaçant le cavalier; comme nous l'avons supposé pour la clarté de l'exposition. On se sert, pour éviter ce déplacement,

de ce fait que les modifications de la position d'équilibre sont proportionnelles aux surcharges. Après qu'on a une fois pour toutes déterminé la variation de position qui correspond à un changement de poids d'un milligramme, on n'a qu'à placer le cavalier sur la division décimale la plus voisine de la position exacte; de la différence entre la position d'équilibre actuelle et la position d'équilibre de la balance non chargée (le zéro), on déduit les fractions de milligramme qu'il faudrait ajouter pour mettre la balance parfaitement en équilibre.

Densité et volume spécifique. — Les procédés ci-dessus exposés, qui sont employés pour définir et mesurer les masses et les poids, servent également de base à la détermination d'une propriété importante, commune à toutes les matières, mais qui prend de l'une à l'autre des valeurs très différentes, de sorte qu'on peut très généralement s'en servir pour les distinguer et les caractériser. Cette propriété constitue, d'une part, la *densité*, et d'autre part, le *volume spécifique*.

Dans la détermination de l'idée de matière, nous avons expressément fait abstraction des masses (p. 7); de même, pour le volume occupé par un fragment donné d'une matière. Mais, comme ces deux quantités varient simultanément et dans les mêmes proportions, leur *rapport* est une propriété déterminée pour chaque matière, et cette propriété doit, d'après la loi générale, conserver pour une matière donnée dans des conditions données une valeur constante.

Désignons par m la masse d'un échantillon déterminé d'une matière et par v l'espace qu'elle occupe, son volume. Nous pouvons former les deux expressions $\frac{m}{v}$ et $\frac{v}{m}$. La première, la masse par unité de volume, est ce qu'on appelle la *densité* ou le *poids spécifique*. La seconde, qui représente le volume de l'unité de masse, est ce qu'on appelle le *volume spécifique*.

Nous avons antérieurement traité des unités qui servent à mesurer ces grandeurs : l'unité de masse est le gramme et l'unité de volume est le centimètre cube. Comme la masse et le poids sont représentés par le même nombre, la densité d'un corps est égale au quotient de son poids, exprimé en grammes, par son volume, exprimé en centimètres cubes; de là provient l'expression de *poids spécifique*. Le volume spécifique est égal à l'inverse de la densité. Si l'on appelle la densité d et le volume spécifique r , on a les relations

$$d = \frac{1}{r} \quad \text{et} \quad r = \frac{1}{d}.$$

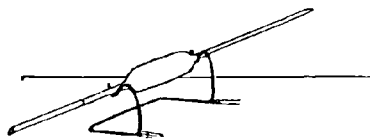
Ordinairement, de ces deux expressions, c'est la densité qu'on emploie de préférence. C'est que, quand nous considérons un corps, nous commençons par évaluer son volume à l'aide de l'œil, et seulement ensuite, quand nous le prenons en main, nous apprécions le poids; aussi est-on involontairement porté à rapporter le poids au volume, et non le volume au poids. Dans les recherches scientifiques il est préférable d'employer la relation inverse. En effet, la masse est une grandeur invariable pour un corps donné, et il est plus rationnel de rapporter la quantité variable à la quantité constante que de faire le contraire.

Néanmoins, conformément à l'usage généralement établi, les densités seront données dans ce livre en première ligne.

Mesure de la densité et du volume spécifique. — Pour déterminer le rapport de la masse et du volume pour un corps donné, il est nécessaire de mesurer ces deux grandeurs. La masse se détermine par pesée (p. 30); le volume se détermine de différentes façons, suivant l'état du corps considéré. C'est pour les liquides que la mesure en est le plus facile.

Le procédé le plus direct consiste à remplir du liquide en question un récipient dont la contenance est connue et à déterminer le poids du récipient rempli. On donne à ces récipients des formes diverses, selon le degré de précision que l'on cherche à obtenir. Un procédé très rapide et très commode consiste à employer un récipient de la forme représentée par la figure 6, et qu'on appelle *pipette*. Il consiste essentiellement en un tube étroit, élargi à sa partie moyenne, et qu'on remplit en plongeant une des extrémités dans le liquide et en aspirant par l'autre extrémité.

Fig. 6.



A la partie supérieure se trouve une marque circulaire qui délimite un certain volume, généralement un nombre rond de centimètres cubes.

Pour remplir, on aspire un peu plus de liquide qu'il n'en faut; puis, en laissant le doigt à l'extrémité supérieure, on fait couler avec précaution l'excès de liquide jusqu'à ce que le liquide arrive à la marque.

La pipette, une fois remplie, est transportée horizontale sur la balance, où on la dépose sur un support en fil de fer (*fig. 6*). Si préalablement on a fait l'équilibre pour la pipette vide et son support, l'addition de poids qu'il faut faire donne immédiatement le poids du liquide.

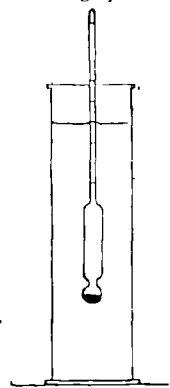
La mesure devient aussi simple que possible si l'on emploie une pipette contenant juste un centimètre cube et si l'on a un poids qui fait équilibre à la pipette vide jointe à son support. Un poids de ce genre est ce que l'on appelle une *tare*, d'après l'usage commercial. Avec cet appareil le poids additionnel donne immédiatement la densité du liquide, puisque le dénominateur du rapport, le volume, est égal à 1. Une mesure peut être exécutée avec 0,001 comme limite supérieure d'erreur.

Un autre procédé de mesure repose sur le principe d'Archimède, d'après lequel un corps plongé dans un liquide éprouve une poussée égale au poids du liquide déplacé. On attache à la balance un plongeur de verre, complètement clos, et suspendu à un cheveu ou à un fil de platine; on fait l'équilibre, puis on plonge le corps dans le liquide à étudier et l'on détermine la diminution de poids, c'est-à-dire la poussée. On détermine le volume du plongeur en faisant la même expérience dans l'eau; parce qu'alors la poussée, exprimée en grammes, est égale au volume, exprimé en centimètres cubes. Si l'expérience n'a pas été réalisée à 4°, on prend dans les Tables relatives à la dilatation de l'eau le poids d'un centimètre cube d'eau pour la température de l'expérience, et l'on divise par ce nombre le poids trouvé pour la poussée.

Dans cette méthode également, le plus commode est d'établir un plongeur de volume égal à 1^{cm³} (ou à 10^{cm³}). La perte de poids donne alors la densité du liquide immédiatement (dans le cas du volume de 10^{cm³}, on déplace la virgule d'un rang vers la gauche).

Enfin, pour déterminer rapidement les densités, on se sert des aréomètres. Un aréomètre se compose (*fig. 7*) d'un flotteur de verre se terminant, à sa partie supérieure, par un tube étroit sur lequel se trouve une graduation. Il est construit de façon à rester vertical dans le liquide qu'on étudie. Comme un corps flottant s'enfonce dans un liquide de telle façon que le poids du liquide déplacé soit égal à son propre poids, la profondeur où pénètre l'aréomètre varie selon la densité du liquide, et l'on note le degré de la graduation qui correspond au point d'affleurement. La graduation est faite d'habitude de façon à indiquer immédiatement la densité. Cependant il y a d'autres échelles en usage, qui portent les noms de leurs inventeurs respectifs, et dont le zéro correspond à la densité de l'eau. Elles n'ont aucune importance dans les recherches scientifiques.

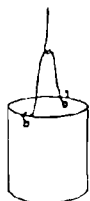
Fig. 7.



Densité des corps solides. — Il y a, pour la déterminer, deux méthodes principales. Généralement on pèse les corps dans l'air, puis dans l'eau ou dans quelque autre liquide. La première pesée donne la masse, la seconde donne la perte de poids qui correspond à la poussée, d'où l'on déduit le volume. Quand la seconde pesée a lieu dans l'eau, la poussée est égale au volume (en tenant compte de l'influence de la température; voir plus haut). Si l'on est obligé de se servir d'un autre liquide, comme cela arrive pour les matières solubles dans l'eau, il faut déterminer la densité du liquide par une des méthodes décrites ci-dessus, et diviser la poussée par la valeur obtenue pour cette densité. En effet, le volume du liquide est égal à son poids divisé par sa densité (*voir* p. 33).

En exécutant des recherches de ce genre, on a souvent à tenir compte du fait que les corps à étudier ne sont pas en gros morceaux, mais se trouvent en grains ou en petits fragments. Dans ce cas, pour les peser dans l'eau, on se sert d'un récipient ouvert de verre ou de

Fig. 8. platine, comme celui que représente la figure 8. Bien entendu, il faut préalablement déterminer le poids du récipient



placé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire plongé dans l'eau. Un autre procédé, qui trouve surtout son emploi dans le cas d'une faible quantité de matière, consiste à mélanger deux liquides convenablement choisis, l'un plus dense, l'autre moins dense que le corps à étudier, de façon à obtenir un liquide de densité égale à celle du corps. On reconnaît l'égalité à ce que le corps flotte dans le liquide sans remonter ni s'enfoncer. Pour réaliser l'expérience on commence par placer le corps dans une petite quantité du liquide plus léger; il tombe au fond du récipient. Puis on verse avec précaution de l'autre liquide jusqu'à ce que le corps reste en suspension. Généralement, on ajoutera un peu trop du second liquide; mais la faute sera facile à corriger par l'addition d'un peu du liquide le plus léger.

Une fois ce résultat obtenu, on déterminera la densité du mélange par une des méthodes indiquées pages 34 et 35.

On emploie comme liquide lourd l'iodure de méthylène ou le tétrabromure d'acétylène; comme liquide léger, le benzène ou le toluène. Ces produits se trouvent dans le commerce.

Quant à la détermination de la densité des gaz, nous exposerons plus tard ce qu'il est nécessaire d'en savoir.

Influence de la température et de la pression sur la densité. — Nous avons déjà indiqué que la masse d'un corps donné ne peut être

modifiée par aucune circonstance, tandis que le volume, au contraire, dépend de la température et de la pression. La densité d'une matière variera donc en même temps que ces deux conditions, et, pour qu'une densité soit bien définie, il faut qu'on énonce avec elle la pression et la température correspondantes.

Or, l'influence de la pression est en général très petite. Le volume occupé par les liquides ne diminue que de quelques cent millièmes de sa valeur quand la pression augmente d'une atmosphère. Pour les corps solides, l'action de la pression est encore plus faible. Aussi n'est-il nécessaire de tenir compte de ces variations que dans les recherches très précises.

Bien plus considérable est l'influence de la température. A peu d'exceptions près, le volume d'un corps donné augmente quand la température s'élève. La valeur de l'augmentation varie beaucoup selon les matières et elle est, en général, plus grande pour les liquides que pour les corps solides. Pour l'évaluer approximativement, on peut admettre que les liquides augmentent d'environ un millième de leur volume pour chaque degré. Ce n'est d'ailleurs là qu'une approximation tout à fait grossière, car, non seulement le chiffre diffère de liquide à liquide, mais il varie avec la température. Plus la température est élevée, plus l'accroissement relatif du volume est considérable pour une élévation nouvelle.

Il est donc nécessaire dans les évaluations *précises* de densités de liquides, d'énoncer en même temps la température. Des évaluations approchées, comme il en faudra faire souvent au cours de cet ouvrage, se rapportent à la température ordinaire d'un laboratoire, soit environ 18°.

Autres formes de l'énergie. — Nos considérations sur les machines parfaites et imparfaites (p. 24) ont laissé ouverte la question de savoir ce que devient le travail qui disparaît dans les machines imparfaites. Pour trouver la réponse, faisons une machine aussi imparfaite que possible, de façon à rendre aussi net que possible l'effet qui résulte de cette imperfection. En d'autres termes, augmentons le frottement à tel point que la machine consume en elle-même presque tout le travail qu'on lui fournit, et en rende très peu à l'extérieur.

Le résultat de cette augmentation du frottement est facile à observer dans les essieux mal entretenus des machines motrices, voitures, etc. ; les organes qui supportent un frottement considérable *s'échauffent*. Des recherches précises établissent que la quantité de chaleur qui apparaît dans ces conditions est proportionnelle au travail perdu. Comme

d'autre part avec de la chaleur on peut produire du travail, par exemple dans la machine à vapeur, il en résulte que la chaleur elle aussi est une chose que l'on peut produire au moyen de travail et inversement transformer en travail. Conformément à la définition donnée page 26, la chaleur doit donc être appelée *une forme de l'énergie*.

En prenant pour unité de chaleur la quantité de chaleur fournie par un erg (p. 28), on trouve que la quantité de chaleur qui apparaît dans une machine imparfaite quelconque est toujours égale à la perte de travail. Si donc on tient compte de la chaleur, la somme de l'énergie transformée est égale au travail fourni à la machine et la loi de conservation redevient valable.

Ces considérations peuvent être généralisées. Il existe encore d'autres formes d'énergie qui peuvent naître du travail et se transformer en travail. Un exemple bien connu est fourni par l'énergie électrique qui, dans les dynamos, est produite par du travail et peut se retransformer en travail, en chaleur, etc. Il est possible de mesurer chacune de ces formes de l'énergie en prenant pour unité dans chaque cas la quantité produite par un erg.

Un autre exemple est celui de l'*énergie chimique*. La *combustion* (p. 19) est un phénomène chimique. C'est la combustion du charbon dans les machines à vapeur qui fournit la partie de beaucoup la plus considérable du travail utilisé dans l'industrie; ce travail est ainsi une transformation de l'énergie chimique.

A toutes ces formes d'énergie s'applique la loi de conservation. Dans un système fermé, quelles que soient les transformations de l'énergie qui se produisent, la somme d'énergie reste toujours invariable; pour chaque quantité d'énergie qui apparaît, disparaît une quantité équivalente d'une autre énergie; et inversement, il ne disparaît pas d'énergie sans qu'il en apparaisse, sous une autre forme, une quantité égale. Cette loi suppose essentiellement que toutes les formes d'énergie sont évaluées à l'aide de la même unité, l'erg par exemple.

Cette loi d'une importance exceptionnelle sera expliquée d'une manière plus précise au cours de notre étude. Pour le moment, nous dirons seulement un mot sur la possibilité de découvrir une loi si large et si générale, et de la démontrer inductivement, c'est-à-dire de l'appuyer par des exemples suffisamment probants. La réponse à cette question est d'ordre historique.

Dans les siècles précédents, un grand nombre d'hommes savants en mécanique, souvent de haute capacité, s'étaient occupés du problème du *perpetuum mobile*. Ils voulaient construire une ma-

chine qui se maintint d'elle-même en mouvement et pût en même temps fournir du travail à l'extérieur. Leurs efforts sont restés sans succès, et il semblerait que le travail de tous ces hommes si zélés et si pénétrants ait été vain.

Mais si, de cet insuccès, on tire la conclusion précise que le *perpetuum mobile* est impossible, qu'on ne peut réussir à créer du travail en partant de rien, et que le mieux que peuvent faire les machines est de restituer tout le montant du travail qu'on leur a fourni, on arrive à la loi positive de la conservation du travail dans les machines parfaites. En se demandant ensuite ce que devient le travail qui se perd dans les machines imparfaites, on est amené à reconnaître que le travail peut se transformer en d'autres formes équivalentes d'une certaine chose à laquelle on donne le nom d'*énergie*; ainsi s'établit, comme résultat ultime de l'impossibilité du *perpetuum mobile*, la loi de la conservation de l'énergie, qui est une des lois les plus importantes de l'ensemble des sciences de la nature.

On trouve, en d'autres parties de la science, des exemples analogues de recherches vaines en apparence, qui aboutissent à des lois positives, et nous aurons plus tard à signaler divers faits de ce genre.

Résumé. — Étant donné que dans les phénomènes chimiques des matières apparaissent et disparaissent, on doit se demander si ces modifications ont lieu suivant des lois. On constate, comme un fait universel et sans exception, que, dans n'importe quel phénomène chimique, le poids total des diverses matières qui y prennent part demeure invariable. Le poids total des matières qui disparaissent et le poids total des matières produites sont égaux.

Ainsi, à tous les phénomènes chimiques (comme d'ailleurs à tous les autres phénomènes connus) s'applique la *loi de la conservation du poids*.

Le poids d'un corps donné est proportionnel à sa masse et de plus, dans tous les corps, quelle que soit à tout autre égard leur constitution, le rapport entre la masse et le poids est absolument constant en un lieu donné. Par suite, à tous les phénomènes, y compris les phénomènes chimiques, s'applique la *loi de la conservation de la masse*.

Entre ces deux quantités, le poids et la masse, il n'existe pas de rapport immédiat, et la loi qui exprime leur proportionnalité est purement expérimentale.

Une relation indirecte entre la masse et le poids s'établit par l'intermédiaire de la notion du travail. En désignant par ce mot le produit d'une force par le chemin le long duquel elle agit, on peut énoncer pour les machines simples la loi suivante : dans le cas limite d'une machine idéale, le travail ne peut être ni augmenté ni diminué par la machine. Ainsi est établie pour les machines simples la *loi de la conservation du travail*.

Dans certains cas, il semble que du travail disparaisse. Mais on peut établir qu'en même temps apparaît quelque chose d'autre, en quantité proportionnelle au travail disparu, et pouvant à son tour être transformé en travail. Si l'on désigne par le mot d'*énergie* toutes ces choses qui naissent du travail et peuvent se transformer en travail, et si l'on prend, pour mesurer les différentes espèces d'énergie, des unités égales aux divers résultats de la transformation de la quantité de travail prise comme unité, on peut énoncer une *loi tout à fait générale de la conservation de l'énergie*.

Il y a différentes espèces d'énergie. A part ce que nous avons appelé le travail, l'énergie cinétique, l'énergie électrique, l'énergie chimique sont, comme nous l'avons vu, au nombre de ces espèces.

L'unité d'énergie s'appelle l'*erg*. Elle est égale, par définition, au double de la quantité d'énergie cinétique contenue dans 1^{er} d'un corps, quand ce corps se meut avec la vitesse de 1^{er} par seconde.

Soient m la masse du corps et c sa vitesse, mesurées avec les unités que nous avons indiquées, son énergie cinétique est égale à $\frac{1}{2} mc^2$.

Un gramme, en tombant sous l'influence de la pesanteur d'une hauteur de 1^{er}, prend la vitesse de 44^{er}, 26 par seconde. Son énergie cinétique est donc égale à 980 ergs. Cette énergie résulte du travail de la pesanteur, lequel est de son côté égal au produit de la pesanteur par le chemin parcouru. Comme ce chemin est égal à l'unité (1^{er}), la force doit être égale à 980. La force de la pesanteur qui s'exerce sur 1^{er} vaut donc 980 unités.

Un corps qui contient n grammes prend la même vitesse, puisque, comme l'expérience nous l'apprend, tous les corps pesants tombent également vite. Son énergie cinétique est donc de $980 \times n$. Par suite, la pesanteur qui s'exerce sur n grammes est de $980 \times n$ unités.

Le poids et la masse ont une importance particulière au point de vue chimique, en raison de ce fait que l'énergie chimique qu'on peut obtenir par la transformation d'une matière quelconque est proportionnelle à son poids et à sa masse. Comme la valeur des matières qu'on utilise chimiquement (par exemple, les aliments ou les combustibles), a pour mesure la quantité d'énergie chimique qu'on peut

en tirer, le poids sert également de mesure à la valeur chimique de quantités diverses d'une même matière.

Nous rassemblerons encore une fois les unités qui ont été choisies pour la mesure des différentes grandeurs. Ces unités sont universellement employées dans la science, et on les appelle *unités absolues*.

Unité de temps.....	la seconde	en abrégé	sec
» de longueur.....	le centimètre	»	cm
» de masse.....	le gramme	»	g
» d'énergie.....	l'erg	»	e

Ces deux dernières unités ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, puisque l'une d'elles étant donnée, on peut en déduire l'autre avec l'aide des deux premières.

De ces unités fondamentales on déduit les unités dérivées en associant les grandeurs qui s'y rapportent. Ainsi l'unité de vitesse est la vitesse d'un centimètre par seconde $\left(1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$. L'unité de force est la force qui, pour un centimètre, fournit le travail 1 erg; elle est donc représentée par $1 \frac{\text{e}}{\text{cm}}$. Les unités de surface et de volume sont 1cm^2 et 1cm^3 . L'unité de densité est $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. L'unité de volume spécifique est $1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$.



CHAPITRE III.

LES PHÉNOMÈNES DE COMBUSTION ET L'OXYGÈNE.

Combustion. — Parmi les phénomènes chimiques qui ont lieu continuellement autour de nous, les *combustions* forment un des groupes les plus étendus et les plus importants. Elles ont de bonne heure attiré l'attention, et c'est à leur propos que s'est constituée une grande partie de la chimie théorique.

Une combustion quelconque, par exemple celle du charbon dans le poêle ou celle du pétrole dans la lampe, présente bien le caractère que nous avons attribué aux phénomènes chimiques, car les matières qui brûlent disparaissent et il se produit des matières nouvelles.

En apparence, les combustions se passent de telle façon que les matières présentes disparaissent, ou bien absolument, comme dans le cas du pétrole, ou bien en très grande partie comme dans le cas de la houille. Car la cendre qui subsiste dans ce dernier cas ne représente qu'une faible fraction du poids de la houille.

Mais il y a aussi des combustions dans lesquelles c'est le contraire qui arrive. On peut en donner beaucoup d'exemples. On met sur le plateau d'une balance un petit trépied plat en fil de fer, on pose par-dessus un fin treillis métallique, au-dessus duquel on répand une pincée de fer finement pulvérisé. Si l'on chauffe avec une flamme le bord de cette masse, le fer devient lumineux et se consume lentement en donnant une masse noirâtre, cohérente, friable, qui a des propriétés toutes différentes de celles du fer, et qui par conséquent représente une autre matière.

La combustion du fer dans ces conditions ne peut être observée que de près. Mais on peut aussi la rendre visible à distance en jetant dans la flamme un peu de fer pulvérisé. Alors chaque morceau brûle sous la forme d'une étincelle étoilée et brillante. Si l'on a placé par-dessous une feuille de papier, on y trouve après la combustion des morceaux de cette même matière noire qui se produit dans la combustion du fer sur le treillis métallique.

Pendant que la combustion se poursuit sur ce treillis, on observe que le côté de la balance sur lequel se trouve le fer devient de plus en plus lourd et que le plateau finit par supporter un excédent de poids assez fort. La combustion du fer a donc lieu avec augmentation de poids.

L'augmentation de poids est-elle un fait général dans les combustions? — La supposition première, savoir que la combustion est toujours liée à une diminution de poids, n'est donc pas exacte. On peut alors supposer que c'est le contraire qui a lieu, autrement dit, qu'il se produit toujours une augmentation de poids dans les combustions. En effet, d'après la loi de la conservation du poids, du pétrole ou de l'alcool qui brûlent ne peuvent se réduire à rien par leur combustion. Il faut donc que des matières nouvelles se produisent; on peut se convaincre aisément qu'il en est ainsi par les expériences suivantes. On prend un grand verre bien sec et on le tient au-dessus d'une flamme de telle façon que la flamme brûle à l'intérieur du verre. On observe alors que le verre se couvre tout de suite d'une vapeur qui a tout à fait l'aspect du dépôt d'eau qui se forme sur les carreaux d'une fenêtre froide. Un examen plus précis confirme que c'est bien de l'eau qui s'est déposé sur le verre. Comme ce phénomène ne se produit pas quand on tient le verre au-dessus de la lampe non allumée, il s'ensuit que c'est dans la flamme que *de l'eau* se forme.

De plus, si l'on humecte d'eau de chaux un verre semblable, et qu'on le place ainsi humecté au-dessus de la lampe, il se forme dans l'eau de chaux une masse blanche qui a l'aspect de la craie. Ce phénomène, lui aussi, ne se produit que quand la lampe est allumée.

On prépare l'eau de chaux pour cette expérience en agitant de la chaux avec de l'eau, puis en abandonnant à lui-même le liquide trouble dans une bouteille fermée. Au bout de quelques heures, la chaux s'est déposée et l'on verse dans une autre fiole le liquide clair qui reste au-dessus. D'ordinaire il redevient un peu trouble à la suite de cette opération, et il a besoin d'un certain temps pour se clarifier.

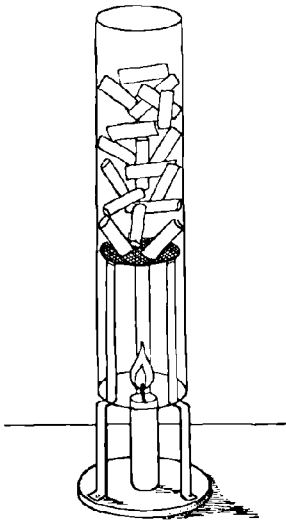
Ces expériences montrent que dans la combustion des liquides considérés, ces liquides disparaissent, mais qu'il se produit des matières nouvelles, lesquelles échappent à l'observation immédiate uniquement parce qu'elles se produisent à l'état gazeux.

Des phénomènes comme la formation d'une buée dans le verre et celle du dépôt blanc dans le liquide limpide, sont ce qu'on appelle des *réactions*, et les corps qui servent à les produire sont des *réac-*

tifs. La formation d'une buée est une réaction de la vapeur d'eau, et l'eau de chaux est un réactif d'une matière, autre que l'eau, qui se forme également dans la combustion du pétrole ou de l'alcool.

Pour apprécier d'une manière exacte si dans la combustion du pétrole ou de la stéarine il se produit une augmentation ou une diminution de poids, il faut prendre soin que les gaz produits par la combustion ne s'échappent pas dans l'air : il faut les retenir. On se sert, à cet effet, d'une matière qui se trouve dans le commerce sous le nom de *soude*, et qui se présente sous l'aspect d'une masse blanche, en bâtons ou en morceaux de forme irrégulière. On remplit approximativement de cette matière la partie supérieure d'un verre de lampe; un treillis qu'on a disposé à l'intérieur empêche les morceaux de tomber. Puis on place le verre sur la balance de façon à pouvoir disposer par-dessous une petite lampe ou une bougie (*fig. 9*).

Fig 9.



Après avoir fait l'équilibre on allume la lampe, au bout d'un certain temps le côté de la balance où elle se trouve s'abaisse, ce qui démontre que le pétrole et la stéarine se transforment également par combustion en matières plus lourdes que la quantité de combustible qui disparaît.

De ces expériences, nous pouvons tirer la conclusion générale suivante : la combustion consiste dans l'action chimique des matières combustibles sur une autre matière qui s'unit à elles pour donner des matières nouvelles. En effet, d'après la loi de la conservation du poids, l'augmentation de poids qui a lieu dans la combustion ne peut provenir que de ce qu'une autre matière pesante s'unit aux matières consommées.

Nous chercherons cette matière dans l'air, car, à part l'air, nulle matière pesante n'a accès aux matières combustibles dans les expériences en question.

Rôle de l'air dans la combustion. — Pour étudier à ce point de vue le phénomène de la combustion, il est nécessaire que nous l'isolions du monde extérieur, de façon à pouvoir observer toutes les modifications qui se produisent dans les matières qui y prennent part.

Nous considérerons donc la combustion dans un espace clos, par exemple un flacon de verre.

La première chose que nous remarquons est que dans un volume d'air donné on ne peut pas brûler des quantités d'huile arbitraires; les quantités consumées sont d'autant plus grandes que le volume d'air est plus grand. Il existe donc dans l'air quelque chose qui est nécessaire à la combustion, et qui disparaît pendant la combustion.

D'autre part, l'air n'est pas uniquement composé de ce quelque chose. Quelle que soit la nature des matières qu'on brûle dans une quantité d'air donnée, il n'arrive jamais que tout l'air soit utilisé; il en reste toujours environ les quatre cinquièmes. Dans ce résidu il est impossible de produire aucune combustion; et, en étudiant de plus près le gaz qui est resté, on trouve qu'il a des propriétés différentes de celles de l'air. Il faut en conclure que l'air n'est pas une matière simple, mais un mélange (une solution), composé d'une matière nécessaire à la combustion, et d'une autre matière qui n'entretient aucune combustion.

L'oxygène. — C'est le chimiste *Scheele*, originaire de Stralsund, qui, vers la fin du XVIII^e siècle, expliqua que l'aptitude de l'air à entretenir la combustion résulte de la présence d'une matière gazeuse, constituant non la totalité de l'air, mais seulement un cinquième de son volume. Pour établir son opinion, qui était en contradiction avec l'idée alors courante de la nature *élémentaire* de l'air, Scheele enseigna comment on peut préparer une matière qui possède à un degré bien plus élevé que l'air usuel la propriété d'entretenir les combustions, et qui de plus ne laisse aucun résidu impropre à leur entretien.

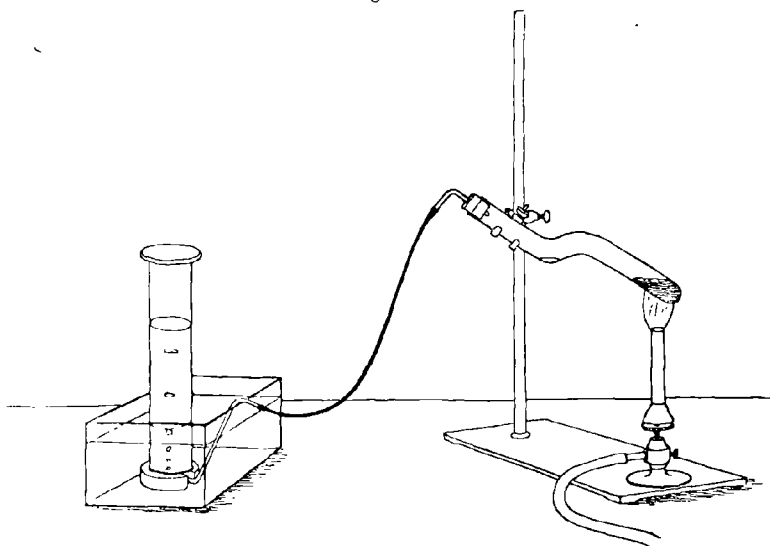
Scheele obtenait son gaz qu'il appelait *air de feu*, en chauffant le produit bien connu qu'on appelle *salpêtre*. Plus tard il le prépara en chauffant le bioxyde de manganèse.

Indépendamment de Scheele, mais un peu plus tard, Priestley découvrit la même matière; il l'obtint en chauffant une matière de couleur rouge jaune, qu'on appelle *oxyde de mercure*.

Ce dernier mode de préparation est plus aisé à répéter. On place l'oxyde de mercure, qui est une poudre rouge jaune, au fond d'un tube, plusieurs fois recourbé, en verre peu fusible (*fig. 10*). Ce tube est fermé par un bouchon percé, que traverse un tube plus petit continué par un tuyau de caoutchouc. Si l'on chauffe le tube et l'oxyde de mercure qu'il contient, cette matière prend tout de suite une coloration plus sombre, presque noire. Au bout d'un certain temps, il se

forme sur le tube, près de l'endroit chauffé, un dépôt d'éclat métallique. Si l'on place sous l'eau l'extrémité du tube de dégagement, on voit monter des bulles gazeuses. On pourrait les prendre pour de l'air qui, dilaté par la chaleur, s'échapperait en partie de l'appareil.

Fig. 10.



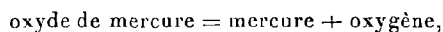
Mais on s'aperçoit facilement que le gaz qui s'échappe n'est pas de l'air ordinaire. Car si l'on approche de l'extrémité du tube un bout de bois que l'on a allumé puis éteint, et dont l'extrémité carbonisée ne luit plus que faiblement, il s'enflamme instantanément. On peut recueillir le gaz produit en remplissant d'eau un récipient et en le retournant dans la cuve de telle façon que l'ouverture soit sous l'eau. Si l'on dispose l'appareil de telle façon que les bulles de gaz, en sortant du tube de dégagement, se trouvent à l'orifice du récipient, elles refoulent peu à peu l'eau qui s'y trouve, et au bout d'un certain temps le récipient est rempli du gaz nouveau. Le dégagement se poursuit tant qu'il reste de l'oxyde de mercure. La quantité de cet oxyde diminue tandis que le gaz s'échappe, et au bout d'un certain temps il a complètement disparu. Au même moment s'arrête le dégagement de gaz.

Propriétés de l'oxygène. — Si nous examinons le gaz au point de vue de l'aspect extérieur, nous ne pouvons le distinguer de l'air. Il est incolore comme l'air, et par des expériences appropriées on constate qu'il est également sans saveur et sans odeur. De plus, de son

mode de production il résulte que, comme l'air, il est insoluble ou du moins peu soluble dans l'eau. Cependant l'action que nous lui avons trouvée sur un bout de bois en ignition prouve qu'il est différent de l'air. De plus, des recherches précises montrent que sa densité et ses autres propriétés physiques sont nettement différentes de celles de l'air. Nous sommes donc fondés à considérer le gaz tiré de l'oxyde de mercure comme une matière particulière. C'en est bien une en réalité, et elle porte le nom d'oxygène (1).

Décomposition de l'oxyde de mercure. — Examinons de plus près le procédé au moyen duquel nous avons obtenu l'oxygène. Comme nous pouvons le constater, l'oxyde de mercure a tout à fait disparu. Outre l'oxygène, il est apparu une matière liquide, d'éclat métallique, qui s'est déposée au bout du tube et qui présente les propriétés du mercure. À part cela nous ne trouvons rien à constater.

L'oxyde de mercure s'est donc transformé en oxygène et en mercure métallique. Si l'on détermine les poids respectifs de l'oxyde de mercure, du mercure et de l'oxygène, on trouve que le premier poids est égal à la somme des deux autres. Conformément à la loi de la conservation du poids, nous dirons que l'oxyde de mercure, sous l'action de la chaleur, s'est transformé en mercure et oxygène, et nous serons en droit d'ajouter qu'il ne peut s'être produit en même temps aucune autre matière. Nous pourrions donc poser la formule



dans laquelle le signe = signifie que les matières désignées d'un côté peuvent se transformer en les matières désignées de l'autre côté.

On trouve souvent employées des expressions comme celle-ci : l'oxyde de mercure *est composé* de mercure et d'oxygène, car il peut être transformé en mercure et en oxygène. Mais l'oxyde de mercure ne présente ni les propriétés du mercure ni celles de l'oxygène; comme une matière n'est caractérisée que par ses propriétés, l'expression que nous signalons n'a aucun sens défini; c'est seulement une façon abrégée peu précise d'exprimer des relations définies que nous expliquerons dans la suite.

Cependant, cette façon de parler est si généralement en usage que

(1) Le nom d'*oxygène* (*oxygenium*) date d'autrefois et exprime une opinion ancienne et erronée, d'après laquelle ce corps serait contenu dans tous les acides et jouerait un rôle essentiel dans leurs propriétés. Le nom s'est conservé bien que cette opinion ait été reconnue fautive.

pour être intelligibles nous ferons mieux de la conserver, sous la réserve que nous venons de faire.

Combinaison. — A la transformation de l'oxyde de mercure en mercure et oxygène correspond un phénomène inverse. Si l'on chauffe du mercure au contact de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène, à peu près jusqu'à sa température d'ébullition, il se transforme en oxyde de mercure. Mais il faut prolonger l'expérience pendant plusieurs jours pour obtenir une quantité appréciable d'oxyde de mercure.

Comme, dans ce cas, de deux matières différentes naît une matière unique, on donne au phénomène le nom de *combinaison*. La transformation inverse, celle d'une matière en deux matières (celle de l'oxyde de mercure en mercure et oxygène) s'appelle une *décomposition*. Dans le même sens, on dit que le mercure et l'oxygène sont les *parties constitutives* de l'oxyde de mercure, et que cet oxyde est une *combinaison* de ces deux matières. L'oxyde de mercure est donc considéré, par rapport à ses parties constitutives, comme une matière *composée*; rappelons encore ici la réserve que nous avons faite au sujet de ce terme.

Proportions quantitatives. — Revenant à notre expérience, proposons-nous de rechercher quelles relations quantitatives existent entre les diverses matières qui prennent part au phénomène. D'après ce que montre la vie quotidienne, on est déjà porté à admettre que quand une matière A se transforme en une matière B, la quantité de B doit croître et décroître dans la même proportion que la quantité employée de A. Cependant cette même expérience journalière amènerait à penser que les résultats, tout en étant, en gros, conformes à cette règle, s'en écartent plus ou moins dans le détail.

En faisant les expériences convenables, qui consistent à chauffer différentes quantités d'oxyde de mercure, pesées exactement, et à mesurer l'oxygène produit (avec les précautions indispensables qui seront prochainement exposées), nous trouvons que *le rapport de la quantité d'oxyde employé à la quantité d'oxygène obtenu est constant*, non pas d'une manière approximative, mais *avec toute la précision que nous pouvons donner à notre mesure*.

La relation que nous avons trouvée ici est un cas particulier d'une loi générale de la nature.

Quand une matière quelconque se transforme en une autre, il existe, entre les quantités de matière disparue et de matière produite, un rapport déterminé et invariable.

On peut étendre cette loi immédiatement en ajoutant que, quand deux matières se combinent en une troisième, il doit exister également entre elles deux un rapport de poids invariable. En effet, d'après la loi qui vient d'être énoncée, le rapport du poids de la matière produite au poids de la matière disparue est invariable. Mais le poids de la matière produite est égal à la somme des poids des matières qui se combinent. Si les deux poids sont proportionnels à la somme, ils sont aussi proportionnels l'un à l'autre.

Sous forme mathématique, cette loi s'exprime de la manière suivante. Soient A et B les quantités des matières qui se combinent, C la quantité de matière produite, autrement dit de la combinaison. On a, d'après la première loi,

$$\frac{A}{C} = \text{const.} \quad \text{et} \quad \frac{B}{C} = \text{const.}$$

De là on tire, par division,

$$\frac{A}{B} = \text{const.},$$

ce qu'il fallait démontrer.

Ce qui vient d'être énoncé pour deux matières qui se combinent, s'applique au cas d'un nombre quelconque de matières; *la loi des proportions constantes* est valable pour toutes les combinaisons.

Divers savants ont procédé à une vérification très minutieuse de la rigueur de cette loi, en faisant varier de toutes les façons possibles la provenance et la préparation des matières, ainsi que les conditions de la transformation. On est arrivé à un résultat du même genre que pour la loi de la conservation de la masse, et il a été impossible de déceler des écarts. Les rapports de poids ont été trouvés invariables, c'est-à-dire que leurs variations sont restées inférieures aux limites des erreurs que comportaient les mesures. La loi suivant laquelle les rapports de quantité sont invariables dans les combinaisons chimiques appartient donc, comme celle de la conservation de la masse, au groupe peu nombreux des lois qui, dans l'état actuel de nos connaissances, peuvent être considérées comme tout à fait exactes.

Déduction de la loi des proportions constantes. — Nous venons d'établir, par l'expérience, la loi de l'invariabilité des variations de quantité dans les combinaisons; mais on peut aussi la considérer comme une conséquence de la loi, antérieurement énoncée, suivant laquelle les propriétés des matières sont déterminées et fixes. Il faut pour cela considérer comme propriétés d'une matière, toutes les relations qu'elle peut avoir avec d'autres matières.

Les proportions suivant lesquelles une matière est produite par d'autres matières font, sans aucun doute, partie de ces relations; et quand, par l'action réciproque de deux matières, il s'en produit une troisième, dont les propriétés sont absolument déterminées, il est tout à fait logique de s'attendre à ce que les quantités des matières initiales nécessaires à cette production ne soient pas arbitraires et ne s'unissent que suivant des proportions *déterminées*.

Cette manière de raisonner est fréquemment employée dans la science, pour tirer de relations connues d'autres relations qui ne le sont pas encore. Ce raisonnement s'appelle *déduction*, et une science qui est faite uniquement ou principalement de déductions est une science *déductive*. Les raisonnements déductifs sont manifestement affectés d'un double risque d'erreur.

D'abord, ils ont toute l'incertitude des propositions admises comme vraies qui en sont le point de départ. Et à cette incertitude vient s'ajouter celle qui résulte des erreurs possibles dans l'opération de la déduction. A vrai dire, la logique formelle enseigne à éviter les fautes grossières de raisonnement; mais les fautes plus dissimulées, en particulier celles qui proviennent du caractère flottant des notions employées et de l'insuffisance des distinctions, sont souvent difficiles à éviter ou à découvrir.

Dans les sciences de la nature, on a, pour vérifier les raisonnements déductifs, un procédé de valeur inestimable : *on compare directement leurs conclusions avec l'expérience*. Il aurait très bien pu arriver, par exemple, que, par la réflexion, un savant déduisît, de la notion expérimentale des matières à propriétés déterminées, la loi des proportions de combinaison invariables. Il aurait alors pu énoncer cette loi comme déduite de la première; mais elle n'aurait été admise dans la science que si lui-même ou un autre savant, par un certain nombre d'expériences appropriées, avaient ensuite confirmé la justesse de la déduction.

Il semble, d'après cela, qu'on puisse se passer absolument de la déduction, puisque ses résultats ont besoin d'être vérifiés et confirmés par l'expérience pour être admis. A la vérité on pourrait s'en remettre à l'expérience seule pour la découverte des lois nouvelles; mais alors la découverte expérimentale des lois dépendrait trop complètement du hasard, tandis que le raisonnement sur les lois acquises constitue une méthode rationnelle de découverte. De plus, il est très important de connaître la dépendance réciproque des diverses lois naturelles pour pouvoir, quand des restrictions ou des corrections sont introduites dans une loi, évaluer la portée de ces

changements à l'égard des autres lois. Or, la dépendance réciproque des lois ne peut être déterminée qu'à l'aide du raisonnement déductif. C'est pourquoi la déduction constitue un instrument utile à la science pour ses progrès et sa solidité.

Résumé. — L'étude d'un des phénomènes chimiques les plus fréquents et les plus frappants : la *combustion*, nous a montré que ce phénomène consiste en une action réciproque des matières qui brûlent et d'une partie de l'air. On appelle cette partie de l'air *oxygène*, et le résultat de cette action réciproque est que l'oxygène s'ajoute aux matières qui brûlent et forme avec elles des matières nouvelles; ces matières pèsent plus que ne pesaient auparavant les matières combustibles. Conformément à la loi de la conservation du poids, l'augmentation de poids est égale au poids de l'oxygène disparu.

En chauffant certaines matières, par exemple l'oxyde de mercure, on peut obtenir de l'oxygène à l'état pur. On observe que c'est un gaz incolore, dans lequel les matières combustibles brûlent beaucoup plus énergiquement que dans l'air.

En même temps que de l'oxygène, l'oxyde de mercure donne du mercure à l'état de métal. Le poids du mercure et de l'oxygène réunis est égal au poids de l'oxyde de mercure disparu. On dit que l'oxygène et le mercure sont les parties constitutives de l'oxyde de mercure, et que l'oxyde de mercure est une *combinaison* de l'oxygène et du mercure.

Les combinaisons naissent de leurs parties constitutives suivant des rapports de poids déterminés. Ces rapports dépendent uniquement de la nature des matières, et nullement des conditions dans lesquelles les combinaisons se produisent. Cette loi des rapports de poids constants s'applique universellement à toutes les transformations chimiques.

Cette loi est du même ordre de précision que la loi de la conservation du poids dans les phénomènes chimiques; c'est-à-dire que jusqu'à présent on n'a pas observé de faits qui s'en écartent.



CHAPITRE IV.

LES ÉLÉMENTS CHIMIQUES.

Éléments et combinaisons. — A l'aide de la chaleur nous avons réussi à transformer l'oxyde de mercure en parties « plus simples », c'est-à-dire en parties dont les poids respectifs sont inférieurs au poids de la matière primitive, tandis que la *somme* de leurs poids est égale à ce poids primitif. On peut obtenir des « décompositions » analogues en employant d'autres formes de l'énergie, par exemple l'énergie électrique. Supposons maintenant qu'on pratique sur toutes les matières des opérations analogues, et qu'on soumette également à la décomposition les matières « plus simples » ainsi obtenues. On finira par arriver à des matières qui ne peuvent par aucun procédé être décomposées en de plus simples, qui en d'autres termes donnent naissance, dans toutes les transformations chimiques, à des matières de poids supérieur ou au plus égal à leur poids propre.

On appelle ces matières des *éléments*. Comme cela résulte de notre exposé, la notion scientifique d'un élément chimique n'implique pas que ce soit une matière essentiellement indécomposable; c'est simplement une matière qui, jusqu'à présent, n'a pas été transformée en une autre de masse inférieure.

Bien que le nombre des matières chimiquement distinctes soit extrêmement considérable (elles se comptent par milliers), le nombre des éléments chimiques n'est pas grand. On trouve au total de 70 à 80 matières distinctes auxquelles peuvent être ramenées toutes les matières existant dans la nature, ou, en d'autres termes, dont ces matières sont « composées ». Du reste, on a trouvé que le nombre des éléments auxquels une matière donnée peut être réduite est, en général, très petit. D'une façon très générale les matières ne contiennent que deux, trois ou quatre éléments distincts; celles qui en renferment un plus grand nombre sont relativement rares.

Voici les noms des éléments qui sont actuellement connus avec certitude :

TABLEAU DES ÉLÉMENTS.

Aluminium,	Glucinium,	Praséodyme,
Antimoine,	Hélium,	Rhodium,
Argent,	Hydrogène,	Rubidium,
Argon,	Indium,	Ruthénium,
Arsenic,	Iode,	Samarium,
Azote,	Iridium,	Scandium,
Baryum,	Krypton,	Sélénium,
Bismuth,	Lanthane,	Silicium,
Bore,	Lithium,	Sodium,
Brome,	Magnésium,	Soufre,
Cadmium,	Manganèse,	Strontium,
Cæsium,	Mercure,	Tantale,
Calcium,	Molybdène,	Tellure,
Carbone,	Néodyme,	Thallium,
Cérium,	Néon,	Thorium,
Chlore,	Nickel,	Thulium,
Chrome,	Niobium,	Titane,
Cobalt,	Or,	Tungstène,
Cuivre,	Osmium,	Uranium,
Erbium,	Oxygène,	Vanadium,
Étain,	Palladium,	Xénon,
Fer,	Phosphore,	Ytterbium,
Fluor,	Platine,	Yttrium,
Gadolinium,	Plomb,	Zinc,
Gallium,	Potassium,	Zirconium.
Germanium,		

Les éléments. — Parmi les matières qui ne peuvent qu'augmenter de poids dans les transformations chimiques, autrement dit les *éléments*, une faible partie existe dans la nature; la plupart du temps on les obtient artificiellement, en les retirant de leurs combinaisons (p. 48). Nous traiterons plus tard des procédés par lesquels on réalise la séparation. Mais pour donner une idée d'ensemble préliminaire de ces matières qui sont les plus importantes de la chimie, il nous faut définir les éléments et quelques-unes de leurs combinaisons, par leurs principales propriétés. Nous nous servirons surtout des propriétés que les débutants connaissent déjà par l'expérience de leur vie quotidienne.

Le nombre des éléments étant assez grand, puisqu'il dépasse 70, il est nécessaire d'établir une classification. On la fonde sur l'analogie plus ou moins grande des éléments et de leurs combinaisons. Ces ana-

logies ne peuvent être appréciées qu'à l'aide d'une connaissance précise de la chimie; aussi n'est-il pas possible d'exposer à présent les raisons qui nous font adopter une certaine classification. Elles seront expliquées à la fin de l'ouvrage.

On divise d'abord les éléments en *métalloïdes* et *métaux*. Les métaux, qui sont en bien plus grand nombre, présentent les propriétés connues et faciles à observer qui pour tout le monde se rattachent à leur nom, et que nous apercevons dans l'argent, le fer, le plomb. Au contraire, les métalloïdes n'ont pas de caractères communs de ce genre; ils présentent dans toutes leurs propriétés une grande diversité. On subdivise ces deux groupes en prenant pour principe l'analogie chimique, c'est-à-dire la similitude de propriétés des matières dérivées (combinaisons). Les divers groupes particuliers portent les noms respectifs des éléments les plus connus ou les plus caractéristiques qui y sont compris.

On a beaucoup discuté sur la classification des éléments. La question ne peut se résoudre d'une manière absolue, mais seulement par des considérations d'opportunité. Aussi est-il naturel qu'il y ait eu plus d'une solution adoptée, et l'uniformité de classification n'est d'ailleurs pas d'une extrême importance. En tout cas il est bon de se rappeler sans cesse que toute classification est défectueuse, puisque nécessairement elle insiste plus sur telles analogies que sur telles autres. Il est meilleur, pour apprendre la chimie, d'envisager la possibilité de diverses classifications, que de rendre ses connaissances incomplètes en considérant un certain système comme absolument satisfaisant. On peut se servir, pour prendre une idée d'ensemble des éléments, de la classification suivante :

A. MÉTALLOÏDES.

- A. L'hydrogène et les halogènes.
- B. Groupe de l'oxygène.
- C. Groupe de l'azote.
- D. Groupe du carbone.
- E. Groupe de l'argon.

B. MÉTAUX.

- | | | | | |
|----|--------------------|---|----------------|----|
| F. | Métaux alcalins | } | Métaux légers. | 17 |
| G. | » alcalino-terreux | | | |
| H. | » terreux | | | |
| I. | Groupe du fer | } | Métaux lourds. | 31 |
| K. | Groupe du cuivre | | | |
| L. | Autres métaux | | | |

Ce mode de groupement n'est pas parfait, mais a l'avantage de comprendre les groupes naturels d'éléments les plus importants.

Les deux subdivisions des métaux : métaux légers et métaux lourds, sont telles qu'à la première appartiennent les métaux dont la densité n'est pas supérieure à 4, tandis que dans la seconde se placent les métaux de densité plus élevée. A cette distinction, qui paraît assez arbitraire, correspondent d'importantes différences chimiques, qui constituent le véritable fondement de cette classification.

Nous allons maintenant caractériser les divers éléments.

MÉTALLOIDES.

A. L'HYDROGÈNE ET LES HALOGENES.

L'*hydrogène* est un gaz. Il ~~passé plus difficilement que toute autre matière à l'état liquide ou solide.~~ C'est la plus légère de toutes les substances connues, car dans les conditions normales, c'est-à-dire à 0° et sous une pression de 76^{cm} de mercure, 1^{cm³} d'hydrogène ne pèse que 0^g,000 090. On ne le trouve pas en quantités appréciables dans la nature, quoiqu'il y en ait vraisemblablement dans l'air une très petite quantité.

En combinaison, l'hydrogène est très répandu. L'eau, qui recouvre les quatre cinquièmes de la surface terrestre, est une combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. En outre, l'hydrogène existe dans presque toutes les substances dont sont formés les animaux et les plantes.

Le *fluor* est un gaz à faible coloration vert jaunâtre, qui n'existe pas à l'état libre dans la nature. Il est très difficile à préparer, parce qu'il entre immédiatement en réaction avec presque toutes les matières.

Ses combinaisons ne sont pas rares dans la nature; la plus connue est le *spath-fluor*.

Le *chlore* n'existe pas non plus à l'état libre dans la nature; pour le préparer il faut le retirer de ses combinaisons. C'est un gaz jaune vert, d'odeur forte, et qui exerce une action très nocive sur tous les êtres vivants. Sous pression modérée, il se condense en un liquide jaune vert, d'aspect huileux, qu'on prépare industriellement et qu'on met en vente dans des récipients métalliques. Le chlore, lui aussi, a la propriété d'entrer très facilement en combinaison.

Les composés du chlore sont très répandus dans la nature. Le plus important est le sel marin, cette matière bien connue, blanche,

soluble dans l'eau, et que nous ajoutons d'habitude à presque tous nos aliments.

L'acide chlorhydrique est une combinaison du chlore et de l'hydrogène.

Le *brome* est un liquide rouge brun qui ne laisse passer la lumière que quand il est en couches très minces. C'est un des ~~trois~~^{deux} éléments qui sont liquides à la température ordinaire. Déjà à la température ordinaire, il se transforme facilement en une vapeur jaune rouge, lourde, d'odeur extrêmement désagréable, et qui exerce sur tous les organismes une forte action caustique. Il partage, avec le fluor et le chlore, la propriété d'entrer très facilement en combinaison; cependant il la possède à un degré moindre que ces deux éléments. Il n'y a pas de brome à l'état libre dans la nature.

Parmi les combinaisons du brome, la plus connue est le *bromure de potassium*, sel blanc, aisément soluble dans l'eau, et qu'on emploie en médecine et en photographie. Les composés du brome sont répandus dans la nature, mais moins que ceux du chlore, de sorte que le brome fait partie des éléments déjà assez rares.

L'*iode* est une matière solide, cristalline, de couleur violet noirâtre. Il a un éclat voisin de l'éclat métallique. A la température ordinaire, il passe à l'état de vapeur, en faible proportion, mais assez pour avoir une odeur distincte et désagréable. A une température plus élevée, il fond et se transforme en une vapeur de belle couleur violette.

L'iode se dissout dans différents liquides et donne des solutions les unes brunes, les autres violettes. On emploie en médecine, sous le nom de *teinture d'iode*, une solution d'iode dans l'esprit-de-vin. C'est un liquide brun qui a l'odeur de ses deux composants.

L'iode n'existe pas à l'état libre dans la nature; ses composés sont peu répandus. On emploie à beaucoup d'usages l'*iodure de potassium*, sel blanc qui, par dégagement d'iode, prend facilement une teinte variant du jaune au brun.

B. GROUPE DE L'OXYGÈNE.

L'*oxygène* est un gaz qui constitue une grande partie de l'air atmosphérique (le cinquième, en chiffres ronds). A ce titre, il est d'une extrême importance pour la nature vivante. Le travail ou l'énergie dont les organismes ont besoin pour l'accomplissement de leurs fonctions, provient de la combinaison avec l'oxygène des matières dont ils sont composés. Tous les phénomènes de combustion, à l'aide des-

quels nous chauffons nos maisons et nous faisons fonctionner nos machines, demandent également de l'oxygène.

L'oxygène gazeux est incolore en couches minces, bleu s'il est en couches très épaisses. En le refroidissant très fortement, on peut le condenser en un liquide bleuâtre, qui bout à -180° .

A part les grandes quantités d'oxygène qui existent dans l'air à l'état libre, il y en a des masses énormes en combinaison. La plupart des substances composées que nous trouvons sur la surface terrestre contiennent de l'oxygène. La plus importante de ces combinaisons est l'eau (*cf.* p. 55). Au point de vue de la quantité, l'oxygène l'emporte de beaucoup sur tous les éléments de la surface terrestre.

La grande importance de l'oxygène et de ses combinaisons pour la vie en général, et le nombre extrêmement considérable de ses composés, donnent à cet élément une place exceptionnelle dans la chimie, et l'on peut dire qu'il est le plus important de tous les éléments.

Le *soufre* est une matière bien connue, jaune, solide, qui fond à 120° en donnant un liquide de la couleur du miel. Il s'enflamme facilement à l'air et brûle avec une flamme bleue pour donner une combinaison avec l'oxygène, gazeuse et facilement reconnaissable à son odeur piquante.

Le soufre n'est pas conducteur de l'électricité; par frottement, il se charge facilement d'électricité négative.

Le soufre est très répandu dans la nature. Dans les régions volcaniques, notamment, il en existe de grandes quantités, en partie à l'état de soufre pur et en partie mélangées de terre. De plus, on en trouve des quantités assez importantes dans les endroits où la tourbe ou la lignite donnent lieu à une décomposition de sels sulfurés.

En combinaison, le soufre se rencontre bien plus encore qu'à l'état d'élément. Comme combinaisons spécialement connues, nous pouvons citer le gypse et le plâtre.

Outre les composés du soufre dont nous avons déjà parlé, il existe une combinaison avec l'hydrogène qui s'impose à l'attention par son odeur intense et désagréable. Cette substance prend naissance dans la décomposition de beaucoup de matières animales, par exemple des œufs; et l'odeur d'œufs pourris qui se fait sentir dans ce cas est, en réalité, l'odeur de cette combinaison du soufre et de l'hydrogène.

Le *sélénium* et le *tellure* sont deux éléments très rares, dont les combinaisons sont analogues à celles du soufre, mais qui, à l'état libre, ont des propriétés très différentes. Le sélénium est d'habitude une matière d'un rouge noirâtre, solide, non conductrice de l'élec-

tricité; mais l'on connaît aussi au sélénium une autre forme sous laquelle il a un éclat à demi métallique et une certaine conductibilité électrique. Dans la nature, il n'existe pour ainsi dire qu'en combinaison; cependant on en trouve quelquefois des traces associées au soufre.

Le tellure est une matière grise, solide, d'éclat métallique, qui conduit l'électricité aussi bien qu'un métal, et se présente dans la nature, elle aussi, le plus souvent en combinaison.

C. GROUPE DE L'AZOTE.

L'*azote* est un élément gazeux qui se présente très généralement à l'état libre; la quantité d'azote en combinaison dans la nature est faible par rapport à celle de l'azote à l'état d'élément. Il forme la partie la plus importante de l'air atmosphérique, qui est un mélange (et non une combinaison chimique) de quatre parties d'azote (en volume) pour une partie d'oxygène. Comme on le sait par les propriétés bien connues de l'air, l'azote est incolore, inodore et insipide. Il se condense en un liquide par refroidissement, mais plus difficilement que l'oxygène. Son point d'ébullition est plus bas que celui de l'oxygène; il est au voisinage de -194° .

Les composés de l'azote, quoique moins abondants que l'azote libre, sont d'une grande importance, car les parties les plus essentielles des animaux et des végétaux sont des combinaisons où entre l'azote. En particulier, la substance qui forme les muscles et le protoplasma des cellules, auquel sont attachées les propriétés vitales proprement dites, contiennent de l'azote.

Parmi les combinaisons inorganiques de l'azote qui sont spécialement connues, nous citerons le salpêtre et le sel ammoniac.

L'azote libre, à l'opposé des éléments précédemment mentionnés, n'a qu'à un très faible degré la faculté d'entrer en réaction avec d'autres matières. Aussi le considère-t-on comme un élément paresseux ou indifférent au point de vue chimique. Pour obtenir des composés de l'azote, on ne peut pas, en général, partir de l'azote à l'état libre; il faut produire la matière cherchée à l'aide de composés déjà existants.

Le *phosphore* est un élément que l'on rattache à l'azote, non à cause d'une analogie directe de ces éléments, mais en raison de l'analogie des composés correspondants. Les éléments eux-mêmes, à l'état libre, sont extrêmement différents.

Le phosphore est connu sous deux formes différentes, qui ont des

propriétés tout à fait distinctes, mais qui, l'une et l'autre, au point de vue chimique, représentent du phosphore libre. Cela résulte de ce que ces deux matières, en réagissant avec d'autres substances, produisent les mêmes composés dans les mêmes proportions, et de ce qu'elles se transforment l'une dans l'autre sans laisser de résidu. On peut concevoir leur différence comme analogue à la différence entre l'eau et la glace, sauf que la transformation d'une forme de phosphore dans l'autre est plus difficile.

Sous sa première forme, le phosphore est une matière à demi transparente, de teinte jaune pâle; il a la propriété d'être brillant dans l'air humide; en même temps, il émet une sorte de fumée et se transforme en un liquide acide. Cela provient de ce que le phosphore, dès la température ordinaire, se combine avec l'oxygène : il subit une combustion lente. A température un peu plus élevée, la combustion devient rapide; le phosphore, brûlant avec une flamme claire, jaunâtre, se transforme en une fumée blanche.

Sous sa seconde forme, le phosphore est une poudre rouge noire, qui ne fume pas et ne luit pas à l'air, et qui ne s'oxyde pas d'une manière visible. De plus, ce *phosphore rouge* s'enflamme bien plus difficilement que le *phosphore blanc* dont nous avons parlé d'abord; mais, une fois enflammé, il se consume de la même manière que l'autre.

Ces deux formes se changent l'une en l'autre sous l'action de la chaleur; les conditions de ces transformations seront étudiées plus tard en détail.

Dans la nature, on ne trouve le phosphore que combiné. Ses combinaisons, elles aussi, jouent un rôle important dans la nature vivante. Les os des vertébrés contiennent des composés du phosphore et servent de point de départ pour la préparation de cet élément.

L'*arsenic* se rapproche beaucoup du phosphore par ses combinaisons, et même à l'état d'élément il a une certaine ressemblance avec lui. C'est une matière noire, à faible éclat métallique, et qui est conductrice de l'électricité comme les métaux. Quand on le chauffe, il se transforme en vapeur sans fondre au préalable; de même, par refroidissement, sa vapeur passe directement à l'état d'arsenic solide.

Dans la nature, l'arsenic existe à l'état libre et aussi sous forme de combinaisons, en particulier avec les métaux lourds.

La propriété la plus frappante de l'arsenic est sa grande toxicité. Tous ses composés sont plus ou moins toxiques. La plupart des empoisonnements par l'arsenic ont lieu au moyen d'une combinaison

de cet élément avec l'oxygène, qu'on appelle, dans le langage courant, *arsenic blanc* ou même arsenic tout court; c'est une poudre blanche, presque insipide, peu soluble dans l'eau.

D. GROUPE DU CARBONE.

Carbone. — La particularité, que nous avons déjà constatée pour différents éléments, de posséder plusieurs formes solides distinctes qui fournissent des composés parfaitement semblables, est encore plus marquée pour le carbone, car on connaît cet élément sous trois formes absolument différentes. Le charbon ordinaire, dont la forme la plus pure est le noir de fumée, le graphite, avec lequel on fait les crayons, et enfin le diamant, cette pierre précieuse incolore, très réfringente et extrêmement dure, sont tous trois des états du carbone, et dans toutes leurs transformations, ils donnent les mêmes produits en quantités égales.

A part ces formes du carbone libre, qui, en général, se présentent dans la nature mélangées d'impuretés, il existe d'innombrables composés ou dérivés du carbone. En même temps que le carbone existe en quantités énormes dans le monde inorganique (sous forme de carbonate de chaux), il est présent dans tous les *organismes* comme élément constitutif. Les différentes combinaisons du carbone qui se trouvent dans les animaux et les végétaux donnent naissance, sous l'action des agents chimiques, à d'innombrables combinaisons nouvelles. Plus que tous les autres éléments, le carbone est doué du pouvoir de former des dérivés distincts, et le nombre des substances qui contiennent du carbone dépasse le nombre des combinaisons des autres éléments à tel point que l'étude des composés du carbone forme, sous le nom de *chimie organique*, une partie spéciale de la chimie, et même la plus considérable par le nombre des substances étudiées.

Ces *combinaisons organiques*, dans le cas le plus simple, ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. A cette catégorie appartient le pétrole, qui représente un mélange de divers *carbures d'hydrogène* voisins par leur composition et leurs propriétés. Outre le carbone et l'hydrogène, il y a de l'oxygène dans les matières qu'on comprend sous le nom de *graisses*, et aussi dans les matières acides et sucrées qu'on trouve en abondance surtout dans les plantes. Les substances, analogues au blanc d'œuf, dont sont composés les nerfs et les muscles, et dans lesquelles tout spécialement ont lieu les phénomènes chimiques de la vie, contiennent, outre ces trois éléments,

de l'azote, et de plus, en général, du soufre et du phosphore. On reconnaît sans peine que toutes ces matières contiennent du carbone en les chauffant fortement. La « carbonisation » qui se produit alors consiste essentiellement en ce que les autres éléments s'échappent sous forme de combinaisons volatiles, laissant à l'état de charbon noir la partie du carbone qui n'est pas comprise dans ces combinaisons.

Après l'oxygène, le carbone doit être considéré comme le plus important des éléments.

Le *silicium* est un élément qu'on ne trouve pas à l'état libre sur la terre. Au contraire, sous forme de combinaison avec l'oxygène (*silice*) et de dérivés de la silice, c'est un des éléments les plus répandus.

Le silicium, comme le carbone, peut être obtenu sous des formes diverses : en poudre brune, ou en masses d'un gris de fer, cassantes, d'éclat métallique. Sous cette dernière forme, il est conducteur de l'électricité.

Une combinaison du silicium avec l'oxygène, la silice, forme sous le nom de *quartz* une grande partie du sol terrestre et des montagnes. La plupart des roches sont des combinaisons de la silice avec divers métaux, notamment des métaux légers. Le silicium est donc l'élément essentiel de l'écorce solide de la terre.

Le *bore* est un élément peu abondamment répandu dans la nature. Il n'existe jamais à l'état libre, et il faut le préparer en partant de ses combinaisons. Les propriétés du bore comme élément sont très analogues à celles du silicium.

Comme pour le silicium, la combinaison la plus importante du bore est celle qu'il forme avec l'oxygène. Elle est contenue dans le *borax*, sel qui sert à souder et à divers autres usages industriels. Le borax est le plus connu des composés du bore.

E. GROUPE DE L'ARGON.

Il existe dans l'air atmosphérique, en très petites quantités, divers gaz qui ont été découverts dans ces derniers temps et présentent cette particularité caractéristique qu'on n'a pu faire passer aucun d'entre eux à l'état de combinaison chimique. On ne les connaît donc qu'à l'état d'éléments.

Le plus anciennement connu est l'*argon*, qui constitue un peu plus du $\frac{1}{100}$ du poids de l'air et qu'on obtient comme résidu quand on fait entrer les autres éléments de l'atmosphère dans des combinaisons fixes. C'est un gaz incolore, et de plus inodore et insipide,

en raison de son incapacité à entrer en combinaison. Sa densité est plus grande que celle de l'air.

Outre l'argon, on a découvert encore quelques autres gaz d'égale indifférence chimique. Ils existent aussi dans l'air, mais en quantités beaucoup plus faibles; certains minéraux rares en renferment des quantités appréciables. Ces gaz sont appelés *hélium*, *néon* et *xénon*.

MÉTAUX LÉGERS.

F. GROUPE DES MÉTAUX ALCALINS.

Les métaux de ce groupe ont beaucoup de propriétés communes. Tous sont de densité faible, et certains même de densité inférieure à celle de l'eau. Leur aptitude à former des combinaisons chimiques est extrêmement développée. Aussi n'existent-ils pas à l'état libre dans la nature, et il faut même des moyens énergiques pour les retirer de leurs combinaisons. En raison de leur grande facilité de combinaison, ils exercent une action chimique sur la plupart des autres matières, de telle sorte qu'on ne peut les conserver purs qu'en usant de précautions spéciales.

Potassium. — Ce métal léger, lorsque sa surface est propre, est d'un bel éclat argenté; il fond très facilement, et à la température ordinaire il est déjà mou comme de la cire. Au rouge il passe à l'état de vapeur.

Dans la nature, le potassium n'existe que combiné. Ses composés les plus connus sont le *salpêtre* et le *carbonate de potassium*, qui sont deux sels de couleur blanche. Le plus important est la *carnallite*. On en trouve dans certains endroits de l'Allemagne de grandes quantités, qui sont probablement le résidu de l'évaporation d'une mer qui a existé autrefois en ces lieux. Les plantes ont besoin pour leur croissance des composés du potassium, et quand il n'y en a pas dans le sol, on en ajoute à la terre comme engrais sous forme de carnallite ou de chlorure de potassium, matière qu'on tire de la carnallite et qui est plus riche en potassium.

Beaucoup de combinaisons du potassium jouent dans l'industrie un rôle important. Le potassium joue un grand rôle aussi dans l'organisme de l'homme et des animaux; c'est une partie essentielle des globules rouges du sang.

Au potassium se rattachent deux éléments : le *rubidium* et le *cæsium*. Ils ont des propriétés presque complètement identiques à celles du potassium, tant comme éléments que dans leurs combinaisons.

Mais, à l'opposé du potassium, ils existent dans la nature en quantités extrêmement faibles.

Le *sodium* est, dans ses propriétés, très analogue au potassium. Ses composés, eux aussi, existent dans la nature en quantités énormes. Le plus connu et le plus important d'entre eux est le *sel marin* (p. 55), qui est un composé de chlore et de sodium. Ce sel sert de matière première pour préparer la plupart des autres combinaisons du sodium et aussi du chlore. La soude et le sel de Glauber sont aussi des composés du sodium.

Le *lithium* est un élément rare, moins voisin, par ses propriétés et ses combinaisons, des autres éléments du groupe que ces éléments ne le sont entre eux. Il ne sert à aucun usage important.

G. MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Les éléments qui composent ce groupe ont comme les métaux alcalins une densité faible et une très grande aptitude à entrer en combinaison. Mais, tandis que les métaux alcalins ne peuvent être placés au contact de l'air sans s'unir immédiatement avec l'oxygène, les métaux alcalino-terreux, pourvu qu'ils soient secs, restent généralement en présence de l'air sans éprouver de transformation. De plus, ils sont beaucoup plus durs, fondent et se volatilisent beaucoup plus difficilement et ainsi présentent davantage les propriétés des métaux ordinaires.

Le *magnésium* est un métal blanc, à peu près de la couleur de l'étain, et qui ne change pas au contact de l'air si la température est basse. Si on le chauffe, il prend feu et se combine avec l'oxygène, en donnant une lumière éblouissante.

Les combinaisons du magnésium sont très abondantes dans la nature. Presque toutes les roches qui contiennent de la silice contiennent aussi du magnésium sous forme de combinaison avec la silice. Il existe, en outre, d'autres minéraux où l'on trouve du magnésium. Plusieurs combinaisons du magnésium sont d'un emploi quotidien; les plus importantes sont la *magnésie*, combinaison du magnésium avec l'oxygène, et le sulfate de magnésium.

Comme les autres métaux légers, le magnésium n'existe pas à l'état métallique dans la nature.

Le *calcium* n'est guère mieux connu que le magnésium à l'état libre. Les combinaisons de cet élément se trouvent en très grandes quantités dans la nature et occupent une place des plus importantes dans l'écorce terrestre.

Parmi ces combinaisons du calcium nous citerons le carbonate de calcium et la *dolomie*, qui, outre le calcium, contient aussi du magnésium.

Une forme particulièrement pure du carbonate de calcium est le marbre, dont l'usage est bien connu. C'est avec du carbonate de calcium qu'on fait le mortier. Le plâtre et le ciment, qui servent à peu près au même usage que le mortier, contiennent du calcium. Les composés du calcium ont dans l'industrie des applications multiples.

Le *strontium* et le *baryum* sont des éléments qui l'un et l'autre à tous égards sont très voisins du calcium. Mais leurs combinaisons existent en quantités beaucoup moins grandes, quoiqu'ils ne soient pas à proprement parler des éléments rares.

Enfin, il faut aussi mentionner, comme appartenant à ce groupe, le *glucinium*. Il a le même rapport avec les métaux alcalino-terreux que le lithium avec les métaux alcalins; c'est-à-dire que ses analogies avec les autres éléments du groupe sont beaucoup moins prononcées que les analogies que ces éléments présentent entre eux. C'est un élément rare. On l'appelle en Allemagne *beryllium*, parce qu'il se trouve dans le minéral nommé *béryl*.

II. MÉTAUX TERREUX.

Les éléments de ce groupe ont plus encore que ceux du groupe précédent le caractère des métaux ordinaires. Parmi les nombreux métaux que nous pourrions citer ici, un seul, l'*aluminium*, mérite d'attirer notre attention, car les autres se présentent si rarement dans la nature qu'ils ne peuvent ni jouer un rôle notable dans la composition de l'écorce terrestre, ni présenter des applications industrielles ou médicales importantes.

L'*aluminium*, qui n'existe pas à l'état libre dans la nature, y est très répandu à l'état de combinaison avec l'oxygène et de dérivés de cette combinaison. Après l'oxygène et le silicium, il est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre. C'est une partie constitutive à peu près constante des minerais qui contiennent de la silice. Quand, sous l'influence de l'eau et des autres agents atmosphériques, ces roches se décomposent au point de vue mécanique et au point de vue chimique, il se sépare de l'*argile*, combinaison qui contient du silicium, de l'aluminium et de l'oxygène et qui, sous différentes formes, constitue une partie essentielle des roches sédimentaires. L'argile est, en outre, d'un emploi industriel très important : elle sert à la fabrication des briques, des vases, et de toutes sortes d'objets façonnés.

Depuis quelques années, on prépare l'aluminium métallique en grandes quantités par l'action du courant électrique sur les composés de ce métal. C'est, comme on le sait, un métal blanc, léger, qui se conserve bien à l'air sec, mais qui est aisément attaqué dans l'eau, et surtout dans l'eau chargée de sels.

Nous ne décrivons pas ici les autres métaux de ce groupe, qui sont très rares. Voici les noms des plus connus : scandium, yttrium, lanthane, cérium, néodyme, praséodyme, ytterbium.

MÉTAUX LOURDS.

I. GROUPE DU FER.

Le *fer* est un élément dont les propriétés sont bien connues, en raison de son emploi universel. C'est un métal dur, qui fond très difficilement, il ne se modifie pas en présence d'air parfaitement sec, mais à l'air humide et sous l'action de différentes substances il se rouille très facilement, c'est-à-dire qu'il entre en combinaison avec l'oxygène de l'air.

La diversité de propriétés que présente le fer sous ses différentes formes : fer coulé, fer forgé, acier, provient de la présence en faibles quantités d'autres matières, parmi lesquelles le carbone tient la place principale. Les propriétés du fer pur se rapprochent surtout de celles du fer forgé qui est la forme industrielle la plus pure de ce métal.

Le fer n'existe dans la nature à l'état d'élément que d'une façon exceptionnelle; mais ses combinaisons sont répandues en tous lieux et très abondantes. Comme quantité totale il vient après l'aluminium, mais avant le calcium et le magnésium.

Quoique les combinaisons du fer n'existent qu'en petites quantités dans les organismes animaux et végétaux, elles paraissent y jouer un rôle très important, car les globules rouges du sang des vertébrés et la matière verte des plantes contiennent également du fer.

Au fer se rattachent trois éléments étroitement apparentés entre eux, le *manganèse*, le *cobalt* et le *nickel*. Tous trois sont des éléments peu abondants dans la nature, sans être cependant encore des éléments rares.

Le *manganèse*, à l'état métallique, ressemble beaucoup au fer, sauf qu'il se rouille encore plus facilement que lui; sa surface prend alors une couleur noirâtre. A l'état métallique il n'est pas beaucoup employé. Au contraire, sa combinaison avec l'oxygène, qui porte le

nom de *pyrolusite* et qui sert à fabriquer une couleur utilisée en poterie, a de multiples et importantes applications industrielles.

Le *cobalt* présente, même à l'air humide, beaucoup plus de résistance à l'oxydation que le fer et le manganèse, mais sous forme de métal pur il n'a pas d'application importante. Ce qu'il a de plus remarquable est que sa combinaison avec l'oxygène se dissout dans le verre en lui donnant une teinte bleu foncé. Aussi est-il employé à la préparation d'une couleur bleue, le bleu de cobalt ou smalt, ainsi qu'à la coloration du verre et des poteries d'argile cuite.

Le *nickel* est encore plus inaltérable que le cobalt au contact de l'air. Aussi l'emploie-t-on à la fabrication d'objets qui doivent être capables de résister à la chaleur et à l'humidité. De plus, on recouvre de nickel, à l'aide du courant électrique, des objets métalliques faits en d'autres métaux. Ces objets nickelés conservent très longtemps l'éclat argentin du nickel, car ce métal est assez dur et tenace. C'est en cela que consiste l'importance du nickel au point de vue des applications pratiques. Les combinaisons du nickel ne jouent aucun rôle notable.

Allié au cuivre et au zinc, le nickel constitue le maillechort.

Le *chrome* est un élément très analogue au fer, sauf qu'il est plus dur et plus cassant. Il ne se transforme pas sous l'action de l'air, mais il est facilement attaqué par un grand nombre de liquides. Il n'est d'aucun usage comme métal pur, mais on en ajoute à l'acier pour l'améliorer.

Dans la nature, il se présente principalement sous la forme d'une combinaison avec l'oxygène qui contient également du fer et porte le nom de fer chromé.

Il forme des combinaisons très variées, parmi lesquelles il faut citer l'acide chromique et le chromate de potassium qui servent à beaucoup d'usages industriels. Le jaune et le rouge de chrome dont se servent les peintres sont aussi des dérivés de l'acide chromique.

Au chrome se rattachent par leurs propriétés chimiques plusieurs éléments métalliques qui se présentent rarement et n'ont pas une grande importance. Il suffira pour le moment de les nommer; ce sont le molybdène, le tungstène et l'uranium.

Le *zinc* et le *cadmium* sont voisins à beaucoup d'égards des métaux du groupe du fer, tout en présentant d'autre part une certaine analogie avec le magnésium.

Le *zinc* est un métal bien connu, d'un blanc grisâtre, un peu plus résistant à l'air que n'est le fer, mais inférieur à ce métal en ce qu'il est plus fusible et moins résistant au point de vue mécanique.

Comme il est facile à laminier et à souder, il trouve son emploi partout où l'on peut se servir, sous forme de plaques minces, d'un métal médiocrement solide, mais résistant assez bien à l'eau.

Le zinc n'existe dans la nature que sous forme de combinaisons. La plus importante est sa combinaison avec le soufre; on l'appelle la *blende*.

Le *cadmium* est un métal fusible, très analogue au zinc, sauf qu'il est encore plus mou et plus fusible. Il se trouve associé en petites quantités au zinc dans ses composés naturels. La couleur employée par les peintres qui porte le nom de *jaune de cadmium* (en abrégé *cadmium*), est une combinaison du cadmium et du soufre.

K. GROUPE DU CUIVRE.

Les métaux compris dans ce groupe se distinguent des précédents en ce qu'ils résistent davantage à l'action chimique de l'air et de l'eau. A vrai dire, ils ne possèdent pas tous ce caractère au même degré : tandis que certains éléments de ce groupe appartiennent à la catégorie des métaux nobles, qui, dans les conditions ordinaires, n'éprouvent aucune modification, d'autres se recouvrent plus ou moins vite, sous l'action de l'air humide, de composés oxygénés dont la présence leur fait perdre l'éclat métallique. Mais d'ordinaire l'action de l'air humide ne se fait sentir qu'à la surface, de sorte qu'en somme les métaux de ce groupe présentent une plus grande résistance aux actions chimiques qui tendent à les détruire.

A cette propriété se rattache immédiatement, pour tous ces métaux, celle de pouvoir être retirés plus aisément que les précédents de leurs minerais naturels. Pour la même raison, on les trouve plus fréquemment à l'état libre. C'est dans ce groupe et dans le suivant que se rangent les métaux qui ont servi les premiers à des usages industriels. Le métal dont parlent les plus anciens documents écrits, et qu'on désigne d'ordinaire par le mot *bronze* est un mélange qui a pour ingrédient principal l'élément type de ce groupe, le cuivre.

Le *cuivre* est un métal anciennement connu, dont la couleur rouge ne se retrouve chez aucun autre métal. On n'observe sa couleur que sur des surfaces récemment préparées, car il se ternit rapidement à l'air et se recouvre d'une couche de combinaisons oxygénées et sulfurées. Cette couche est d'ailleurs très mince, et ne prend pas d'épaisseur notable, même au bout d'un grand nombre d'années.

Le cuivre conduit remarquablement l'électricité, aussi l'em-

ploie-t-on pour les conducteurs électriques de toute espèce. Sa résistance aux actions chimiques, sa solidité et sa haute température de fusion le rendent propre à beaucoup d'autres usages techniques.

Le cuivre, à l'état de métal, n'est pas rare dans la nature, mais ses combinaisons avec le soufre et l'oxygène existent en bien plus grande abondance.

Parmi ses combinaisons particulièrement connues, il faut citer le *sulfate de cuivre*, sel bleu qui existe en cristaux.

Le *plomb* est un métal de couleur grise, peu résistant. Sa densité est grande et son point de fusion peu élevé. Ses surfaces, quand elles sont récentes, présentent un vif éclat métallique, mais elles se ternissent vite en absorbant l'oxygène de l'air. La couche oxygénée reste mince, et dans cet état le plomb résiste très longtemps à l'action de l'oxygène. Il se comporte de la même manière à l'égard de beaucoup d'autres agents, et pour cette raison il est indispensable dans beaucoup d'usines où l'on prépare des matières acides.

Le plomb pur est peu employé parce qu'il est trop mou. On peut, en l'alliant à d'autres métaux, le rendre plus dur sans lui faire perdre sa résistance aux actions chimiques. Il sert aussi à recouvrir d'autres métaux, en particulier le fer.

Dans la nature, le plomb se présente surtout sous la forme d'une combinaison avec le soufre qui porte le nom de *galène* et qui est le plus important des minerais de plomb.

Les composés du plomb servent à de multiples usages industriels. La litharge est une combinaison du plomb et de l'oxygène, la céruse est une combinaison du plomb avec l'acide carbonique.

Sur l'organisme, les composés du plomb agissent comme des poisons lents : les effets produits par de petites quantités de ces substances ne sont pas perceptibles, mais ils s'additionnent et finissent par produire des troubles pathologiques très graves.

Le métal rare appelé *thallium* se rapproche du plomb à beaucoup d'égards, tandis qu'à d'autres points de vue il est analogue aux métaux alcalins.

Le *mercure* est un métal liquide à la température ordinaire; il se solidifie à -39° et bout à $+357^{\circ}$. Il fait partie des métaux qu'on appelle « nobles » : il reste brillant parce qu'il ne se combine pas avec l'oxygène au contact de l'air humide. Mais cette combinaison a lieu si l'on élève la température (p. 48).

Comme il est le seul métal liquide à la température ordinaire, on l'emploie beaucoup dans les appareils de physique, par exemple le thermomètre et le baromètre; il sert aussi à divers autres usages

scientifiques. Le fait qu'il reste intact à l'air augmente beaucoup son utilité; de même sa densité considérable lui permet de rendre beaucoup de services.

Il existe dans la nature à l'état libre, mais plus souvent à l'état de combinaison avec le soufre. Cette combinaison s'appelle *cinabre*; la couleur du même nom employée par les peintres est du sulfure de mercure particulièrement pur, et généralement de provenance industrielle.

Les composés solubles du mercure sont des poisons violents; ils sont de grand usage en médecine.

L'*argent* est un métal blanc qui reste intact à l'air humide. Le revêtement brunâtre que présentent quelquefois les objets en argent tient à la formation d'un composé sulfuré sous l'action d'air chargé de soufre ou de substances qui contiennent du soufre.

L'argent appartient à la catégorie des métaux précieux parce qu'on le trouve dans la nature en quantités relativement faibles; c'est pour cette raison, et aussi parce qu'il reste intact à l'air, qu'on l'emploie généralement pour la fabrication des monnaies.

Dans la nature, il se présente en partie à l'état libre, en partie combiné avec le soufre et l'arsenic.

Les composés de l'argent sont d'un grand emploi en photographie: un grand nombre d'entre eux ont la propriété de se modifier sous l'action de la lumière, ce qui permet de s'en servir pour obtenir l'image des objets. Les combinaisons de l'argent avec les halogènes (chlore, brome, iode) sont les plus employées à cet usage.

Les composés de l'argent sont des poisons pour l'organisme. La *Pierre infernale* est un sel soluble dont on utilise en médecine l'action caustique. La coloration noire que prennent les parties du corps soumises à la pierre infernale tient à la transformation, sous l'influence de la lumière, des composés obtenus. Dans les laboratoires, cette substance est employée en solution comme réactif des halogènes.

L. AUTRES MÉTAUX.

Pour donner une première idée de tous les éléments, il est sans inconvénient de ranger dans un dernier groupe unique tous les métaux qui n'ont pas pris place dans les groupes précédents. Il ne se trouve en effet, parmi eux, qu'un petit nombre de métaux connus et importants. On trouvera, à la fin de cet ouvrage, une classification moins superficielle, reposant sur les propriétés chimiques de ces derniers métaux.

Ils se distinguent en deux subdivisions naturelles ; l'une comprend les éléments non nobles, c'est-à-dire qui éprouvent des modifications chimiques sous l'action de l'air ; l'autre comprend les métaux nobles. A la première, appartiennent l'*antimoine*, le *bismuth* et l'*étain* ; dans la seconde, se rangent l'*or*, le *platine* et les métaux analogues. La première comprend encore plusieurs autres métaux qu'il est inutile de décrire à présent, étant donné leur rareté et leur médiocre importance ; il y aura lieu seulement de les mentionner afin d'être complet.

L'*antimoine* est un métal blanc, cassant, qui fond au rouge et reste à peu près inaltéré en présence de l'air. Quand on le chauffe, il brûle assez facilement en donnant une combinaison avec l'oxygène, de teinte jaune à chaud et blanche à froid.

Dans la nature, il se présente surtout sous la forme d'une combinaison avec le soufre, grise, douée d'éclat métallique. On appelle cette combinaison *stibine*.

L'antimoine à l'état pur n'est d'aucun usage industriel. Mélangé au plomb, il constitue le plomb dur (hartblei) (p. 68), et aussi l'alliage dont on fait les caractères d'imprimerie.

En médecine, différents composés de l'antimoine sont employés pour leur action émétique. Le plus connu est le tartre stibié, sel de composition complexe.

En raison de l'ensemble de ses propriétés chimiques, il y aurait eu lieu de rattacher l'antimoine à l'arsenic, dont il est très voisin à beaucoup d'égards. Cependant, les caractères métalliques sont si prononcés dans l'antimoine et dans le bismuth, qui se rattache à l'antimoine, qu'il a paru plus convenable de les placer dans ce dernier groupe.

Le *bismuth* est un métal cassant, blanc, un peu teinté de rouge ; comme l'antimoine, il conserve son éclat dans les conditions ordinaires, et ce n'est qu'à une température plus élevée qu'il se combine en quantités appréciables avec l'oxygène de l'air. Il fond assez facilement. Il existe dans la nature à l'état libre ; on le trouve en outre combiné avec le soufre.

On emploie le bismuth en alliage avec divers métaux ; de plus certaines de ses combinaisons sont utilisées en médecine.

Il faut rattacher au groupe de l'antimoine et du bismuth plusieurs métaux rares que nous ne ferons ici que nommer ; ce sont le *vandium*, le *niobium*, le *tantale*. On peut également placer ici le *gallium* et l'*indium*, quoiqu'ils soient apparentés de moins près à ce groupe.

L'*étain* est un métal connu depuis l'antiquité, de couleur blanche, assez résistant à l'action de l'eau et de l'air; il fond facilement.

Il se trouve dans la nature presque uniquement sous la forme d'une combinaison avec l'oxygène, la cassitérite, dont il est facile de le retirer en faisant fondre ce produit en présence de charbon. La facilité de la préparation explique qu'il ait été connu si tôt.

On emploie l'étain métallique à la fabrication d'ustensiles, tuyaux, etc., pour lesquels sa résistance, notamment à l'humidité, est d'une utilité essentielle. De plus, on recouvre d'étain d'autres métaux comme le fer ou le cuivre, pour prévenir la formation de leurs composés oxygénés. Dans le cas du fer, on a pour but la conservation des objets; dans le cas du cuivre, on évite la formation de combinaisons dangereuses (par exemple dans les ustensiles de cuisine).

L'étain entre également dans divers alliages; à l'état d'amalgame d'étain, c'est-à-dire mélangé au mercure, il sert à recouvrir les miroirs.

Les composés de l'étain sont employés surtout dans la teinturerie et dans l'industrie chimique.

À l'étain se rattachent plusieurs métaux assez rares, qu'il y a lieu de nommer maintenant. Ce sont le *titane*, le *germanium*, le *zirconium*, le *thorium*. L'oxyde de thorium forme l'élément essentiel des « manchons à incandescence ».

L'*or* est un métal jaune, lourd, qui ne se modifie en présence de l'air ni à froid ni à chaud, et qui reste également insensible à beaucoup d'autres actions chimiques. Quand on chauffe celles de ses combinaisons dont les autres éléments peuvent se volatiliser, il reste à l'état pur comme résidu. Aussi peut-on en faire le type du métal « noble », c'est-à-dire qui répugne à toute combinaison chimique.

Dans la nature, l'or se trouve presque toujours à l'état métallique. Il est quelquefois mélangé ou allié à d'autres métaux nobles, en particulier à l'argent.

L'usage de l'or comme parure et comme monnaie est bien connu. Sa rareté le rend d'une valeur considérable; son inaltérabilité le rend propre à servir de monnaie.

Les composés de l'or n'ont pas d'application importante; c'est avec l'aide du chlore qu'on les obtient le plus commodément.

Le *platine* est un métal gris très difficilement fusible, qui, au point de vue des combinaisons chimiques, se comporte de la même manière que l'or. Aussi, l'emploie-t-on à la fabrication d'appareils de chimie qui ont besoin d'être résistants à la fois aux hautes températures et aux fortes actions chimiques. À cet égard il ne sert pas seulement dans les laboratoires, mais aussi et souvent dans l'industrie.

Dans la nature il se trouve à l'état libre, mélangé à d'autres métaux de propriétés analogues. Ces métaux, étant beaucoup plus rares encore que le platine, ne sont employés qu'exceptionnellement. Ce sont le *ruthénium*, le *rhodium*, le *palladium*, l'*osmium* et l'*iridium*.

Historique. — La notion d'*élément* apparaît déjà dans la philosophie grecque, mais avec un sens tout différent de sa signification moderne et en désaccord avec l'expérience. L'opinion la plus répandue était celle d'Aristote, qui admettait quatre éléments : le feu, l'air, l'eau et la terre. On ne concevait pas ces éléments comme les principes constitutifs de toutes les substances, mais plutôt comme les représentants des quatre propriétés fondamentales, qui étaient pour Aristote l'humidité, la sécheresse, la chaleur et le froid.

Au cours du lent développement des connaissances chimiques pendant le moyen âge, on s'aperçut que ces propriétés fondamentales avaient été choisies d'une manière très malheureuse, et que d'autres propriétés étaient en rapport bien plus étroit avec les modes d'action des diverses substances. On chercha des représentants à ces propriétés. On donna pour représentation sensible aux propriétés *métalliques*, le *mercure*; à la *combustibilité*, le *soufre*; à la *solubilité* dans l'eau et à la faculté d'avoir une *saveur*, le *sel*; à l'*inaltérabilité* sous l'action de l'eau et du feu, la *terre*. On considéra ces quatre matières comme les éléments. Cette conception, elle aussi, reposait principalement sur l'idée que les propriétés représentées par ces éléments pouvaient être à volonté communiquées et retirées à la « matière » indifférente à l'aide d'opérations convenables. C'est conformément à ces vues théoriques qu'on s'efforçait de communiquer par des moyens artificiels les propriétés de l'or, le métal le plus précieux, à des métaux de moindre valeur, et ainsi de faire de l'or.

De même que le résultat négatif de toutes les tentatives pour réaliser un *perpetuum mobile*, conduisit à la loi positive de la conservation de l'énergie, de même le résultat négatif des tentatives pour faire de l'or conduisit à cette loi positive : on ne peut produire les éléments qu'au moyen de leurs combinaisons, et jamais en partant d'autres éléments ou de combinaisons où n'entrent pas les éléments cherchés. En d'autres termes, il y a une *loi de la conservation des éléments* : elle porte que par des processus chimiques quelconques, exécutés avec des quantités déterminées d'éléments déterminés, on ne peut obtenir que ces mêmes éléments avec leurs quantités primitives (ou des combinaisons de ces éléments telles que les quantités primitives soient conservées), et jamais d'autres éléments.

La connaissance de cette loi n'a pas été obtenue d'un seul coup par un savant déterminé; elle s'est établie peu à peu comme un résultat de l'expérience universelle. Elle est née en même temps que la notion de l'élément conçu comme matière pondérable (au sens expliqué page 52. Tandis que dans l'antiquité et au moyen-âge les éléments étaient essentiellement des propriétés attachées aux substances, les éléments au sens moderne du mot sont les matières les plus simples auxquelles arrive l'analyse chimique. L'élaboration de cette notion, dans ce qu'elle a d'essentiel, est l'œuvre du chimiste et physicien anglais *Robert Boyle* (vers 1660).

C'est surtout au XVIII^e et au XIX^e siècles qu'on a appris à caractériser et à distinguer les divers éléments. En particulier, au début du XIX^e siècle, l'anglais *H. Davy* découvrit les métaux légers, dont les oxydes avaient été jusqu'alors considérés comme des éléments, parce qu'on ne savait les décomposer. Il établit aussi la nature élémentaire des halogènes.

Une méthode féconde de découverte d'éléments nouveaux a été trouvée au milieu du XIX^e siècle par le chimiste allemand *Robert Bunsen*. Il enseigna à reconnaître d'après les radiations émises par les vapeurs incandescentes des diverses substances, les éléments qui entrent dans ces substances. Lui-même, par ce procédé, découvrit deux éléments nouveaux, et presque toutes les découvertes qui ont eu lieu depuis dans ce domaine ont été faites à l'aide de sa méthode, qu'on appelle l'*analyse spectrale*.



CHAPITRE V.

L'OXYGÈNE.

Généralités. — Nous entrons avec ce chapitre dans l'étude plus détaillée des éléments considérés en particulier et de leurs combinaisons. Nous observerons, en général, l'ordre suivant : traiter, à propos de chaque élément, de ses combinaisons avec les éléments antérieurement étudiés.

En même temps que nous ferons l'histoire naturelle descriptive des diverses *matières*, nous traiterons des *lois* générales de la chimie, en expliquant chacune d'entre elles, au moment où il y aura lieu de l'appliquer pour la première fois. Nous avons cherché à ordonner l'ensemble du sujet de façon à réaliser ces deux conditions, sans jamais sacrifier ni l'une ni l'autre.

A l'occasion des lois chimiques, nous parlerons de lois et de relations qui, d'ordinaire, sont expliquées en physique. C'est que la connaissance de ces lois est de grande importance pour l'intelligence exacte des phénomènes chimiques; et il est nécessaire de les présenter sous l'aspect qui rend possible au chimiste leur application immédiate.

L'oxygène — Les explications présentées à propos du phénomène de la combustion nous avaient donné une connaissance sommaire de l'oxygène, en tant qu'élément jouant un rôle essentiel dans ce phénomène (p. 45). Mais nous n'avions défini cette matière que dans la mesure où il le fallait pour notre but immédiat. Il s'agit maintenant de compléter nos connaissances sur l'oxygène.

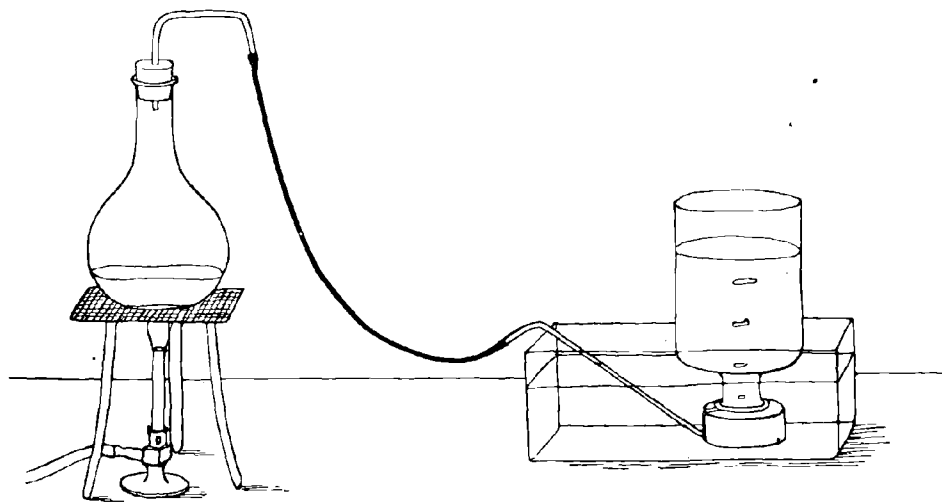
Préparation par le chlorate de potassium. — La préparation de l'oxygène par l'oxyde de mercure est, comme nous l'avons vu, une opération qui exige une température assez élevée, et qui, de plus, s'accomplit lentement. Aussi, est-il désirable, pour étudier de plus près les propriétés de l'oxygène, d'en avoir une source plus abondante. Il y a bien dans l'air des quantités énormes d'oxygène, mais il est difficile de le débarrasser des autres matières avec lesquelles il y est mélangé.

La substance connue sous le nom de *chlorate de potassium*, qu'on emploie comme médicament, pour les feux d'artifices, pour la fabrication des matières explosives, etc., nous fournit la source d'oxygène pur que nous cherchons.

En employant le même moyen qu'avec l'oxyde de mercure, c'est-à-dire en chauffant, nous pouvons retirer du chlorate de potassium de l'oxygène en bien plus grandes quantités et à une température bien plus basse. La production d'oxygène devient encore plus facile si l'on mélange au chlorate de potassium certains autres corps; par exemple le bioxyde de manganèse, dont nous avons déjà parlé (page 65), active beaucoup le dégagement. Il le fait sans subir lui-même de changement (¹); la raison de cette action sera expliquée plus tard.

Si nous chauffons une certaine quantité de chlorate de potassium, mélangée au quart de son poids de bioxyde de manganèse, dans un ballon en verre mince muni d'un tube de dégagement, nous observons bientôt une production de gaz si rapide qu'il faut, de temps en

Fig. 11.



temps, éloigner la flamme pour que la pression du gaz dégagé ne fasse pas sauter le ballon. Nous recueillons le gaz, comme précédemment, dans des flacons sur la cuve à eau (*fig. 11*).

(¹) Le bioxyde de manganèse peut, à lui seul, fournir de l'oxygène si on le chauffe, mais non à la température à laquelle se décompose le chlorate de potassium.

Comment on reconnaît l'oxygène. — Il faut, tout d'abord, nous assurer que nous avons réellement affaire à de l'oxygène. Dans ce but, nous nous rappelons que nous avons reconnu l'oxygène à ce qu'il rallumait un morceau de bois encore rouge que nous en approchions. Nous répétons l'expérience avec le gaz dégagé par le chlorate de potassium, et nous observons le même phénomène. Un bout de bois incandescent est un *réactif* de l'oxygène, et la *réaction* consiste en ce qu'il s'enflamme.

Explication de cette réaction. — Comme la combustion du bois dans l'air se fait aux dépens de l'oxygène que l'air contient, on peut se demander pourquoi le phénomène prend dans l'oxygène pur et dans l'air des aspects si profondément distincts. Voici la réponse.

La combustion du bois engendre une certaine quantité de chaleur, qui sert à chauffer les produits gazeux de la combustion; et plus la température s'élève, plus la lumière émise devient brillante et la combustion rapide. Quand la combustion a lieu dans l'*air*, la chaleur produite ne chauffe plus seulement les gaz résultant de la combustion, mais aussi l'azote que l'air contient mélangé à l'oxygène, et qui est quatre fois plus abondant que cet oxygène. La quantité de matière à chauffer étant alors bien plus grande, la température ne s'élève pas autant, et les phénomènes de combustion sont beaucoup moins vifs dans l'air que dans l'oxygène pur.

On peut vérifier ce résultat obtenu déductivement (page 50) en mélangeant l'oxygène à d'autres gaz qui ne sont ni combustibles, ni propres à entretenir la combustion; dans un mélange de ce genre, la vivacité de la combustion apparaît effectivement comme beaucoup moins grande; et si la proportion d'oxygène est faible, il ne se produit plus aucune combustion vive.

Combustion d'autres substances. — De l'explication qui vient d'être donnée il résulte que d'autres matières qui sont combustibles dans l'air doivent présenter dans l'oxygène des combustions plus vives. On peut même s'attendre à ce qu'il y ait des matières qui, dans l'air, ne peuvent entrer en combustion vive, faute d'y atteindre la température nécessaire, mais qui entrent en combustion vive dans l'oxygène pur. L'expérience confirme ces deux raisonnements.

Le premier de ces deux phénomènes s'observe dans le cas du soufre et du phosphore. Le soufre brûle dans l'air avec une faible flamme bleue, à peine visible au grand jour. Mais si, à l'aide d'une longue cuiller en fer, on transporte du soufre qui brûle dans un

flacon rempli d'oxygène, il s'enflamme énergiquement et brûle rapidement avec une flamme bleue éclatante.

La différence est encore plus nette pour le phosphore. Allumons du phosphore dans une cuiller à long manche, il brûle dans l'air avec une flamme jaune blanchâtre, pareille à celle d'une bougie. Si l'on met la cuiller dans l'oxygène, le flacon se remplit aussitôt d'une clarté éclatante comme la lumière du soleil.

Combustion du fer. — Comme substance qu'il n'est pas facile de faire brûler dans l'air, nous avons par exemple le *fer*. Si l'on chauffe dans l'air un morceau de fer, un ressort de montre par exemple, il s'unit sans doute à l'oxygène, et par cette combinaison se transforme en une masse grise, cassante, qui saute en morceaux si l'on essaye de la ployer. Mais il ne brûle pas, et ce n'est qu'en jetant dans la flamme des petits morceaux de fer (p. 42) qu'on peut les chauffer assez fort pour qu'ils brûlent.

Dans l'oxygène pur la combustion du fer est bien plus facile. Un mince ressort d'acier, au bout duquel on a fixé un morceau d'amadou ou une amorce, brûle dans l'oxygène comme du bois. D'abord l'amadou en brûlant donne une flamme vive, sous l'action de laquelle le bout du ressort est porté au blanc; puis le fer commence à brûler en jetant des étincelles, et le produit de la combustion tombe au fond par fragments successifs sous forme de scories chauffées à blanc. Pour que le flacon n'éclate pas, il est bon qu'il ait été préalablement rempli d'eau jusqu'au tiers.

Oxydes. — Presque tous les éléments chimiques peuvent s'unir à l'oxygène et former ainsi, en augmentant de poids, des matières nouvelles. D'après le nom de cet élément (nom qui est tiré du grec), on donne à ses combinaisons avec les autres éléments (et aussi avec certains composés) le nom d'*oxydes*. Ainsi l'oxyde de mercure, comme nous l'avons déjà vu, est un composé de mercure et d'oxygène. L'oxygène et ses composés sont universellement répandus dans la nature. Comme il existe dans l'air atmosphérique qui enveloppe toute la surface terrestre et en pénètre tous les replis, les substances qui peuvent se combiner avec l'oxygène à la température ordinaire ont dû le faire abondamment au cours des âges. C'est là une des raisons qui font que les composés de l'oxygène sont si répandus dans la nature.

Pourquoi il subsiste des matières combustibles. — Les matières combustibles, c'est-à-dire capables de se combiner avec l'oxygène,

existent dans la nature en grandes masses à l'état de matières non oxydées, et il y a lieu de se demander pourquoi elles n'ont pas brûlé depuis longtemps. Ainsi, un morceau de charbon ou de soufre peut rester à l'air des années et même des siècles sans subir de combustion. Pour qu'il brûle il faut qu'il soit allumé, et nous devons nous demander quelle condition nouvelle se trouve réalisée par le fait qu'on l'allume.

L'acte d'allumer consiste à chauffer une partie du corps combustible jusqu'à une température élevée (de 500° à 600° environ). La façon dont on produit cette élévation de température est indifférente; ce qui importe, c'est d'une part la température et, d'autre part, la présence de l'oxygène. La partie chauffée commence à brûler; et, par suite de cette combustion, il se dégage une certaine quantité de chaleur qui échauffe les parties voisines du corps considéré. La combustion se propage dans ces parties, et ainsi se poursuit le phénomène jusqu'à ce que tout soit consumé.

La seule chose par laquelle les parties qui brûlent se distinguent de celles qui ne brûlent pas est la température. Il semble d'après cela que l'aptitude à se combiner avec l'oxygène n'apparaisse dans la plupart des substances qu'à une température élevée. Cependant cette interprétation ne serait pas tout à fait exacte. Si l'on fait les recherches appropriées, on ne trouve pas de température à laquelle exactement la combustion commence, de telle sorte qu'au-dessous de ce point il ne se produise pas de combustion. Il y a, au contraire, transition insensible.

Les matières combustibles s'unissent donc avec l'oxygène à toutes les températures, mais avec des vitesses très variables. Plus la température est élevée, plus la combinaison a lieu rapidement; quand la température baisse, le phénomène devient de plus en plus lent et diminue bientôt au point d'échapper à l'observation.

Combustion lente. — Un corps peut donc, à certaines températures moyennes, commencer à se combiner avec l'oxygène sans pour cela s'enflammer. Il ne s'enflamme que quand la chaleur développée par la combustion a porté les parties voisines de celle qui brûle à une température telle, qu'elles aussi se mettent à brûler avec une vitesse suffisante. La température atteinte par ces parties voisines dépend, d'une part, de la quantité de chaleur qui leur est fournie par la combustion; d'autre part, de la quantité de chaleur qu'elles perdent par conduction et par rayonnement. C'est seulement quand la chaleur fournie dépasse assez la chaleur perdue pour maintenir la

température de combinaison rapide, que la combinaison rapide peut avoir lieu. Il s'ensuit que, dans la mise en train de la combustion spontanée, la forme et la disposition des matières ont autant d'importance que leur nature. C'est d'ailleurs ce que nous apprenons par une expérience quotidienne en allumant nos combustibles usuels.

Influence de la température sur la vitesse de combustion. — La loi d'après laquelle la vitesse des phénomènes chimiques, autrement dit le rapport des quantités de matière transformées au temps nécessaire à la transformation, croît rapidement quand la température s'élève, est tout à fait générale et s'applique à toutes les espèces de phénomènes chimiques. D'une façon générale, nous n'avons pas de raison d'admettre qu'aucun phénomène chimique puisse se produire seulement à de hautes températures et non à des températures moins élevées. Quand nous ne remarquons pas de changement, cela tient uniquement à ce que le changement est trop lent pour que nous puissions l'observer.

Notre provision de houille se consume dans notre cave aussi bien que dans le poêle ; seulement dans le premier cas la lenteur du phénomène est telle que, même au bout de plusieurs années, nous ne trouverions pas de diminution appréciable de la quantité de houille. Si de grandes quantités de houille sont placées dans des conditions qui s'opposent à la dissipation de la chaleur produite par la combustion lente, la température s'élève, le processus s'accélère, et il peut devenir assez rapide pour se transformer en combustion vive. Ce phénomène est ce qu'on appelle l'*inflammation spontanée du charbon*.

Propriétés physiques de l'oxygène. — Pour déterminer la *densité* de l'oxygène il faut mesurer le poids d'une quantité donnée de ce gaz et le volume qu'elle occupe (p. 33). Il est facile de mesurer le volume à l'aide d'un tube de verre gradué en centimètres cubes. Le poids est plus malaisé à déterminer, car l'oxygène étant léger, il faudrait se servir de grands récipients qui rendraient la pesée incommode. Aussi emploierons-nous un procédé indirect.

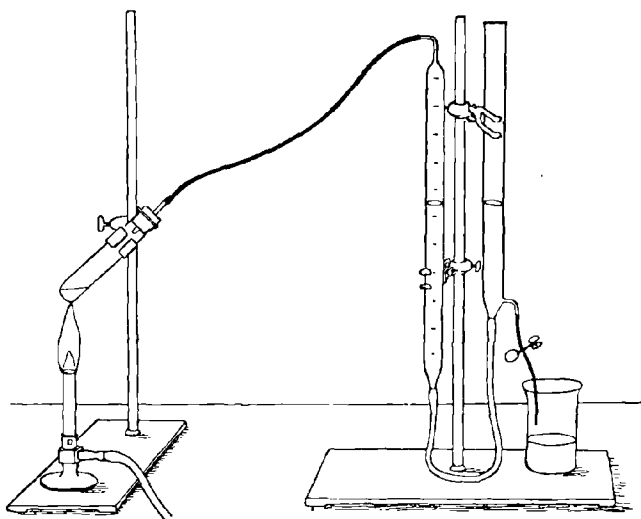
Le chlorate de potassium, comme nous l'avons vu, donne de l'oxygène quand on le chauffe. Il reste dans le récipient une substance de couleur blanche ; aucune autre matière ne résulte de la décomposition. Si donc on détermine le poids du chlorate de potassium employé, et après la réaction le poids du résidu, la différence est égale au poids de l'oxygène produit. En recueillant l'oxygène dans un réci-

vient approprié (*fig. 12*), on peut lire son volume et évaluer sa densité suivant la formule

$$d = \frac{m}{v}.$$

Si l'on fait l'expérience avec un gramme de chlorate de potassium, on trouve qu'après décomposition intégrale, l'appareil étant revenu

Fig. 12.



à la température ordinaire, l'oxygène produit occupe en chiffres ronds 290cm^3 . La perte de poids subie par le chlorate de potassium s'élève à $0^{\text{e}}, 392$. La densité de l'oxygène est donc $0,00135$.

Température normale et pression normale. — Ce résultat n'est pas encore défini avec assez de précision. Le volume occupé par un gaz dépend, dans une large mesure, de la température et de la pression, et, par suite, on obtiendra pour la densité des valeurs notablement différentes en la mesurant dans des conditions variées. Pour ce motif, on a établi une convention sur la température et la pression normales auxquelles doivent être déterminées les densités des gaz. On a adopté comme température normale celle de la glace fondante ; elle correspond au zéro de nos thermomètres.

Pour pression normale on a pris la pression moyenne de l'atmosphère, que l'on admet égale à celle d'une colonne de mercure de 76cm de hauteur.

Mais comme la densité du mercure dépend, elle aussi, de la température, il faut ajouter que la température de ce métal doit être de 0°. Sous cette condition, la densité du mercure est de 13^g,595; une colonne de mercure de 1^{cm} de section et de 76^{cm} de hauteur pèse

$$76 \times 13,795 = 1033^g,2.$$

Ainsi la pression d'une atmosphère est égale, pour chaque centimètre carré, à l'action d'un poids de 1033^g, soit un peu plus d'un kilogramme (1).

Loi de Boyle. — Il n'est pas toujours possible de mesurer le volume de l'oxygène gazeux à 0° et sous la pression atmosphérique normale, et l'on a besoin de rapporter à ces conditions les mesures exécutées dans des conditions différentes. Mais pour cela il faut savoir comment se comporte l'oxygène lorsque varient la température et la pression.

En ce qui concerne la pression, on se sert de l'appareil que représente la figure 13. L'oxygène est renfermé dans un tube gradué qui aboutit en bas à un tuyau de caoutchouc dont l'autre extrémité est reliée à un récipient qui peut se déplacer. Une partie du tube, le tuyau et le récipient sont remplis de mercure. En élevant et en abaissant le tube on peut faire varier la pression à laquelle l'oxygène est soumis.

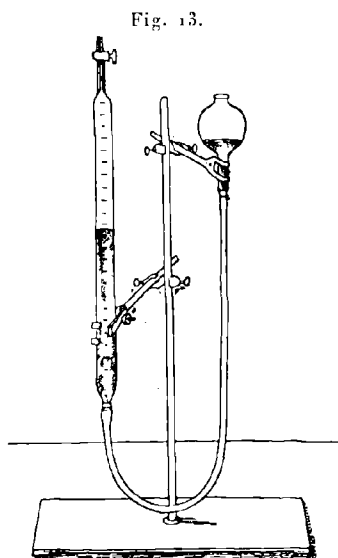


Fig. 13.

Le volume occupé par l'oxygène se lit sur le tube gradué. La pres-

(1) Le poids d'une masse donnée varie légèrement suivant les lieux, et l'unité de masse que nous venons de définir est soumise aux mêmes variations. Quand une précision rigoureuse est nécessaire, on suppose que la détermination du poids est faite au niveau de la mer, sous 45° de latitude; c'est-à-dire qu'on ramène par le calcul à ces conditions la valeur obtenue dans la mesure.

Il est mieux encore d'employer les unités absolues. La force avec laquelle agit une masse de 1^g en vertu de la pesanteur, au niveau de la mer et sous 45° de latitude, étant égale à 980,53 unités absolues (p. 29), la pression de l'atmosphère est de

$$980,53 \times 1033,2 = 1013130,$$

c'est-à-dire très voisine de 10⁶ unités absolues. Une colonne de mercure de 75^{cm}, au lieu de 76^{cm}, donnerait presque exactement une pression de 10⁶ unités absolues.

sion en centimètres de mercure est égale à la somme de la pression atmosphérique extérieure (mesurée par la hauteur barométrique) et de la différence de hauteur entre les deux surfaces du mercure dans l'appareil. Il faut donner le signe moins à la valeur de cette différence quand la surface libre extérieure du mercure est plus basse que celle qui délimite le volume d'oxygène. On mesure à l'aide de cet appareil un certain nombre de valeurs correspondantes du volume et de la pression.

Des mesures de ce genre, exécutées avec grand soin par divers physiciens, ont établi qu'il existe entre le volume et la pression une relation très simple. Si l'on désigne par p_1 et p_2 deux pressions quelconques, et par v_1 et v_2 les volumes d'oxygène correspondants, cette relation est exprimée par la formule

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad \text{ou} \quad p_1 v_1 = p_2 v_2.$$

Ainsi la pression est en raison inverse du volume, autrement dit tous les produits d'une pression par le volume correspondant sont égaux.

La loi que nous énonçons ici pour l'oxygène n'est pas spéciale à cette matière, elle s'applique également à tous les autres gaz. Elle a été découverte en 1660 par Boyle et porte son nom.

Loi de Gay-Lussac et Dalton. — La pression n'est pas la seule circonstance qui agisse sur le volume des gaz. Ce volume varie aussi

Fig. 14.



avec la température : il augmente ou diminue selon que la température s'élève ou s'abaisse. Pour déterminer la valeur de ces variations il faut préalablement que nous choissions, outre la température de la glace fondante, une seconde température fixe. On prend comme second point fixe la température de l'eau bouillante, ou plus exactement, comme cette température varie avec la pression, celle de l'eau bouillante sous la pression d'une atmosphère (76^{cm} de mercure).

Pour mesurer la variation du volume entre ces deux températures nous nous servons du même appareil qui nous a servi à établir la loi de Boyle (fig. 14). Le tube gradué qui contient l'oxygène est entouré d'un manchon de verre où nous avons introduit de l'eau et des morceaux de glace. L'oxygène prend rapidement la température de la glace fondante, et, si nous plaçons le récipient extérieur de telle manière que les deux surfaces du mercure soient au même niveau,

nous pouvons lire sur la graduation le volume occupé par l'oxygène à 0° et sous la pression atmosphérique du moment de l'expérience.

Enlevons maintenant la glace et introduisons de la vapeur d'eau dans le manchon. L'oxygène augmente de volume, et après avoir remis au même niveau les deux surfaces de mercure, nous pouvons lire le volume occupé par l'oxygène sous la même pression que tantôt, mais à la température de l'eau bouillante. Des mesures exactes ont montré que ce volume est augmenté dans le rapport de 1 à 1,367.

Cette relation, elle aussi, a été reconnue universelle; c'est une loi qui est valable pour tous les gaz. Le nombre trouvé ne représente donc pas une propriété spéciale à l'oxygène, mais une propriété générale des substances à l'état gazeux. La loi d'après laquelle tous les gaz se dilatent également lorsqu'on fait varier leur température de la même façon, a été découverte simultanément en 1801 par Dalton et par Gay-Lussac; on l'appelle ordinairement *loi de Gay-Lussac*. Elle est exprimée par la formule

$$v_t = (1 + \alpha t) v_0,$$

dans laquelle v_t représente le volume à la température t , v_0 le volume à la température de la glace fondante, et α le $\frac{1}{100}$ de la dilatation entre le point de fusion de la glace (0° C.) et le point d'ébullition de l'eau (100° C.). Numériquement α est égal à 0,00367 ou $\frac{1}{273}$.

Cette formule représente la dilatation à partir du point de fusion de la glace. Si l'on veut avoir la dilatation entre deux températures quelconques t et t' , on applique la formule à ces deux températures, et l'on élimine v_0 entre les deux équations obtenues. On a ainsi

$$\frac{v_t}{1 + \alpha t} = \frac{v_{t'}}{1 + \alpha t'} = v_0.$$

par où l'on voit que, en divisant par la quantité $1 + \alpha t$ le volume observé à la température t , on obtient le volume correspondant à la température normale 0°.

Il convient d'insister sur ce fait que la quantité α est le $\frac{1}{100}$ de la dilatation de l'unité de volume entre le point de fusion et le point d'ébullition, et non le $\frac{1}{100}$ de la dilatation entre une température quelconque et la température plus élevée de 100° C. Comme il est facile de s'en rendre compte, la valeur numérique de α , le *coefficient de dilatation des gaz*, dépend de la température choisie comme point de départ.

Échelle des températures. — Comme la dilatation par la chaleur a la même valeur pour tous les gaz, quelle que soit leur nature, on se sert de leur variation de volume pour graduer la température. On appelle 0° la température de la glace fondante et 100° la température de l'eau qui bout sous la pression atmosphérique. On divise l'intervalle en 100 parties ou *degrés* qui sont proportionnels aux changements de volume. Pour distinguer cette graduation d'autres modes de subdivision qui sont également en usage, on l'appelle *graduation centigrade* (ou encore échelle de Celsius) et on la désigne par la lettre C.

Si la limite du volume occupé à la température de la glace fondante par une quantité donnée d'oxygène ou d'un autre gaz, dans un tube cylindrique (*fig.* 15), se trouve à la division marquée 0° C., le volume correspondant à la température d'ébullition de l'eau s'arrêtera à l'endroit désigné par 100° C., et les volumes *oe* et *os* seront entre eux dans le rapport $\frac{1}{1,367}$. On divise en 100 parties la longueur *es*, et chaque partie représente 1° C. Un tube de ce genre, dans lequel le gaz serait enfermé par un piston très mobile, et qu'on aurait gradué comme nous venons de l'indiquer, pourrait évidemment servir de thermomètre, c'est-à-dire d'instrument pour la mesure des températures.

Zéro absolu. — Les températures que l'on observe ne sont pas toutes comprises entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau. Au delà du point d'ébullition, le thermomètre que nous venons de décrire peut être prolongé indéfiniment, car on ne peut imaginer de limite supérieure des températures.

Dans l'autre sens, au contraire, notre thermomètre est limité, car nous n'avons qu'un nombre déterminé de degrés à retrancher pour atteindre le point où le volume est nul. On calcule ce nombre de la manière suivante : si l'on pose que le volume *oe* est égal à 1, le volume *es* = 0,367; or un degré est le $\frac{1}{100}$ de *es*, le volume d'un degré est donc 0,00367; et nous ne pouvons porter en deçà du zéro qu'un nombre de degrés égal au quotient de l'unité par 0,00367. Or $\frac{1}{0,00367} = 273$. Si nous pouvions abaisser la température de 273° C. au-dessous du point de fusion de la glace, l'oxygène ou tout autre gaz occuperait un volume nul.

Abstraction faite de ce que tous les gaz se liquéfient avant d'arriver à cet état, jusqu'à présent on n'a pas encore réussi pratiquement à produire une température aussi basse. Le point le plus bas qu'on ait jamais atteint est 263° au-dessous du point de fusion de la glace, et

étant données les difficultés croissantes qui s'opposent à ce qu'on aille plus loin, il est très vraisemblable qu'on n'atteindra jamais le point -273° . On appelle ce point le *zéro absolu*.

Température absolue. — En désignant par 0° la température de la glace fondante, on s'oblige à donner aux températures moins élevées des valeurs négatives. Cela est non seulement arbitraire, mais aussi en un certain sens absurde, puisqu'il n'existe jamais entre des températures différentes la même relation qu'entre des quantités positives et des quantités négatives au sens mathématique du mot. Aussi les savants ont-ils adopté une autre manière d'évaluer la température. On prend comme zéro cette température inaccessible qui est à 273° C. au-dessous du point de fusion de la glace, et l'on compte à partir de cette température avec la même graduation que dans le thermomètre centigrade.

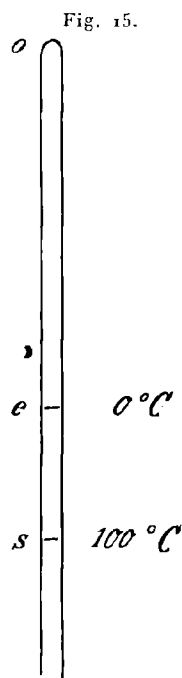
Outre l'avantage d'éviter absolument les températures négatives, ce mode de graduation a encore celui de donner à la loi de dilatation des gaz une forme particulièrement simple : le volume devient simplement proportionnel à la température. Si dans notre thermomètre à gaz (*fig. 15*) on divise le volume oe en 273 parties et qu'on prolonge au delà de e cette graduation aussi loin que l'on veut, le volume gazeux mesuré en ces unités donne immédiatement la valeur numérique de la température. On appelle la température mesurée de cette façon *température absolue*, par opposition à la graduation de Celsius, qui part de la glace fondante. La relation qui relie entre elles les deux échelles est très simple, car la valeur des degrés absolus est plus élevée de 273 unités que les degrés de Celsius. En représentant les premiers par T , et les seconds par t , on a la relation

$$T = 273 + t,$$

dans laquelle il faut, bien entendu, compter les températures de Celsius négatives avec leur signe, c'est-à-dire les retrancher de 273.

Pour distinguer les expressions numériques qui représentent les températures absolues des chiffres centigrades, on les fait suivre de la lettre A . On a donc

$$n^{\circ} A = (n - 273)^{\circ} C.$$



Application simultanée des lois relatives aux gaz. — Dans les explications qui précèdent, nous avons fait certaines hypothèses tacites qu'il est à présent nécessaire de formuler. Comme le volume d'un gaz dépend à la fois de la température et de la pression, pour que les lois relatives à l'action d'une de ces deux variables (loi de Boyle et loi de Gay-Lussac) soient valables, il faut évidemment supposer que l'autre quantité variable est maintenue constante. En d'autres termes, la loi de Boyle n'est valable qu'à température constante, et la loi de Gay-Lussac n'est valable qu'à pression constante.

Demandons-nous maintenant d'abord comment augmente la pression d'un gaz si nous le chauffons sans laisser augmenter son volume. Partons de la température 0° C. et de la pression p_0 , pour lesquelles le gaz occupe le volume v_0 , et chauffons sous pression constante jusqu'à la température t° . D'après la loi de Gay-Lussac, le volume devient

$$v_t = v_0(1 + \alpha t).$$

Pour ramener le gaz au volume v_0 , il faut que nous élevions la pression. La valeur de la pression nécessaire nous est donnée par la loi de Boyle : les couples de température et pression correspondantes étant d'une part v_t et p_0 , d'autre part v_0 et p_t , on a

$$v_0 p_t = v_t p_0.$$

En éliminant entre ces deux équations, soit v_0 , soit v_t , on obtient

$$p_t = p_0(1 + \alpha t),$$

c'est-à-dire que pour un changement de température, l'accroissement de pression à volume constant a lieu suivant la même loi que l'accroissement de volume sous pression constante. En d'autres termes, le coefficient de dilatation des gaz est égal à leur coefficient de pression.

Loi générale. — Pour le cas où la pression et la température varient en même temps, on emploie le raisonnement suivant : à température constante, on a la relation

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad (\text{p. 82}).$$

Si l'on fait varier la température, on a, dans le cas où la pression reste constante,

$$\frac{v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{v_2}{1 + \alpha t_2} \quad (\text{p. 83}),$$

et dans le cas où le volume reste constant,

$$\frac{p_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2}{1 + \alpha t_2}.$$

Il est donc indifférent de calculer l'action de la température sur la pression ou sur le volume; les deux actions sont représentées par la même formule. Si donc la pression, la température et le volume varient tous trois ensemble, on a d'une façon générale

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2}.$$

De là résulte la formule qui sert à passer du volume d'un gaz, pris à une température quelconque t et sous une pression quelconque p , au volume qu'il occuperait à la température $t_0 = 0^\circ\text{C}$ et sous la pression $p_0 = 76^{\text{cm}}$ de mercure. Comme d'après la formule qui vient d'être énoncée on a

$$\frac{p v}{1 + \alpha t} = \frac{p_0 v_0}{1 + \alpha t_0},$$

on obtient, en tenant compte de ce que $t_0 = 0$,

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

formule qui est d'une application fréquente.

Remarquons encore que, d'après la formule générale, la quantité $\frac{p v}{1 + \alpha t}$ conserve toujours pour une masse de gaz donnée la même valeur, quels que soient la pression, la température et le volume. On exprime cette relation par la formule $\frac{p v}{1 + \alpha t} = \text{const.}$ Ainsi, des trois quantités p , v et t , deux seulement peuvent être choisies d'une façon indépendante; du fait de ce choix la troisième se trouve déterminée.

La loi des gaz sous sa forme complète devient encore plus claire par l'introduction de la température absolue. Nous avons

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}.$$

En posant $t_1 = T_1 - 273$ et $t_2 = T_2 - 273$, on obtient (étant donné que $\alpha = \frac{1}{273}$),

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{ou} \quad \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}.$$

L'expression $\frac{p v}{T}$ reste donc constante pour toutes les valeurs que

peuvent prendre la température, la pression et le volume d'une masse de gaz donnée. Si l'on désigne par r cette constante, qui est proportionnelle à la quantité de gaz, la loi générale s'énonce

$$p\nu = rT.$$

Nombre des variables. Degrés de liberté. — Nous signalerons enfin un point qui paraît bien évident, mais dont la grande importance apparaîtra plus tard. La loi des gaz contient trois variables, la pression, le volume et la température. De ces trois variables, deux seulement peuvent être fixées arbitrairement; si l'on a choisi pour deux d'entre elles des valeurs quelconques, il faut, pour que l'équation soit satisfaite, que la troisième variable prenne une valeur bien déterminée, que l'on obtient en introduisant les deux valeurs choisies dans l'équation

$$p\nu = rT.$$

L'importance de l'équation réside justement en ce qu'elle permet de calculer cette troisième quantité au moyen des deux autres. On peut indifféremment prendre n'importe quel couple de deux parmi les trois variables comme quantités arbitrairement fixées.

On exprime ce fait en disant que l'état d'un gaz a *deux degrés de liberté* ou *deux libertés*.

La façon dont les divers systèmes se comportent dépend essentiellement de leurs degrés de liberté, et cela est vrai non seulement au point de vue physique, mais aussi au point de vue chimique. Nous aurons plus tard fréquemment à faire usage de la notion de liberté d'un système.

Représentation géométrique des lois des gaz. — En mathématiques, pour exprimer le fait que deux quantités variables dépendent l'une de l'autre, de telle sorte que l'une étant donnée, l'autre doit prendre une valeur déterminée, on dit que chacune de ces quantités est *fonction* de l'autre. Dans la loi de Boyle,

$$p\nu = C,$$

où p représente la pression, ν le volume et C une constante, p est fonction de ν . Inversement, ν est fonction de p , car la dépendance est nécessairement réciproque.

Comme on le voit par cet exemple, toute loi naturelle quantitative exprime que deux ou plusieurs propriétés mesurables d'un système sont fonctions les unes des autres.

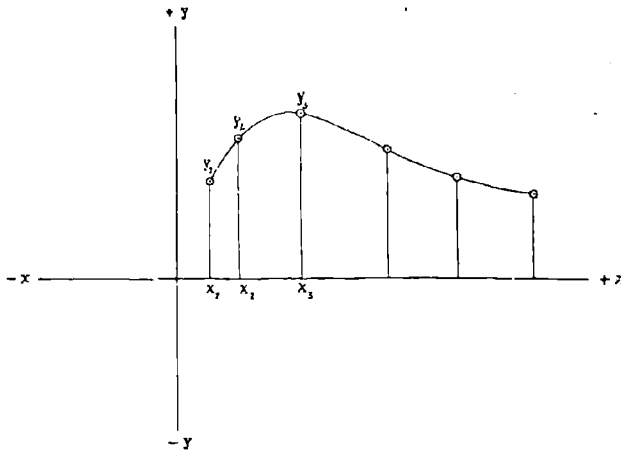
Lorsque la loi est représentée par une formule algébrique, on peut,

pour chaque valeur d'une des deux variables, calculer la valeur correspondante de l'autre; et si les calculs de ce genre doivent être fréquents, on peut établir, une fois pour toutes, une table des valeurs correspondantes.

Mais dans un grand nombre de cas, et en particulier dans l'étude de relations nouvelles, on ne connaît pas d'expression algébrique représentant la dépendance réciproque que l'on constate. Il est alors important d'avoir un procédé qui permette de rendre intuitive la relation qui relie les diverses quantités, et d'apprécier le sens général du phénomène. C'est à quoi sert, dans les sciences qui font usage de mesures, la représentation par *coordonnées*.

Supposons qu'on ait trouvé, par des mesures, qu'à une certaine valeur x_1 de l'une des quantités corresponde pour l'autre la valeur y_1 . On mesure sur une droite horizontale (*fig. 16*), à partir d'une origine choisie une fois pour toutes, une longueur correspondant à la

Fig. 16.



valeur x_1 , c'est-à-dire contenant une unité de longueur, convenablement choisie, un nombre de fois égal à la valeur numérique de x_1 . A partir du point x_1 on mène verticalement une droite correspondant, en unités convenablement choisies, à la valeur de y_1 . Le point y_1 ainsi obtenu est l'image de la relation qui existe entre les deux valeurs x_1 et y_1 . En répétant cette opération pour un second couple $x_2 y_2$ de valeurs correspondantes, on obtient un second point. En poursuivant de la même façon, on arrive à avoir un certain nombre de points du même genre, et si l'on fait passer par tous ces points une ligne continue, on a une représentation intuitive de la relation entre

les deux variables du phénomène étudié. On appelle *abscisses* les droites horizontales et *ordonnées* les droites verticales correspondant aux différents points; l'abscisse et l'ordonnée d'un point constituent ses *coordonnées*.

Ce mode de représentation permet d'exprimer également les valeurs négatives; on convient de les compter vers la gauche et vers le bas à partir de l'origine, tandis que l'on compte les quantités positives vers la droite et vers le haut.

Représentation de la loi de dilatation. — Pour mieux expliquer ce procédé, appliquons-le à des lois naturelles que nous connaissons déjà; les courbes obtenues en seront la représentation sensible. Comme premier exemple nous considérerons la loi de la dilatation des gaz par la chaleur, en prenant les températures pour abscisses et les volumes pour ordonnées. La formule de la dilatation sous pression constante

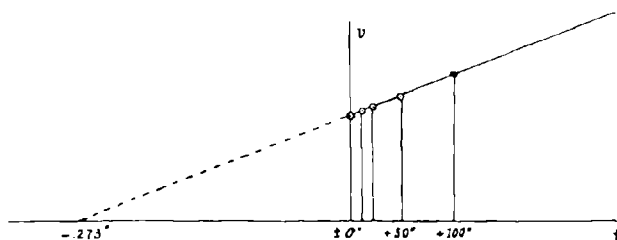
$$v = v_0(1 + 0,00367t)$$

permet de calculer les volumes v correspondant à différentes valeurs de t : on donne à la constante v_0 une valeur déterminée quelconque, en posant par exemple $v_0 = 1$, et l'on obtient le tableau suivant :

t .	v .
0.....	1,000
10.....	1,037
20.....	1,073
50.....	1,184
100.....	1,367

Avec les t comme abscisses et les v comme ordonnées, la ligne obtenue est de la forme représentée par la figure 17.

Fig. 17.



Les points sont tous situés sur une même droite, et, si l'on trace cette droite, elle donne pour toutes les valeurs intermédiaires de la

température les valeurs correspondantes du volume, et réciproquement. On peut donc employer cette représentation géométrique pour interpoler, c'est-à-dire trouver les valeurs intermédiaires, au lieu d'avoir recours à la formule.

Toutes les expressions algébriques dans lesquelles les variables n'entrent qu'à la première puissance et ne se multiplient pas entre elles sont représentées par des lignes droites. On les appelle *fonctions du premier degré* et aussi *fonctions linéaires*, à cause de ce mode de représentation. Leur forme générale est l'équation

$$y = ax + b,$$

où a et b sont des constantes. D'une manière plus précise, b représente la valeur que prend y quand $x = 0$ (dans l'exemple précédent ce serait le volume du gaz pour la température 0° C.). La signification de la constante a s'explique de la façon suivante : si l'on applique la formule à deux points déterminés x_1, y_1 et x_2, y_2 , on a les deux équations

$$y_1 = ax_1 + b \quad \text{et} \quad y_2 = ax_2 + b;$$

en soustrayant et en divisant on trouve

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Or $y_2 - y_1$ et $x_2 - x_1$ sont les variations correspondantes de x et y ; a représente donc le rapport suivant lequel ces deux quantités varient simultanément. Dans l'exemple précédent, le facteur a représente géométriquement le *coefficient de dilatation* 0,003 67, rapport des accroissements de l'unité de volume et de la température.

Si l'on prolonge la droite qui exprime le rapport du volume à la température, elle vient couper l'axe des abscisses au point $t = -273$.

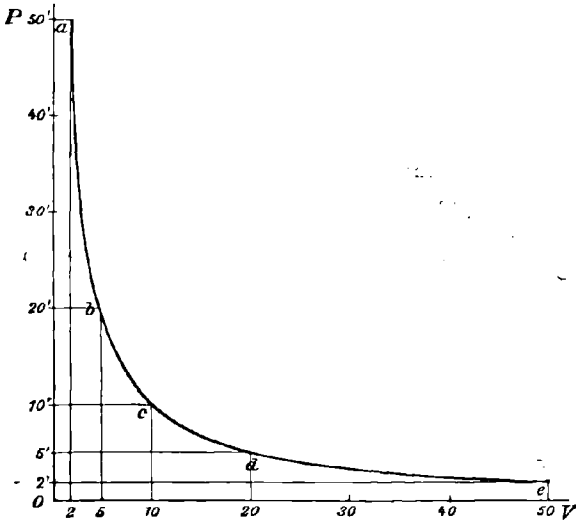
En ce point l'abscisse v prend la valeur zéro; donc, à cette température, le gaz, *s'il continuait à suivre la loi*, occuperait un volume nul. C'est là, comme on le voit, une représentation intuitive du zéro absolu. Comme on n'a poursuivi l'étude d'aucun gaz jusqu'à cette température, ce prolongement de la droite n'est pas l'expression de faits observés; ou bien il a un sens purement verbal, ou bien il exprime une *hypothèse* plus ou moins vraisemblable. Cette manière de prolonger une courbe s'appelle *extrapolation*, et l'on doit avoir toujours présent à l'esprit le caractère problématique de ses résultats. Dans le cas actuel, l'hypothèse serait erronée, puisque la plupart des gaz, dès la région des températures connues, changent d'état physique et deviennent liquides ou même solides.

Représentation de la loi de Boyle. — Le rapport entre le volume et la pression d'un gaz à température constante est représenté par la formule $p\nu = C$. C est une quantité qui varie avec la masse du gaz et la température, mais reste constante pour des valeurs données de la masse et de la température. Cette formule n'est évidemment pas du premier degré par rapport à p et à ν , puisqu'elle contient leur produit; elle est du second degré. Aussi n'est-elle pas représentée par une droite. Si l'on prend la constante C égale à 100, on obtient le Tableau suivant :

p .	ν .
1	100
5	20
10	10
20	5
100	1

La représentation géométrique donne la courbe de la figure 18 (p. 92) que l'on appelle *hyperbole équilatère*. Les deux branches

Fig. 18.



se rapprochent de plus en plus de l'axe des abscisses, sans jamais le toucher ni le couper.

Des droites qui présentent ces propriétés par rapport à une courbe sont ses *asymptotes*, et ce mode de rapprochement est le rapprochement *asymptotique*. Comme la courbe, en même temps qu'elle se rapproche de l'un

des axes, s'éloigne de l'autre axe de plus en plus, elle exprime que, si grande que soit la pression, le volume du gaz ne devient jamais nul, et aussi que, si grand que soit le volume, la pression ne devient jamais égale à zéro. Mais en donnant à cette conclusion une extension indéfinie, on ferait une nouvelle extrapolation (p. 91), qui serait soumise aux mêmes réserves que toute autre extrapolation.

Densité de l'oxygène. — Après ces préliminaires longs mais indispensables, nous sommes en état de calculer, en partant du volume v de l'oxygène, observé à la température t et sous la pression p , son volume v_0 , *réduit* à la température 0° C. et à la pression p_0 (égale à une atmosphère ou à une colonne de mercure de 76^{cm}), conformément à la formule

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1+at)} = \frac{pv}{76(1+0,00367t)}.$$

D'après les mesures très précises de Morley, le poids d'un centimètre cube d'oxygène à l'état normal (à 0° C. et sous la pression d'une atmosphère) est de $0^{\text{s}},0014290$; sa densité est donc $0,0014290$. Inversement, 1^{s} d'oxygène aux conditions normales occupe $699^{\text{cm}},8$; son volume spécifique est donc $699,8$. Sous des pressions quelconques p et des températures quelconques t ces quantités deviennent :

$$\begin{array}{ll} \text{Densité.....} & 0,0014290 \frac{p}{76(1+0,00367t)}, \\ \text{Volume spécifique.....} & 699,8 \frac{76(1+0,00367t)}{p}. \end{array}$$

Oxygène liquide. — Pendant longtemps l'oxygène n'a été connu qu'à l'état de gaz; ce n'est qu'en 1877 que Pictet et Cailletet, simultanément et chacun de son côté, le transformèrent en un liquide. Ce liquide est de coloration bleue et bout à -180° C. sous la pression d'une atmosphère. Si l'on augmente la pression, la température d'ébullition s'élève. On peut ainsi, en augmentant la pression jusqu'à 50^{atm} , élever le point d'ébullition jusqu'à -118° C. A cette température l'ébullition ne se produit pas si la pression devient plus élevée; d'autre part, au-dessus de -118° C., on ne peut liquéfier l'oxygène sous aucune pression, si élevée qu'elle soit. Ces valeurs extrêmes, les dernières pour lesquelles l'oxygène liquide et l'oxygène gazeux puissent exister simultanément, sont ce qu'on appelle les *valeurs critiques*; ainsi la pression de 50^{atm} est la pression critique, et -118° C. ou 155° A. est la température critique de l'oxygène. Nous entrerons plus tard dans des explications plus précises sur les propriétés des matières au voisinage du point critique.

Jusqu'en 1896 on n'obtenait de l'oxygène liquide qu'en très petites quantités et à grand'peine. A cette époque, C. Linde a imaginé un procédé au moyen duquel on peut faire passer l'air à l'état liquide d'une façon continue. L'essentiel de ce procédé consiste à comprimer l'air fortement et à le refroidir par sa détente. Le froid ainsi obtenu est d'abord employé à refroidir d'autres masses d'air comprimé, dont

la détente produit alors des températures encore beaucoup plus basses. En répétant plusieurs fois ce cycle d'opérations, on arrive bientôt à rendre la température si basse que l'air en se détendant devient liquide.

Du mélange d'azote et d'oxygène ainsi obtenu, c'est l'azote qui s'évapore le premier, parce que son point d'ébullition est -194° , c'est-à-dire notablement plus bas que celui de l'oxygène. Il reste un mélange qui devient de plus en plus riche en oxygène et finit par se réduire à de l'oxygène liquide pur. Ce procédé a rendu la préparation de l'oxygène si peu coûteuse qu'on a pu chercher à l'employer, mélangé à du charbon, comme matière explosive.

Préparation industrielle de l'oxygène. — Quoique l'oxygène existe en quantités indéfinies à la disposition de tout le monde, la préparation de l'oxygène dans un but commercial est récemment devenue une industrie importante. Cela tient à ce que l'oxygène de l'air est délayé dans de l'azote et que, par suite, les combustions n'y produisent pas une température aussi élevée que dans l'oxygène pur. Quand on a besoin de températures très élevées, il faut employer de l'oxygène pur, qu'on n'obtient qu'en le préparant spécialement.

Nous ne pouvons décrire ici les méthodes chimiques qui servent à cette préparation. Le chlorate de potasse est encore trop cher pour la préparation en gros. On emploie des substances qui, à certaines températures, fixent l'oxygène de l'air, et qui le restituent à d'autres températures.

Il n'y a qu'un seul procédé dont nous puissions donner ici le principe. Il repose sur la possibilité de liquéfier facilement l'oxygène de l'air (voir plus haut). Le mélange d'oxygène et d'azote que l'on obtient par liquéfaction de l'air est débarrassé de l'azote qu'il contient par une évaporation partielle. En utilisant le froid que produit cette évaporation pour liquéfier de nouvelles quantités d'air, on arrive à séparer l'oxygène et l'azote presque complètement l'un de l'autre. Les frais sont assez faibles pour que la préparation industrielle par ce procédé donne des bénéfices.

L'oxygène destiné à être mis dans le commerce est refoulé dans des récipients d'acier où il se trouve à une pression de 100^{atm} , et dont on peut le retirer avec la vitesse que l'on veut en tournant un robinet à pointeau. Pour avoir une vitesse d'écoulement constante, bien que le récipient se vide graduellement, on a des orifices de dimensions modifiables, qu'on ouvre d'autant plus que la pression intérieure devient plus faible, et qui donnent ainsi un débit à peu

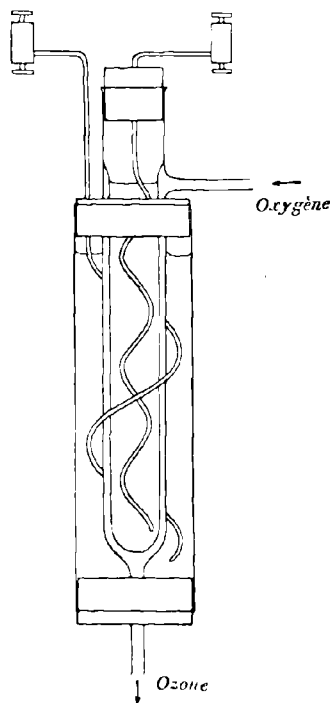
près indépendant de la pression. L'oxygène du commerce contient encore, en général, de 5 à 10 pour 100 d'azote.

Autres propriétés de l'oxygène. — En raison de la grande importance de l'oxygène, on a étudié un grand nombre de ses autres propriétés. Leur intérêt n'est pas assez considérable pour qu'il y ait lieu de les passer en revue ici une à une. Cependant il faut mentionner la *solubilité* de l'oxygène *dans l'eau*, parce qu'on a souvent à en tenir compte. Cette solubilité est faible : un volume d'eau dissout à 0°, 0^{vol}, 049 d'oxygène; à 20°, il en dissout 0^{vol}, 031. Comme l'oxygène ne forme que le cinquième de l'air atmosphérique, l'oxygène de l'air se dissout en quantité cinq fois moins grande que l'oxygène pur. A 0°, il faut 457^l d'eau pour dissoudre 32^g d'oxygène, si l'on fait la solution avec de l'oxygène pur; si c'est de l'air qu'on dissout, 32^g d'oxygène sont contenus dans 2^m, 3 d'eau environ.

Il faut signaler aussi le fait que l'oxygène est *paramagnétique*, c'est-à-dire qu'il est attiré comme le fer par un aimant. Cette propriété ne s'aperçoit pas à l'état gazeux, à cause de la faible densité de l'oxygène; mais il est facile de l'observer sur l'oxygène à l'état liquide.

Ozone. — Si l'on soumet de l'oxygène pur à l'action de l'effluve électrique, il change de volume, se contracte, et acquiert en même temps de nouvelles propriétés. L'appareil le plus commode pour réaliser cette expérience consiste en deux tubes de verre placés l'un dans l'autre et soudés ensemble. Le tube extérieur et le tube intérieur sont tous deux munis d'un fil conducteur; chacun de ces fils est en communication avec un des pôles d'une bobine d'induction, et il y a entre les deux tubes un espace intermédiaire où l'on fait passer lentement un courant d'oxygène (1).

Fig. 19.



(1) Une modification avantageuse consiste à prendre pour électrode de l'acide sulfurique dilué, qui conduit assez bien l'électricité (fig. 19). Grâce à ce liquide, l'ap-

Caractères distinctifs. — On s'aperçoit qu'il s'est produit une matière nouvelle, avant tout, à ce que le gaz qui sort de l'appareil possède une odeur assez forte, qui irrite les muqueuses et provoque la toux. De plus, un morceau d'argent brillant, placé dans ce courant gazeux, y devient noir, tandis que dans l'air et même dans l'oxygène pur il ne subit aucun changement. Enfin, une solution incolore d'iodure de potassium devient brun sombre quand on l'expose à cet oxygène modifié tandis que l'oxygène ordinaire n'a aucune action sur elle. Toutes ces propriétés nouvelles disparaissent quand on fait passer l'oxygène ainsi modifié par un tube de verre chaud.

Nous constatons ici le fait d'une matière simple, c'est-à-dire indécomposable, qui prend des propriétés nouvelles sans former de composés en réagissant avec une autre matière. En effet, le verre de l'appareil, avec lequel l'oxygène est en contact pendant sa transformation, reste parfaitement identique à lui-même; de même les tubes chauffés dans lesquels l'oxygène modifié se transforme à nouveau en oxygène ordinaire. L'oxygène à propriétés modifiées obtenu par ce procédé électrique se produit aussi en beaucoup d'autres circonstances. On en perçoit les plus faibles quantités à cause de son odeur très marquée, et pour cette raison on lui a donné le nom d'*ozone*.

Ozone pur. — Dans l'appareil que nous avons décrit, c'est seulement une faible partie de l'oxygène qui se transforme en ozone, de sorte que le gaz obtenu est un mélange d'oxygène avec de l'ozone en faible proportion. On peut obtenir de l'ozone pur en faisant passer le mélange dans un tube refroidi par de l'oxygène liquide; l'ozone se condense alors dans un liquide bleu de lin, qui à -110° se transforme en un gaz bleu. Il est dangereux de manipuler ce gaz, car il fait facilement explosion, et se transforme alors en oxygène ordinaire avec dégagement de chaleur.

Rapport entre l'ozone et l'oxygène. — Ce dernier fait nous donne la clef de cet ensemble de phénomènes. La chaleur que dégage l'ozone en se transformant en oxygène ordinaire était contenue dans l'ozone, non pas sous forme de chaleur, mais sous une autre forme, que nous appellerons *énergie chimique*. Nous pouvons donc poser l'équation

$$\text{oxygène} + \text{énergie} = \text{ozone} \text{ (}^1\text{)}.$$

pareil reste froid pendant son fonctionnement, ce qui est d'une grande importance pour le rendement, étant donné que la chaleur détruit l'ozone en le transformant en oxygène ordinaire.

(¹) Cette équation ne veut pas dire que l'oxygène ordinaire ne contient pas d'énergie, mais seulement que l'ozone contient plus d'énergie que l'oxygène ordinaire.

L'action de l'effluve électrique communique donc à l'oxygène l'énergie dont il a besoin pour se transformer en ozone.

Manifestement, pour qu'il se produise de l'ozone, il faut que les conditions soient telles que l'oxygène puisse recevoir la quantité d'énergie nécessaire. C'est en effet le cas dans toutes les circonstances où nous verrons qu'il y a formation d'ozone.

Allotropie. — Les éléments qui présentent des propriétés différentes correspondant à des quantités différentes d'énergie interne, sont dits *allotropiques*. Ainsi l'oxygène et l'ozone sont des formes allotropiques du même élément. L'existence de l'allotropie est établie quand, d'une part, les différentes formes que prend l'élément se transforment les unes dans les autres sans laisser de résidu, et quand d'autre part des poids égaux des deux formes, combinés avec les mêmes poids d'autres substances, donnent les mêmes produits. Ainsi, en combinant une matière combustible quelconque soit avec l'oxygène, soit avec l'ozone, on obtient exactement les mêmes composés, dans lesquels rien ne subsiste de la différence entre les deux sortes d'oxygène.

Outre la différence d'activité chimique et d'énergie interne, il existe encore entre l'oxygène et l'ozone une différence de propriétés physiques. En particulier il faut remarquer que la densité de l'ozone est à celle de l'oxygène dans le rapport de 3 à 2. Un centimètre cube d'ozone pèse dans les conditions normales $0^{\circ}, 002144$, et un gramme d'ozone occupe un volume de $466^{\text{cm}^3}, 5$.

$$d. O = 0,00131$$

Applications industrielles. — Comme l'ozone agit sur les matières oxydables beaucoup plus vite et plus énergiquement que l'oxygène ordinaire, on le prépare de nos jours en grandes quantités par le procédé électrique, pour son application industrielle au blanchiment, à la purification de l'amidon, des huiles (action sur la résine), etc.

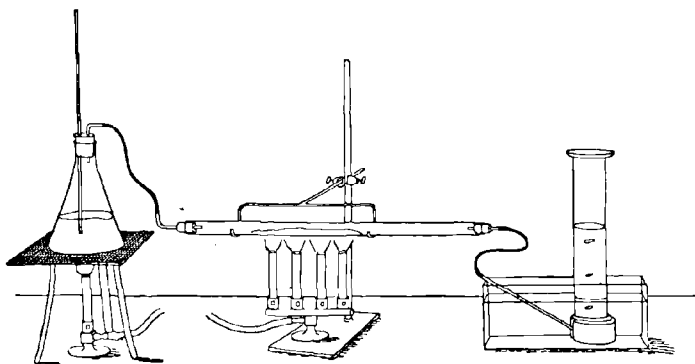


CHAPITRE VI.

HYDROGÈNE.

Préparation de l'hydrogène par l'eau. — Parmi les plus importants et les plus répandus des composés de l'oxygène se trouve l'eau. Cette substance contient, à part l'oxygène, un autre élément qu'on peut isoler en enlevant à l'eau cet oxygène. On peut se servir pour cela du fer porté au rouge. Nous avons vu, page 77, que le fer se combine avec l'oxygène à une température assez élevée. Si l'on porte au rouge dans un tube des fils de fer, de la tournure de fer, ou du fer réduit en petits fragments par un procédé quelconque, et qu'on fasse passer par-dessus de la vapeur d'eau, elle se transforme en un gaz que l'on peut recevoir, comme l'oxygène, sur la cuve à eau (*fig. 20*).

Fig. 20.



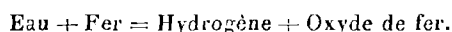
Propriétés caractéristiques. — Le gaz recueilli ressemble, comme aspect extérieur, à l'oxygène; il est dépourvu, comme lui, de couleur, d'odeur et de saveur (¹), et sa solubilité dans l'eau est faible. Mais on

(¹) Le gaz qu'on obtient en faisant agir de la vapeur d'eau sur du fer ordinaire présente une odeur désagréable qui rappelle celle du pétrole; mais cette odeur tient à ce que le fer ordinaire contient du carbone qui donne lieu à la formation d'autres substances; elle ne se produit pas quand on emploie du fer pur.

le distingue facilement de l'oxygène au moyen de la réaction caractéristique de ce gaz.

Un bout de bois en ignition placé dans l'hydrogène ne s'enflamme pas, mais au contraire s'éteint tout à fait. D'autre part, si l'on introduit dans le gaz un bout de bois enflammé, ce bout de bois s'éteint lui aussi, mais le gaz s'allume et brûle avec une flamme pâle. Ainsi l'hydrogène n'entretient pas la combustion du bois, mais il brûle lui-même dans l'air.

Recherche de l'oxygène de l'eau. — Si l'on examine ensuite le fer, on trouve qu'il s'est transformé en une masse d'un gris noirâtre, cassante, qui présente les mêmes propriétés que la substance produite par la combustion du fer dans l'oxygène, et qui est en effet elle aussi un oxyde de fer. Le phénomène peut donc être représenté de la façon suivante :



Autre mode de préparation de l'hydrogène. — L'expérience que nous venons de décrire est d'une très grande importance historique, car elle a servi en son temps à établir la nature composée de l'eau, qui était jusqu'alors considérée comme un élément. Mais ce procédé fournit des quantités d'hydrogène relativement faibles et il est d'une application incommode.

On le rend beaucoup plus aisé en employant, au lieu de fer, un métal qui décompose l'eau dès les basses températures. C'est le cas des métaux légers, et par exemple du magnésium. Si l'on prend du magnésium en poudre, sous la forme où on l'emploie en photographie pour obtenir soudainement une lumière éclatante, et qu'on verse de l'eau sur cette poudre, à la température ordinaire il ne se produit aucun effet; mais il suffit de chauffer l'eau jusqu'à sa température d'ébullition pour obtenir le dégagement lent d'un gaz, qu'on recueille de la manière habituelle, et qui est bien de l'hydrogène, car on trouve qu'il brûle avec la flamme bleue pâle caractéristique.

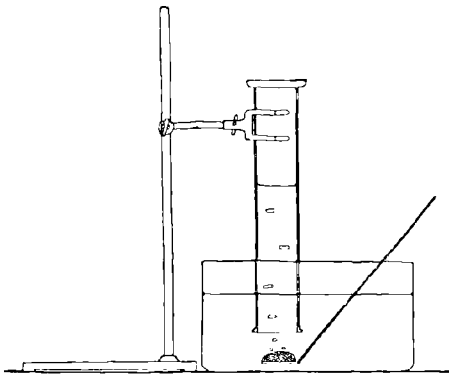
On peut activer beaucoup le dégagement gazeux en dissolvant dans l'eau employée un peu du sel appelé *chlorure de magnésium*. Ce sel n'intervient pas dans le phénomène, mais il dissout l'oxyde de magnésium produit et débarrasse la surface des fragments métalliques du revêtement qui s'oppose à l'action de l'eau.

Enfin, il y a même des métaux légers qui décomposent l'eau avec énergie dès la température ordinaire. Ainsi agit, par exemple, le sodium (p. 63). Si l'on met un morceau de ce métal en contact avec

de l'eau, il se produit une réaction très énergique, avec un dégagement de chaleur si considérable que le métal se liquéfie. Pour recueillir le gaz qui se dégage on peut procéder de la manière suivante.

On met un peu de sodium sur l'eau de la cuve, et, en se servant d'une cuiller en fil de fer que l'on tient renversée, on enfonce le sodium dans l'eau (*fig. 21*). Le gaz produit traverse les mailles du filet et gagne le haut de la cuve, tandis que le métal est retenu. En tenant

Fig. 21.



la cuiller sous un tube renversé et plein d'eau, qu'on a placé dans la cuve, on peut recueillir le gaz et vérifier que c'est de l'hydrogène.

On peut aussi envelopper le sodium dans du papier filtre, et, à l'aide d'une pince, le porter rapidement sous l'orifice du tube. L'eau ne pénètre jusqu'au métal qu'après quelques instants; le sodium s'élève dans le tube, et c'est là qu'il réagit

avec l'eau et produit du gaz. Dans ce cas aussi on reconnaît la nature du gaz à sa combustibilité.

Le gaz ainsi obtenu brûle ordinairement avec une flamme qui n'est pas bleue, mais jaune. Cela provient de ce qu'il renferme des gouttelettes où se trouve le composé du sodium qui vient de se former; c'est cette substance qui donne à la flamme sa couleur jaune. Pour l'éviter il faut laisser le gaz reposer un certain temps, jusqu'à ce que les gouttelettes liquides se déposent.

« Forces » chimiques. — Si l'on compare les méthodes par lesquelles on obtient l'oxygène avec celles qui servent à préparer l'hydrogène, on trouve entre elles une différence essentielle. L'oxyde de mercure et le chlorate de potassium se décomposent à une température assez élevée, sans l'intervention chimique d'aucune autre substance, en donnant leur oxygène d'une part, et d'autre part leur autre partie constitutive. Au contraire, dans la préparation de l'hydrogène, l'autre partie constitutive de l'eau ne se sépare pas à l'état d'élément, mais entre dans une autre combinaison. Et même la préparation de l'hydrogène par l'eau a lieu d'autant plus facilement que la fixation

de l'oxygène par l'autre substance se produit avec plus d'énergie, autrement dit, que le composé ainsi formé est plus stable.

Les choses se passent d'une manière analogue dans un grand nombre de cas. Si nous avons un composé $A + B$ des substances A et B , et si nous mettons en contact avec lui la substance C qui peut former avec A une combinaison très stable, il se produit ce composé $A + C$ et en même temps la substance B .

Pour représenter ces relations on s'est servi d'une image qui est encore très employée aujourd'hui, bien qu'elle soit inexacte sur des points importants. On imaginait dans les différentes matières des forces au moyen desquelles elles pourraient se lier les unes aux autres. Si la force qui agit de A sur C , et réciproquement, est plus grande que la force entre A et B , C mis en présence de la substance $A + B$ la décomposera; A sera lié, retenu par C , et B sera chassé de sa combinaison avec A et mis en liberté.

Pour le cas présent on admettait qu'entre l'oxygène et l'hydrogène il s'exerce une force plus petite qu'entre l'hydrogène et le fer; l'eau se trouvant exposée à l'action du fer, la force la plus petite est surmontée par la plus grande, et l'hydrogène est chassé de l'eau par le fer, qui agit plus énergiquement.

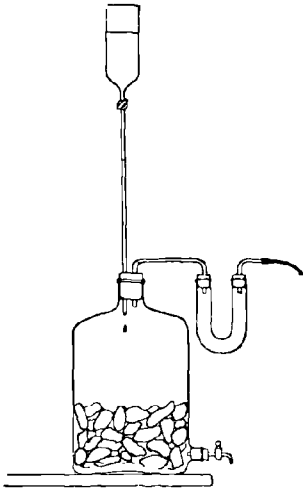
Une étude plus précise des phénomènes chimiques a établi que c'est là une image impropre, qui représente certains faits d'une façon grossière, mais qui est en contradiction avec d'autres faits. Cependant elle a été si longtemps employée en chimie qu'elle est entrée dans la langue chimique courante, et pour comprendre cette langue il est nécessaire de connaître cette image, bien qu'il vaille mieux ne pas l'employer. Nous donnerons bientôt une explication plus satisfaisante des phénomènes en question.

Préparation du gaz hydrogène par les acides. — Les expériences ci-dessus décrites, dans lesquelles on se sert de l'eau pour obtenir de l'hydrogène, ne sont pas d'une réalisation commode, surtout quand il s'agit d'obtenir le gaz en grandes quantités. Dans ce but il vaut mieux décomposer, non pas l'eau, mais d'autres combinaisons de l'hydrogène. Il y a parmi les nombreuses combinaisons de l'hydrogène une catégorie particulièrement riche et importante, celle des *acides*. Ces combinaisons ont pour propriété de perdre leur hydrogène quand on les soumet à l'action des métaux. L'intensité de l'action varie suivant la nature des acides et des métaux, et, comme il existe une grande variété de ces substances, il faut choisir celles qui conviennent le mieux à notre but.

Comme métal approprié on prend le zinc (p. 66), et comme acide l'acide chlorhydrique. Si l'on met ces deux matières en présence, dès la température ordinaire il se produit une réaction énergique, au moyen de laquelle on peut obtenir commodément des quantités d'hydrogène aussi grandes que l'on veut.

On peut donner aux appareils des dispositions très diverses. La figure 22 représente une disposition très pratique. Le zinc est contenu dans un flacon auquel, outre le goulot ordinaire, on donne

Fig. 22.



intentionnellement un goulot inférieur, qu'on ferme par un bouchon muni d'un robinet. Le goulot supérieur est fermé hermétiquement par un bouchon percé de deux trous, par lesquels passent un entonnoir réglable et un tube de verre. L'entonnoir diffère d'un entonnoir ordinaire en ce qu'il est muni en son milieu d'un robinet qui permet de faire à volonté couler ou séjourner le liquide qu'il contient. Le tube de dégagement du gaz porte un tuyau de caoutchouc auquel se rattachent les autres parties de l'appareil.

Pour produire un dégagement d'hydrogène, il n'y a qu'à remplir l'entonnoir d'acide chlorhydrique et à ouvrir le robinet avec précaution, de telle sorte que l'acide arrive sur le zinc goutte à goutte. Chaque goutte fournit immédiatement du gaz, et en ouvrant convenablement le robinet on peut obtenir la vitesse de dégagement que l'on veut. Quand on n'a plus besoin de gaz, on ferme complètement le robinet et l'appareil est prêt à servir de nouveau. Si le liquide remplit presque entièrement le flacon, on en retire par le robinet inférieur.

Il est souvent commode de remplacer l'entonnoir par un second flacon à goulot inférieur, et relié par un tuyau de caoutchouc avec le goulot inférieur du premier flacon. On place sur le tuyau une pince en fil de laiton, qui l'obture par compression. Le second flacon est rempli d'acide chlorhydrique et placé à un niveau plus élevé que le premier (fig. 23). Au moyen d'une vis on peut desserrer la pince de telle sorte que l'acide arrive goutte par goutte sur le zinc; le dégagement d'hydrogène commence aussitôt et l'on peut ensuite le régler à volonté.

La figure 24 représente une autre disposition qui est moins bonne, mais qui trouve souvent son emploi. L'appareil de Kipp, comme on l'appelle du nom de son inventeur, comprend à sa partie inférieure le double récipient AB, dont les deux sphères ont chacune un goulot latéral, et à sa partie supérieure l'entonnoir sphérique C,

Fig. 23.

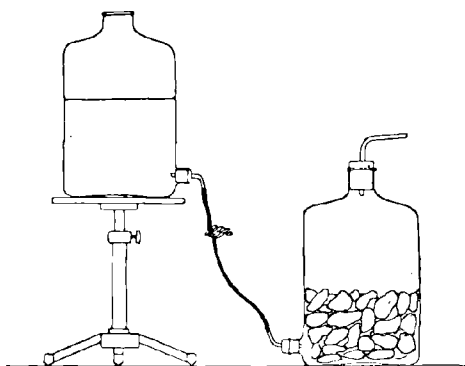
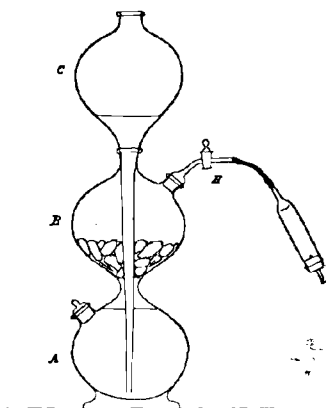


Fig. 24.



dont le long tube va jusqu'au fond de A et est rodé sur le col de B. On place en B le zinc, en C l'acide; le tube de dégagement du gaz est relié au goulot latéral de B et fermé par un robinet. Le fonctionnement a lieu de la manière suivante.

Si l'on ouvre le robinet H, il s'échappe d'abord de l'air de l'appareil; l'acide coule de C en A et, après avoir rempli A, arrive sur le zinc placé en B. Alors commence le dégagement gazeux, et l'hydrogène dégagé s'échappe par le robinet H. S'il se produit plus de gaz que le robinet n'en laisse passer, l'acide est refoulé de B en A et en C, il cesse d'être en contact avec le zinc, et le dégagement s'interrompt, ou, du moins, se ralentit. Inversement, si l'on enlève plus de gaz, il arrive plus d'acide au contact du zinc et le dégagement devient plus actif. Ce réglage spontané est un avantage de l'appareil. Mais il y a cet inconvénient que l'acide frais provenant de C se mélange en A avec l'acide déjà partiellement usé, et perd ainsi une partie de son activité chimique. Aussi ne peut-on pas utiliser intégralement l'acide, comme dans l'appareil décrit en premier lieu.

Dessiccation des gaz. — L'hydrogène que l'on obtient de cette façon en quantités aussi grandes que l'on veut n'est pas absolument pur; il se mélange de vapeur d'eau au contact des liquides étendus

employés à sa préparation. Pour l'en débarrasser, on le fait passer sur des substances qui retiennent l'eau en s'y combinant. Il y a beaucoup de matières de ce genre; une des plus commodes est le chlorure de calcium, sel blanc fusible que l'on obtient comme produit accessoire dans beaucoup d'industries chimiques, et que l'on a par suite à très bon compte. On remplit de ce sel un tube que l'on intercale sur le trajet du gaz hydrogène, en le rattachant directement et de la manière la plus simple à l'appareil de dégagement (*fig. 22 et 24*).

Une substance desséchante beaucoup plus active est l'acide sulfurique concentré. Comme c'est un liquide, on le place dans un



Fig. 25.

flacon laveur (*fig. 25*) disposé de telle sorte que le gaz traverse le liquide bulle par bulle. Ou bien on le répand sur quelque substance qui offre une surface étendue et n'est pas attaquée par l'acide, par exemple des fragments de verre, ou plutôt de la pierre ponce. On peut disposer cette pierre ponce dans des tubes comme un corps solide quelconque, mais il faut tenir compte de ce que l'acide sulfurique augmente de volume en absorbant l'eau et coule vers les parties inférieures de l'appareil; aussi, le fond de l'appareil doit être disposé pour recueillir l'acide qui y tombe.

La figure 26 représente une tour de dessiccation qui remplit ces conditions. Elle est destinée à du gaz produit en grandes quantités. On peut y employer aussi le chlorure de calcium.

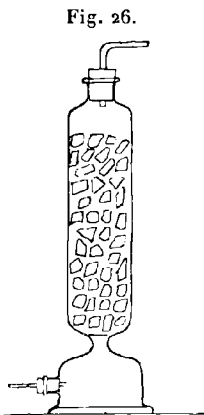


Fig. 26.

Outre la vapeur d'eau, l'hydrogène contient souvent de très fines gouttes du liquide par décomposition duquel il est obtenu (p. 100). Ces gouttes traversent les flacons laveurs, mais sont arrêtées sûrement par un tampon de ouate.

Nous ne nous occuperons pas de diverses autres impuretés qui se trouvent ordinairement dans l'hydrogène en quantités d'ailleurs très faibles, et qui, généralement, sont sans importance dans les recherches qu'on a à faire sur ce gaz. Ces traces de substances étrangères dissimulent seulement le fait que l'hydrogène pur est absolument inodore; l'hydrogène impur présente une odeur qu'on lui fait perdre en le purifiant par des procédés convenables (1).

(1) On peut se servir pour cette purification d'une solution de permanganate de potasse, qu'on met dans un flacon laveur par lequel on fait passer le gaz.

Propriétés physiques de l'hydrogène. — La propriété la plus frappante de cet élément est sa faible densité. Comme nous l'avons déjà signalé, de toutes les substances connues, c'est lui qui a la densité la plus petite.

Si l'on prend un ballon de contenance égale à 1^l environ et fermé par un bouchon muni d'un bon robinet de verre, on trouve, en pesant ce ballon une première fois rempli d'air, et une seconde fois absolument vide, une différence de poids d'un peu plus de 1^g. Si l'on prend le même ballon vide et si on le remplit d'hydrogène à la pression atmosphérique, la différence est seulement de 0^g,1, plutôt un peu moins. Cela prouve que l'hydrogène est au moins dix fois plus léger que l'air. Des expériences précises donnent le rapport 1 : 14,4.

Si l'on compare les poids de volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène à 0° et sous la pression atmosphérique, on trouve qu'ils sont dans le rapport 15,88 à 1, autrement dit de 16 à 1,008.

Comme 1^{cm³} d'oxygène pèse, dans les conditions normales, 0^g,001429, le poids de 1^{cm³} d'hydrogène, autrement dit son poids spécifique dans les conditions normales, est de 0,000900.

Poids molaire. — Cette relation existe, venons-nous de voir, entre les deux gaz pris dans les conditions normales. Mais, étant donné que la loi des variations de température et de pression est la même pour tous les gaz (p. 83), on trouve la même relation en comparant les densités de l'hydrogène et de l'oxygène à des températures et des pressions quelconques, pourvu seulement que les deux gaz comparés présentent des températures et des pressions égales. Si donc on compare le poids d'un gaz, pris à une température quelconque et à une pression quelconque, avec le poids d'un volume égal d'un *gaz type* pris dans les mêmes conditions, on obtient comme expression du rapport un nombre constant, indépendant de la température et de la pression, et déterminé uniquement par la nature du gaz.

Le gaz qu'on emploie comme gaz normal n'est pas une substance existante, mais un gaz fictif, qui est 32 fois plus léger que l'oxygène. Nous expliquerons plus tard la suite des circonstances historiques qui ont conduit à adopter ce nombre; pour le moment il suffit d'énoncer le fait.

Le rapport du poids d'un gaz donné au poids d'un volume égal du gaz normal dans les mêmes conditions est ce qu'on appelle ordinairement *son poids moléculaire*. Comme ce nom dérive de certaines idées hypothétiques sur la constitution des gaz, idées qui ne sont pas nécessairement liées aux faits d'expérience, nous pensons

qu'il y a intérêt à lui substituer une autre expression, et nous emploierons dans la suite celle de *poids molaire*.

Comme le gaz normal est, d'après sa définition, 32 fois plus léger que l'oxygène, sa densité absolue à l'état normal, c'est-à-dire à 0° et sous la pression de 76^{cm}, est de 0^s,00004466, et son volume spécifique est égal à 22.3900^{cm}³. Ces deux nombres ont une importance considérable.

On trouve donc le poids molaire d'un gaz en divisant son poids G par le poids d'un volume égal v du gaz normal sous la même pression p et à la même température t . Ce poids g , conformément à la formule de la page 87, est

$$g = 0,00004466 \frac{pv}{76(1 + 0,00367t)},$$

le volume étant mesuré en centimètres cubes et la pression en centimètres de mercure. Conformément à la définition du poids molaire, G étant le poids du gaz, son poids molaire est $\frac{G}{g}$. En remplaçant g par sa valeur, en introduisant la température absolue $T = 273 + t$, et en effectuant les opérations sur les facteurs numériques, on trouve

$$\text{Poids molaire} = 6232 \frac{GT}{pv}.$$

D'après la définition, le poids molaire de l'oxygène est égal à 32. Des données numériques énoncées au sujet de l'hydrogène, il résulte que son poids molaire est 2,016.

Il résulte de tout ceci que l'on peut concevoir le poids molaire d'un gaz comme le poids de la quantité de ce gaz qui occupe le même volume v que 1^s du gaz normal, à la même température T et sous la même pression p . D'autre part, d'après l'équation

$$pv = rT \quad \text{ou} \quad \frac{pv}{T} = r,$$

on voit que la constante r ne dépend que de la pression, de la température et du volume, et qu'elle prend des valeurs égales pour des gaz différents, si ces quantités sont égales pour tous ces gaz. Il résulte donc de la définition que nous avons donnée du poids molaire, que *la constante r doit avoir la même valeur pour le poids molaire de n'importe quel gaz*. Nous appellerons R cette constante rapportée au poids molaire.

Pour la calculer, appliquons l'équation

$$\frac{pv}{T} = R$$

au gaz normal à 0° et sous la pression atmosphérique. Dans ces conditions, $v = 22390^{\text{cm}^3}$, $p = 1013130$ en unités absolues (p. 81) et $T = 273$. Il en résulte que $R = 8,31 \times 10^7$ en unités absolues (1).
L'équation

$$pv = RT = 8,31 \times 10^7 T$$

est donc valable pour le poids molaire de n'importe quel gaz.

Il faut remarquer que la loi générale des gaz, comme les lois partielles qui la composent, *n'est pas une loi absolument rigoureuse*. En réalité, tous les gaz s'en écartent plus ou moins, et d'ailleurs d'autant moins qu'ils sont plus raréfiés. Ce n'est donc qu'une loi limite (p. 24), que les matières existantes réalisent approximativement, mais jamais d'une manière tout à fait exacte.

Dans les conditions usuelles de température et de pression, la plupart des gaz ne présentent, par rapport à cette loi, que des écarts peu considérables, qui sont à peine de l'ordre du centième de la valeur théorique de la quantité à mesurer. On appelle « gaz parfait » un gaz qui suivrait rigoureusement la loi $pv = RT$. On attribue au gaz normal dont nous avons parlé les caractères des gaz parfaits.

Comme autrefois on définissait les densités gazeuses presque toujours par leur rapport avec la densité de l'air prise pour unité, il est nécessaire de déterminer le rapport du poids molaire tel que nous l'avons défini aux nombres ainsi obtenus. Un litre d'air pèse 1^g,293; l'air est donc 28,9 fois plus lourd que le gaz normal. Pour calculer le poids molaire d'un gaz d'après sa densité par rapport à l'air, il faut donc le multiplier par 28,9; pour faire l'opération inverse, il faut diviser par 28,9.

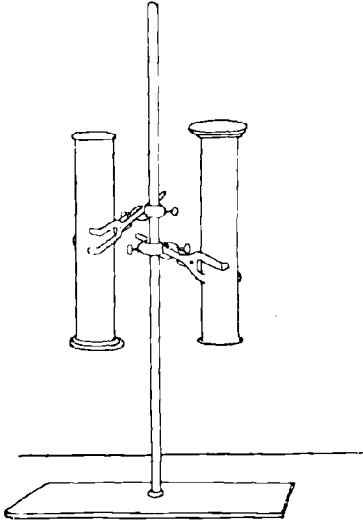
Expériences. — Il y a plusieurs manières de rendre sensible la faible densité du gaz hydrogène. On remplit d'hydrogène un petit ballon de collodion, de baudruche ou de caoutchouc, et on le laisse se déplacer en liberté. Comme l'hydrogène est à peu près quatorze fois plus léger que l'air qu'il déplace, il subit la poussée qui correspond à cette différence de poids, et qui est, en chiffres ronds, de 1^g par litre; par suite, le ballon s'élève rapidement. On peut aussi souffler des bulles de savon en se servant d'hydrogène et les laisser s'élever dans l'air.

On utilise en grand cette propriété pour la construction des aéro-

(1) Si l'on calcule la pression en atmosphères, on a $p = 1$ et $R = 82,1$; si l'on compte en grammes par centimètre carré, $p = 1033$ (p. 81) et $R = 8,48 \times 10^4$. Ce qui vaut le mieux est de s'en tenir aux unités absolues.

stats, qui consistent essentiellement en des sacs de soie imperméable que l'on remplit d'hydrogène. Le poids total que peut porter un sem-

Fig. 27.



blable aérostat (son propre poids y compris) est, en chiffres ronds, d'après ce que nous venons de dire, de 1^{kg} par mètre cube. Ceci n'a lieu, d'ailleurs, qu'au voisinage de la surface terrestre : car, plus haut, on s'élève, moins l'air est dense, et, par suite, plus faible est la poussée.

Un autre procédé qu'on peut employer pour mettre en évidence cette propriété de l'hydrogène, consiste à remplir de ce gaz, sur la cuve à eau, deux éprouvettes, puis à les mettre l'une avec son orifice en haut, l'autre avec son orifice en bas (*fig. 27*). Si, au bout de quelques instants, on approche

une flamme de chacun de ces tubes, on trouve que le cylindre renversé est encore rempli d'hydrogène, tandis que l'autre ne contient que de l'air.

Propriétés de l'hydrogène sous haute pression. — De toutes les matières connues, c'est l'hydrogène qui, par ses propriétés, se rapproche le plus de l'état de gaz parfait. Mais en l'étudiant de près, on trouve qu'il s'en écarte lui aussi, en ce sens que, quand la pression s'élève, son volume diminue moins qu'il ne le devrait d'après la loi de Boyle. L'écart augmente à mesure que la pression devient plus forte, et cela suivant une loi très simple que l'on peut exprimer de la manière suivante :

Le volume total de l'hydrogène se compose d'une partie qui suit strictement la loi de Boyle et d'une autre partie qui est indépendante de la pression. Appelons V le volume total, v la partie qui suit la loi de Boyle, et à laquelle, la température restant constante, s'applique la formule

$$pv = C.$$

où C est une constante ; appelons b la partie qui est indépendante de la pression. Alors on a

$$V = v + b,$$

et en remplaçant, dans l'équation $p\nu = C$, ν par sa valeur $V - b$, on obtient la formule

$$p(V - b) = C$$

qui représente l'état de l'hydrogène sous toutes les pressions, et en particulier sous les pressions élevées.

On peut se créer une image de ce que cette formule exprime, en concevant que le gaz hydrogène consiste en petites particules de densité assez grande et séparées les unes des autres par de l'espace vide. Cet espace suivrait la loi de Boyle, et les particules plus denses représenteraient la partie non compressible du gaz hydrogène.

Dans l'hydrogène à 0° et sous la pression de 1^{atm}, la valeur de b s'élève à 0,00062 du volume total. De la formule

$$p(V - b) = C,$$

il résulte que plus la pression s'élève, plus la diminution de volume devient petite, et qu'à des pressions très élevées V ne peut être supérieur à b que d'une faible quantité. Alors l'hydrogène se comporte à peu près comme un liquide, car les liquides ont aussi la propriété de diminuer très peu de volume pour de grandes augmentations de la pression.

Les autres gaz s'écartent de la loi $p\nu = RT$, la plupart du temps dans un sens tel qu'à pression croissante ils se compriment d'abord *plus fortement* que ne le veut la loi de Boyle. Mais sous de hautes pressions tous se comportent comme l'hydrogène.

Hydrogène liquide. — En se servant de procédés de refroidissement très énergiques, dont nous avons indiqué le principe page 93, on a obtenu dans ces derniers temps de l'hydrogène à l'état liquide. C'est un liquide incolore, dont la densité n'est que de 0,07 à sa température d'ébullition, mais qui néanmoins a une surface parfaitement visible et présente tous les caractères d'un liquide. L'hydrogène bout sous la pression de 1^{atm} à -252° , soit 21° seulement au-dessus du zéro absolu. En le faisant bouillir dans le vide on n'abaisse que faiblement cette température. A cette température, tous les liquides et tous les gaz, y compris l'oxygène et l'air, se transforment en corps solides dont la pression de vapeur est extrêmement petite. Si, par exemple, on plonge dans un récipient où il y a de l'hydrogène liquide le bout fermé d'un tube recourbé et rempli d'air (voir *fig.* 28), la partie supérieure de ce tube devient vide d'air, et c'est à peine si avec les meilleures trompes on pourrait réaliser un vide aussi parfait.

Diffusion. — On prend deux éprouvettes à bords larges et bien rodés, on remplit l'une d'elles d'hydrogène, et on les met l'une sur l'autre, en plaçant à la partie supérieure celle qui contient l'hydrogène et en graissant l'appareil de façon à le rendre étanche (*fig. 29*). Dans ces conditions, on doit s'attendre à ce que l'hydrogène, qui est plus léger, reste en haut et laisse à la partie inférieure l'air qui est

Fig. 28.

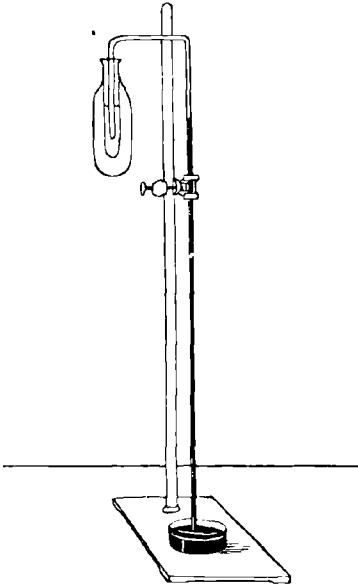
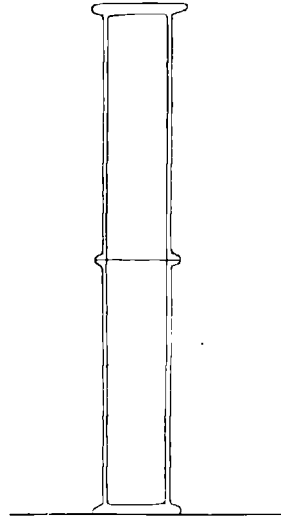


Fig. 29.



plus lourd. Cependant, si le jour suivant on sépare avec précaution les deux cylindres et qu'on les ferme à l'instant même avec des plateaux de verre préparés à l'avance, on trouve dans l'un et dans l'autre de l'hydrogène. Dans tous les deux, en effet, le gaz s'allume si l'on approche une flamme, et la flamme pâle de l'hydrogène parcourt le tube avec un bruit sifflant ⁽¹⁾.

Ce fait que les gaz se répandent l'un dans l'autre est ce qu'on appelle la *diffusion*. C'est un phénomène tout à fait général; tous les gaz diffusent les uns dans les autres, jusqu'à ce que chacun d'eux soit uniformément réparti dans tout l'espace qu'ils occupent.

Loi des pressions partielles (loi de Dalton). — Ainsi, quand divers

⁽¹⁾ La combustion de l'hydrogène se produit dans ce cas avec des caractères spéciaux qui proviennent de ce que l'hydrogène est mélangé d'air et seront prochainement expliqués.

gaz existent dans le même espace, ils se comportent comme si chacun d'eux était seul, c'est-à-dire que chacun d'eux suit la loi d'après laquelle un gaz n'est en repos dans un espace donné que quand il y est uniformément répandu. Ainsi *l'équilibre des gaz ne dépend pas de la pression totale, mais de la pression propre de chacun des gaz pris à part, c'est-à-dire de la pression propre qu'il exercerait s'il existait seul dans l'espace qu'il occupe.*

Ce fait est très important, car il y a beaucoup d'autres phénomènes relatifs aux gaz qui sont déterminés par leur pression partielle. En particulier, la pression partielle est le facteur décisif de l'équilibre dans les réactions chimiques entre gaz que nous étudierons plus loin.

Pour exprimer mathématiquement ces relations on n'a qu'à tenir compte de ce fait que dans un mélange de gaz la pression totale est la somme des pressions partielles, et de ce que chaque gaz existant dans un espace donné y est réparti uniformément, de telle sorte que le volume total est aussi le volume de chacun des gaz. Soient donc P la pression totale, V le volume total, et $p_1, p_2, p_3, \dots, v_1, v_2, v_3, \dots$ les pressions et volumes respectifs des divers gaz particuliers; on a les équations

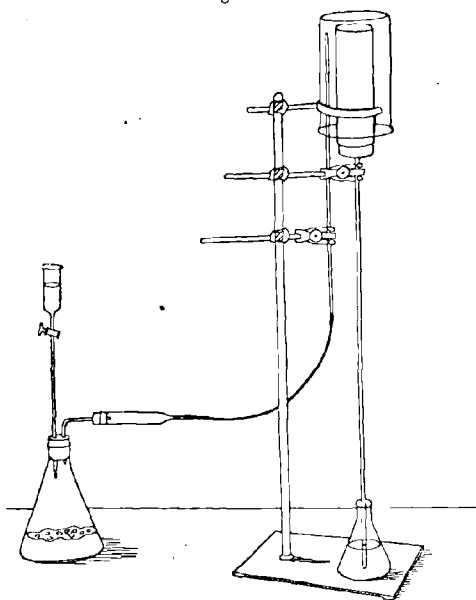
$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots = P \quad \text{et} \quad v_1 = v_2 = v_3 = \dots = V.$$

La loi des pressions partielles que nous venons d'énoncer a été établie par Dalton et porte son nom. C'est un cas particulier d'une loi plus générale suivant laquelle, dans un mélange de gaz quelconque, dont les éléments n'exercent pas d'action chimique les uns sur les autres, chaque gaz se comporte à tous égards comme s'il était seul présent avec sa pression propre dans l'espace total. Nous rencontrerons plus d'une fois dans la suite des cas particuliers de cette loi générale.

Vitesse de diffusion. — On prend un vase d'argile poreuse, comme ceux qu'on emploie dans les piles galvaniques, et on le ferme avec un bouchon par lequel passe un tube de verre de 1^m de longueur (*fig. 30*). Ce tube aboutit à un récipient où il y a de l'eau colorée; le vase d'argile est recouvert d'une cloche de verre renversée. Si l'on dirige sous cette cloche un courant rapide de gaz hydrogène, on voit apparaître à l'extrémité inférieure du tube de verre une série de bulles de gaz, ce qui prouve que la pression à l'intérieur du vase a augmenté brusquement. Au bout de peu de temps ce dégagement s'arrête et il s'établit un équilibre.

Si l'on enlève la cloche, l'eau s'élève brusquement dans le tube, ce qui indique une diminution de pression dans le vase. L'eau atteint

Fig. 30.



une certaine hauteur, puis retombe de nouveau, car le vase poreux ne peut pas conserver longtemps une différence de pression.

Ces phénomènes proviennent de ce que l'hydrogène traverse beaucoup plus rapidement les petits orifices, comme les pores du vase d'argile, que ne le font les autres gaz, l'air par exemple. Quand le vase est environné d'hydrogène, comme dans la première partie de l'expérience, ce gaz pénètre rapidement à l'intérieur du récipient, parce que sa pression propre y est nulle. En même

temps et pour la même raison, l'air passe de l'intérieur du vase dans l'hydrogène qui se trouve à l'entour. Mais le passage de l'hydrogène a lieu beaucoup plus vite, et par suite il se produit à l'intérieur du vase un excès de pression qui chasse l'air par bulles dans le tube de verre. L'équilibre s'établit quand les gaz arrivent à être dans la même proportion de part et d'autre de la paroi poreuse.

Si maintenant on supprime l'hydrogène au dehors, les mêmes phénomènes se répètent en sens inverse, l'hydrogène passe à l'extérieur à cause de la différence de pression, et cela plus vite que l'air ne peut pénétrer dans le vase; de là une diminution de pression à l'intérieur.

Dans la diffusion de deux gaz l'un dans l'autre, sans paroi de séparation, on constate des différences de vitesse analogues à celles qui se manifestent dans la diffusion à travers les pores de l'argile. Il se produit dans ce cas des phénomènes analogues, mais non tout à fait identiques. Nous signalerons seulement ce fait que l'hydrogène diffuse plus vite que tous les autres gaz et que, d'une manière générale, la vitesse de diffusion est d'autant plus faible que la densité du gaz est plus grande.

Loi de la diffusion (loi de Graham et Bunsen). — Sous la forme que nous venons de décrire, l'expérience sur les vitesses de diffusion des gaz ne permet pas de déterminations numériques; pour procéder à des mesures il faut la réaliser de la façon suivante :

L'appareil (*fig. 31*) consiste en un tube destiné à la mesure du gaz, fermé à sa partie inférieure par un liquide et portant deux traits de repère m_1 et m_2 . En haut se trouve un robinet qui ne débouche pas à l'air libre, mais est fermé à sa partie supérieure par une mince lame de platine percée d'un trou très petit. On remplit le tube de gaz jusqu'à un peu au-dessous du trait m_1 , puis on ouvre le robinet; alors le gaz est chassé à travers l'étroite ouverture, et l'on peut mesurer le temps qui s'écoule pendant que le liquide passe du trait inférieur au trait supérieur.

Si l'on prend comme liquide le mercure, la disposition que représente la figure 31 ne permet pas de voir le trait inférieur. Alors il faut se servir d'un tube en U comme celui que représente la figure 32. En faisant l'expérience dans les mêmes conditions avec différents gaz, on trouve que les durées de diffusion de volumes égaux à travers une même ouverture sont entre elles comme les racines carrées des densités. En d'autres termes, les *vitesse*s de diffusion sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités.

On peut se servir de cette loi et des appareils qui viennent d'être décrits pour mesurer les rapports des densités de différents gaz. Ce procédé rend des services dans les usines à gaz d'éclairage, parce que la densité fournit des renseignements sur la valeur du gaz.

La loi que nous venons d'exposer, et qui a été découverte par Graham et Bunsen, peut être déduite à titre de conséquence mécanique des conditions de l'expérience. Dans chaque expérience, le liquide qui ferme le tube fournit le même travail en venant remplir,

Fig. 31.

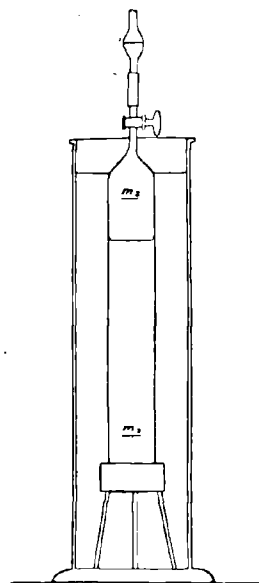
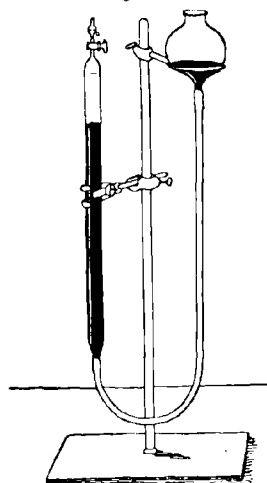


Fig. 32.



à cause de l'excès de pression, l'espace entre les deux traits. Ce travail se transforme dans l'énergie cinétique du gaz. Cette énergie est représentée par la formule

$$\frac{1}{2} mc^2,$$

dans laquelle c est la vitesse et m la masse (p. 28). Si nous comparons deux gaz auxquels nous ferons correspondre les indices 1 et 2, nous devons avoir

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2.$$

Or les densités sont entre elles comme les masses des volumes égaux de gaz employés dans les expériences; on a donc aussi

$$d_1 c_1^2 = d_2 c_2^2,$$

ou

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}.$$

Spectre de l'hydrogène. — Si l'on fait passer des décharges électriques dans un tube de verre qui contient de l'hydrogène sous une pression de quelques millimètres, l'hydrogène devient lumineux.

On fait ordinairement l'expérience dans des tubes de la forme que représente la figure 33. Aux parties larges de ces tubes se trouvent FIG. 33. soudés des fils de platine par lesquels passe le courant électrique. C'est dans les parties intermédiaires, où le courant est obligé de passer dans un tube étroit, que l'hydrogène s'illumine le plus.



A l'œil nu, la lumière émise par l'hydrogène ainsi rendu lumineux est d'un rouge rosé. Mais si l'on examine la ligne lumineuse à travers un prisme réfringent dont on tient l'arête parallèle à cette ligne, on voit, au lieu d'une ligne, trois lignes séparées les unes des autres : une rouge, une verte et une violette. Cette dernière est la plus difficile à apercevoir.

Ce phénomène tient à ce qu'un prisme dévie inégalement les différentes espèces de rayons lumineux. L'apparition de trois images distinctes prouve donc que la lumière de l'hydrogène est composée de trois espèces différentes de rayons lumineux : des rouges, des verts et des violets. Cette lumière ne se comporte pas comme celle qui provient des flammes et des corps lumineux ordinaires; car si l'on examine celle-ci à travers un prisme, on trouve qu'un faisceau homogène s'étale en une large bande, le spectre, dans

lequel sont représentées d'une façon continue toutes les sortes de rayons lumineux, depuis le rouge jusqu'au violet.

La formation de ces trois lignes est une propriété de l'hydrogène, qui n'appartient à aucune autre substance. Les mêmes lignes apparaissent quand on rend l'hydrogène lumineux par n'importe quel autre procédé, et la présence d'autres matières ne les empêche pas de se produire, pourvu que ces matières ne fassent pas entrer la totalité de l'hydrogène en combinaison chimique. Comme cela n'a guère lieu aux températures élevées qui sont réalisées dans la nature, ces lignes, qui constituent le *spectre de l'hydrogène*, sont un signe particulièrement sûr de sa présence dans une masse gazeuse incandescente.

Non seulement ce procédé sert à reconnaître l'hydrogène sur la terre, mais on trouve de plus les mêmes lignes dans ce qu'on appelle les *protubérances du soleil*, c'est-à-dire dans ces appendices, en forme de flammes, qui s'élèvent sur les bords du soleil et qu'on observe surtout lors des éclipses de soleil. Cela prouve qu'il existe, à la surface du soleil, de l'hydrogène en grandes quantités, et à l'état libre.

On distingue également dans le spectre de beaucoup d'étoiles les lignes de l'hydrogène, et ainsi c'est grâce à ses propriétés lumineuses caractéristiques qu'on a pu établir que l'hydrogène était répandu dans tout l'univers.

La lumière ordinaire du soleil et celle de beaucoup d'étoiles présentent, aux endroits mêmes où le spectre de l'hydrogène a des lignes *brillantes*, des lignes *noires*. Ces deux sortes de lignes sont en rapports étroits l'une avec l'autre. La relation qui existe entre elles sera étudiée de plus près dans la suite ; pour le moment, nous signalerons seulement que les lignes noires prouvent la présence de l'hydrogène aussi sûrement que les lignes claires. En réalité les unes et les autres résultent du même phénomène, se produisant dans des conditions différentes.

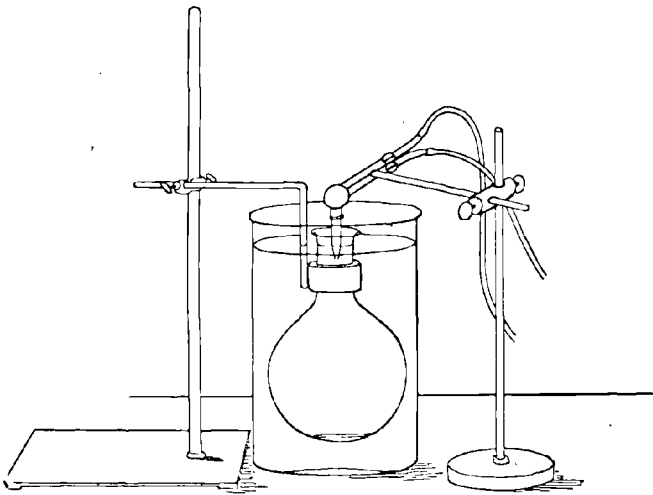
L'hydrogène en brûlant donne de l'eau. — Nous nous sommes servi, pour caractériser l'hydrogène, de sa propriété de brûler dans l'air. La question de savoir ce qu'il advient de l'hydrogène qui brûle peut se résoudre à l'aide des connaissances que nous avons déjà. Nous avons vu que, sous l'action de l'eau, le fer et le sodium se transforment en combinaisons oxygénées, et qu'il y a en même temps production d'hydrogène. D'après cela, l'eau est un composé d'hydrogène et d'oxygène, et comme la combustion, en général, consiste en une

combinaison avec l'oxygène, nous devons nous attendre à ce que le produit de la combustion de l'hydrogène soit de l'eau. Effectivement, on peut s'assurer par une vérification directe que le produit de cette combustion est bien de l'eau.

Si l'on tient au-dessus de la flamme de l'hydrogène en combustion une grande cloche bien sèche, elle se recouvre rapidement d'une buée qui a exactement l'aspect de l'eau condensée sur un carreau de fenêtre froid, et qui se comporte de la même façon. Pour recueillir en grandes quantités l'eau produite par la combustion, il faut prendre des dispositions spéciales.

La figure 34 représente un brûleur (voir p. 121) dans lequel on peut brûler de l'hydrogène en amenant sur ce gaz un courant d'oxygène. Comme la réaction produit une grande quantité de chaleur,

Fig. 34.

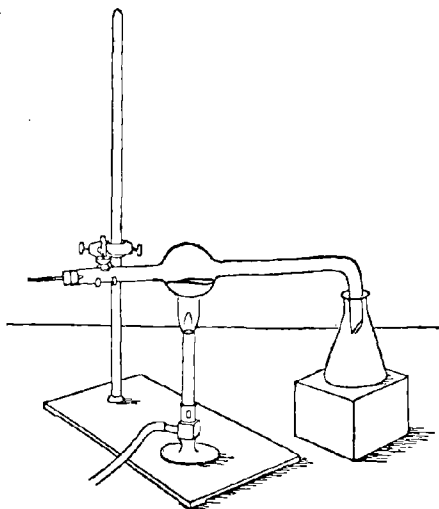


on a placé le brûleur dans un grand ballon de verre, qu'on peut refroidir en versant de l'eau autour. Si l'on fait fonctionner l'appareil, on voit bientôt se rassembler quelques centimètres cubes d'un liquide incolore qui est bien de l'eau pure, car il en a toutes les propriétés.

Combustion de l'hydrogène au moyen des composés de l'oxygène. — Pour qu'il se forme de l'eau il n'est pas nécessaire qu'on mette en présence de l'hydrogène de l'oxygène à l'état d'élément; on peut aussi employer des composés de l'oxygène, des *oxydes*. Si l'on fait passer de l'hydrogène sur de l'oxyde de mercure déposé dans

un tube de verre présentant une partie sphérique (*fig. 35*), à la température ordinaire il ne se produit aucune action visible; mais si l'on chauffe un peu l'oxyde, on voit immédiatement apparaître du mercure à l'état métallique, et dans les parties froides du tube de l'eau se dépose, d'abord en buée, puis en gouttelettes.

Fig. 35.



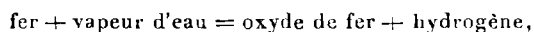
On observe des phénomènes tout à fait analogues quand on prend, au lieu de l'oxyde de mercure, des oxydes d'autres métaux. On peut se servir par exemple de l'oxyde de plomb connu sous le nom de *litharge* et qu'on prépare en grandes quantités en chauffant du plomb métallique à l'air libre, avec l'oxygène duquel il se combine. En chauffant cet oxyde dans un courant d'hydrogène, on obtient du plomb métallique et de l'eau. L'oxyde obtenu en portant au rouge le cuivre au contact de l'air, placé dans un courant d'hydrogène, donne de l'eau et du cuivre rouge à l'état d'élément. On peut donc se servir de l'hydrogène pour préparer les métaux en partant de leurs oxydes. Ce procédé n'est pas appliqué en grand parce qu'on a des moyens plus économiques d'arriver au même but; mais dans les recherches scientifiques on en tire parti assez souvent.

Phénomènes inverses. — Les phénomènes que nous venons de décrire sont analogues au déplacement par le fer de l'hydrogène qui fait partie de l'eau, sauf qu'à l'inverse ils constituent un déplacement du métal chassé de son oxyde par l'hydrogène (p. 98).

Aussi est-il intéressant de se demander si l'hydrogène ne pourrait pas déplacer le fer lui-même en agissant sur l'oxyde de fer. Si l'on répète l'expérience précédente en substituant seulement l'oxyde de fer à l'oxyde de mercure, on observe effectivement des phénomènes tout à fait analogues. Il se reproduit de l'eau et l'oxyde de fer se transforme en fer. Ce fer, à vrai dire, n'a pas l'aspect du fer ordinaire, il se présente sous la forme d'une poudre noire; mais cela

tient seulement à ce que le point de fusion du fer est beaucoup plus élevé que la température que nous pouvons obtenir dans notre boule de verre; par suite, les particules du fer ne peuvent se réunir en une masse compacte. Mais, si après refroidissement on retire le contenu de la boule de verre, et qu'on le frotte avec quelque chose de dur et de poli, on aperçoit aussitôt l'éclat métallique et la couleur grise caractéristique du fer.

La réaction entre le fer et la vapeur d'eau peut donc être réalisée en sens inverse, et si nous écrivons l'équation chimique suivante :



nous pouvons la lire également dans les deux sens, puisque les matières placées à gauche du signe = peuvent se transformer en les matières placées à droite aussi bien que celles-ci en celles-là. Des recherches plus précises montrent même que ces deux phénomènes opposés peuvent avoir lieu à une même température.

Les « forces » chimiques. — Ces faits sont en contradiction avec les idées sur le « déplacement » d'une matière par une autre, auxquelles nous avons fait allusion page 100.

Conformément à cette théorie, l'affinité qui s'exerce entre le fer et l'oxygène devrait, d'après l'expérience décrite page 98, être plus grande que celle qui s'exerce entre l'oxygène et l'hydrogène, puisque le fer décompose l'eau. Mais inversement, d'après l'expérience de la page 117, la force entre l'hydrogène et l'oxygène est plus grande que la force entre le fer et l'oxygène, puisque l'hydrogène décompose l'oxyde de fer.

Comme ces deux propositions ne peuvent être vraies à la fois, il faut que la théorie qui conduit à ces propositions soit fausse.

Action de masse. — De fait, l'examen de ce cas et d'autres cas analogues a établi que la nature des substances et la température ne sont pas les seuls facteurs qui déterminent la production d'un phénomène chimique : elle dépend également *du rapport des matières au volume qu'elles occupent*, autrement dit de leur *concentration*. Dans le cas actuel, la vapeur d'eau agit sur le fer jusqu'à ce qu'une certaine quantité de cette vapeur se soit transformée en hydrogène, et qu'un rapport déterminé se soit établi entre l'hydrogène et la vapeur d'eau. Inversement, l'oxyde de fer est décomposé par l'hydrogène jusqu'à ce qu'il se soit établi entre l'hydrogène

restant et la vapeur d'eau formée un rapport déterminé, lequel est égal au rapport obtenu par la transformation inverse.

Un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau fait suivant ce rapport n'agit ni sur le fer ni sur l'oxyde de fer. Du reste, la valeur de ce rapport dépend de la température.

Les deux expériences, en apparence opposées, de la page 98 et de page 117 se passent donc de la manière suivante : si l'on chauffe du fer en présence de vapeur d'eau, une partie de cette vapeur est décomposée et il se forme une quantité correspondante d'oxyde de fer. Le mélange gazeux, par refroidissement, perd sur la cuve à eau la vapeur qu'il contenait parce qu'elle se liquéfie, et l'on ne recueille que de l'hydrogène. Telle est l'expérience de la page 98.

D'autre part, si l'on fait passer de l'hydrogène sur de l'oxyde de fer, une partie de cet hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau ; une autre partie de l'hydrogène subsiste sans changement. Lorsque le mélange gazeux traverse les parties froides du tube, l'eau, en se liquéfiant, se sépare et devient visible ; l'hydrogène non transformé passe inaperçu. Ainsi l'on est conduit à s'imaginer que les réactions qui ont lieu dans ces deux sens sont absolument opposées.

Équilibre chimique. — Un état dans lequel deux processus inverses se limitent réciproquement constitue ce qu'on appelle un *équilibre chimique*. On considérait autrefois ces états comme exceptionnels ; à présent, au contraire, on a des raisons d'admettre que tout phénomène chimique aboutit à un équilibre. Seulement, dans des cas très nombreux d'équilibre chimique, les concentrations correspondant à l'équilibre sont si faibles pour certaines des matières en présence, que ces matières ne peuvent être mises en évidence par les moyens ordinaires dont on dispose. Par suite, on a l'impression que la réaction se produit seulement dans un sens.

C'est à la suite d'une longue évolution historique qu'on est arrivé à admettre que l'équilibre chimique, la température étant donnée, dépend de la *concentration* des matières qui réagissent. Bien que l'on sût depuis plus de cent ans que les proportions quantitatives de ces matières ont une grande influence sur l'équilibre chimique, on a été très longtemps avant de trouver la manière exacte de formuler la loi de cette influence. Le terme usuel d'« action de masse » pourrait faire supposer que la masse, autrement dit la quantité des substances, est le point capital ; mais il n'en est pas ainsi.

Supposons l'équilibre établi, dans des conditions déterminées,

entre les matières en question, savoir le fer, l'oxyde de fer, l'hydrogène et la vapeur d'eau. Si nous introduisons dans le récipient où se trouvent ces matières une paroi de séparation, de telle manière qu'une partie du mélange gazeux ne soit plus en contact avec les matières solides, nous ne troublons aucunement l'équilibre; car les gaz se trouvaient en équilibre entre eux et avec les matières solides, et dans un espace uniformément rempli, l'équilibre a lieu en chaque point et par suite ne dépend pas de la grandeur du volume occupé. Or la séparation en question change la quantité *absolue* des gaz en équilibre avec les matières solides; les quantités absolues ne sont donc pas ce qui détermine l'équilibre.

Les gaz séparés par la paroi sont restés de part et d'autre dans le même rapport, car ils étaient uniformément répartis dans tout le volume; autrement l'équilibre n'aurait pu avoir lieu. C'est donc par la *quantité relative*, autrement dit par le *rapport des quantités* des gaz qu'est déterminé l'équilibre.

On donne au rapport des quantités sa forme la plus simple et la mieux appropriée en l'exprimant, non à l'aide des quantités absolues, qui sont accidentelles, mais à l'aide des quantités contenues *dans l'unité de volume*, autrement dit des *concentrations* des gaz ou des vapeurs. C'est le mode d'expression que nous avons choisi dès l'abord; on voit sur cet exemple de quelle importance est le choix des quantités au moyen desquelles on exprime les lois naturelles. En fait, la théorie de l'équilibre chimique s'est développée seulement quand, après diverses tentatives infructueuses pour trouver l'expression convenable, on a pris pour variable principale la concentration (qu'on appelait d'abord *quantité active*).

Influence des matières solides sur l'équilibre chimique. — La conception précédente implique cette loi particulière, que les *matières solides n'exercent par leur quantité aucune influence sur l'équilibre chimique*. En effet, la concentration des matières solides, autrement dit le rapport entre la quantité de ces matières et le volume qu'elles occupent, ne varie guère; ce volume change avec la pression et la température de quantités si faibles qu'elles n'ont aucune importance au point de vue qui nous intéresse.

Ainsi, au point de vue de l'équilibre entre le fer, la vapeur d'eau, l'hydrogène et l'oxyde de fer, la valeur des quantités présentes des deux matières solides, du fer et de l'oxyde de fer, est absolument sans importance; de même les proportions de ces deux quantités aux autres.

Cette loi a, au premier abord, quelque chose de surprenant; et de fait, il est arrivé qu'on la mette en doute. Cependant on peut se convaincre de la nécessité d'une semblable loi par le même genre de considérations que nous avons appliqué à la partie gazeuse du système : une fois que l'équilibre est établi, il ne peut être troublé par le fait qu'une partie du système en équilibre vient à être séparée du reste du système.

Nous avons déjà rencontré dans la vie courante des cas plus simples de la même loi. L'équilibre entre l'eau et la glace et, d'une manière générale, l'équilibre entre une substance solide et le produit de sa fusion, à sa température de fusion, est également indépendant de la quantité des deux masses différentes qui se trouvent en contact. Il en est de même pour l'équilibre entre un liquide et sa vapeur, ainsi que pour le cas un peu plus compliqué de l'équilibre entre une solution et la matière solide dont la solution est saturée.

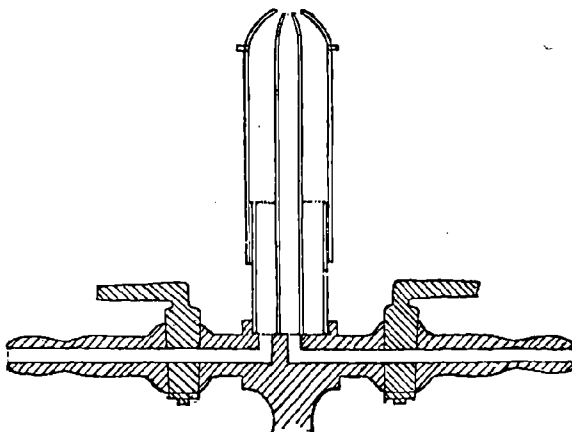
On peut résumer toutes ces lois particulières de la façon suivante : *l'équilibre chimique entre les différentes substances faisant partie d'un même système ne dépend pas des quantités absolues de ces substances, mais des concentrations de chacune d'elles.*

Flamme de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène. — En raison de la grande quantité de chaleur mise en liberté par la combustion de l'hydrogène, la température de la flamme de l'hydrogène atteint des valeurs élevées. Elle n'est pas extrêmement haute quand l'hydrogène brûle dans l'air, parce qu'alors la chaleur se répartit entre les divers éléments de l'air (p. 76). Si l'on fait brûler l'hydrogène avec de l'oxygène pur, on arrive à des températures beaucoup plus hautes.

Cette combustion se réalise commodément au

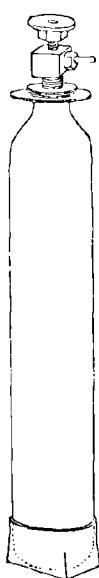
moyen du bec *Daniell* (fig. 36). Cet appareil consiste en deux tubes dont l'un est intérieur à l'autre et a son orifice situé un peu plus bas.

Fig. 36.



Des robinets disposés d'une manière convenable permettent de faire arriver dans l'espace annulaire de l'hydrogène, et dans le tube intérieur de l'oxygène. Si l'on fait d'abord affluer de l'hydrogène (et qu'on l'allume), il brûle aux dépens de l'air environnant et avec sa flamme bleu pâle habituelle. Un fil de platine tenu dans la flamme s'échauffe à blanc, ce qui prouve que la flamme est assez chaude, mais il ne fond pas. Si maintenant on ouvre le robinet de l'oxygène, la flamme devient plus petite et plus claire, et fait entendre une sorte

Fig. 37.



de sifflement. Un fil de platine introduit alors fond instantanément. Un ressort de montre, de même, s'échauffe à blanc et brûle avec émission d'étincelles. Du quartz, du feldspath et d'autres minéraux résistants à la chaleur fondent en masses vitreuses.

La température de cette flamme, qu'on peut évaluer à 2000°, est si haute que peu de matières solides peuvent la subir sans entrer en fusion. A ce petit nombre appartient la chaux vive. Si nous mettons dans la flamme un petit morceau de cette matière, il s'échauffe à blanc et émet une lumière d'éclat aveuglant. Ce n'est qu'après avoir été longtemps chauffée que la partie atteinte par la flamme présente des traces de fusion superficielle.

En raison de ces propriétés on se sert de cette flamme pour faire fondre les matières difficilement fusibles, et aussi pour obtenir une lumière éclatante. Comme moyen de fusion, elle est surtout employée pour le platine; la lumière du calcium sert dans les appareils de projections (*laterna magica*). Pour produire de la lumière on peut se servir des gaz comprimés à 100^{atm} dans des cylindres d'acier, que l'on trouve depuis quelque temps dans le commerce (*fig. 37*).

Gaz tonnant. — Le bec Daniell est disposé de façon que les deux gaz ne se mélangent qu'immédiatement avant la combustion. Si l'on fait l'expérience qui consiste à mélanger l'oxygène et l'hydrogène préalablement à la combustion, afin de pouvoir réaliser la combustion dans un tube unique, il arrive que la masse du mélange s'enflamme instantanément tout entière et que la combinaison a lieu avec une forte détonation, et généralement avec explosion du récipient. Cette explosion est très vive, et même dangereuse si la quantité de gaz est assez considérable. Aussi faut-il éviter d'enflammer un mélange d'oxygène et d'hydrogène sans avoir pris les précautions convenables. Ce mélange, qu'on appelle *gaz tonnant*, se forme tou-

jours quand on commence à faire fonctionner un appareil à hydrogène nouvellement préparé et en partie rempli d'air. Si l'on recueille dans des tubes à essais le gaz émis tout d'abord, et qu'on approche ces tubes d'une flamme, ces premiers échantillons se comportent comme de l'air et ne donnent lieu à aucun phénomène remarquable. Mais bientôt on obtient un gaz qui s'enflamme avec un bruit sifflant quand la flamme pénètre dans le tube. Ce phénomène devient plus fort avec les tubes suivants, puis de nouveau plus faible; et enfin, quand presque tout l'air est expulsé de l'appareil, le gaz brûle tranquillement comme de l'hydrogène pur.

Étant donné ce danger d'une explosion de gaz tonnant, quand, après une période de non activité, on retire du gaz d'un appareil à produire ou à conserver l'hydrogène, il ne faut jamais négliger de vérifier la nature du gaz de la façon que nous venons d'indiquer, pour voir s'il ne fait pas explosion. S'il y a explosion il faut laisser le gaz s'échapper pendant un certain temps, jusqu'à ce que par l'expérience de l'inflammation dans des tubes à essais on reconnaisse que le gaz est pur. Si le contenu d'un appareil a pris des propriétés explosives, il faut absolument le rejeter.

La propriété qui caractérise le gaz tonnant se manifeste très nettement si l'on fait un mélange à deux parties d'hydrogène et une partie d'oxygène et si on le fait passer dans de l'eau de savon, de façon à former une écume remplie de gaz tonnant. Si l'on allume cette écume (après avoir éloigné le reste du gaz tonnant!), elle brûle avec une détonation semblable à un coup de carabine.

Autres remarques sur la combustion du gaz tonnant. — Tandis qu'à haute température la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène a lieu d'une façon très vive, à la température ordinaire on peut laisser les deux gaz très longtemps en contact sans qu'il se produise entre eux de phénomène chimique.

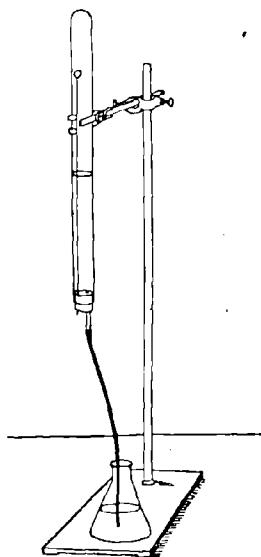
La situation change si l'on place dans le gaz tonnant certains métaux. Le plus actif à cet égard est le platine (p. 71). Si l'on fait pénétrer une feuille de platine pur dans une éprouvette remplie de gaz tonnant et placée sur l'eau, le volume du gaz diminue rapidement, et dans ces conditions la chaleur dégagée par la combinaison porte le platine à une température telle qu'il devient lumineux, et que le gaz tonnant fait explosion.

Comme le platine, corps solide, n'agit que par sa surface, son action augmente dans la mesure où l'on augmente cette surface. Par des réactions chimiques on peut obtenir du platine en fragments

très petits, analogues d'aspect à de l'éponge. Placée dans le gaz tonnant cette *mousse de platine* est bientôt portée au rouge et provoque l'explosion.

Pour modérer le phénomène, on mélange de la mousse de platine pulvérisée avec de l'argile et l'on forme des boules de ce mélange. De cette façon la masse sur laquelle agit la chaleur produite est plus

Fig. 38.



considérable et la température reste plus basse; de sorte que l'action de ces boules sur le gaz tonnant donne lieu à une formation d'eau assez rapide, mais sans flamme. La figure 38 représente un appareil qui permet de bien montrer ce phénomène.

Beaucoup d'autres métaux ont la même action que le platine, mais généralement à des températures beaucoup plus élevées.

Ni le platine ni les autres métaux ne sont modifiés par cette action qu'ils exercent. Aussi une petite quantité de platine peut-elle transformer en eau des quantités indéfinies de gaz tonnant. L'action du platine n'a donc pas lieu, comme une combinaison chimique, suivant des rapports de quantité déterminés; elle est indépendante du rapport entre le gaz tonnant et le platine.

Des phénomènes de ce genre se présentent très fréquemment en chimie. Non seulement il y a d'autres mélanges gazeux dans lesquels le platine et d'autres métaux peuvent provoquer des phénomènes chimiques, mais même des matières liquides et gazeuses peuvent produire de semblables effets sur des liquides et des gaz, et provoquer l'accomplissement rapide de phénomènes chimiques qui autrement n'ont pas lieu ou sont insensibles. Ces substances font entrer en réaction des quantités indéfinies des matières sur lesquelles elles agissent.

Catalyse. — Pour désigner d'un mot ces importants phénomènes, nous appellerons ce genre d'action, *action catalytique*. La matière qui produit l'action par sa présence, sans participer à la transformation, s'appelle *matière catalytique* ou *catalyseur*. Le phénomène lui-même porte le nom de *catalyse*.

Pour nous donner une explication de ces phénomènes, rappelons-nous la remarque de la page 78, d'après laquelle d'innombrables

substances, entre lesquelles pourraient avoir lieu des phénomènes chimiques, se trouvent en contact sans que nous puissions établir que ces phénomènes se produisent. Nous avons vu que la manière la plus satisfaisante de comprendre ces faits consiste à admettre que dans tous ces cas les phénomènes chimiques possibles ont lieu réellement, mais dans une si faible mesure ou avec une telle lenteur, que dans un temps fini ils ne sont pas perceptibles.

Cette conception s'accorde bien avec les résultats généraux de l'expérience, comme le prouvent les faits suivants. Par la mesure de la durée d'un grand nombre de phénomènes chimiques, on est arrivé à cette règle approximative, que la vitesse d'un phénomène chimique est doublée par une élévation de température de 10° en moyenne. En d'autres termes, si à une température donnée un phénomène est arrivé à un certain point en un quart d'heure environ, à une température plus élevée de 10° il lui faut seulement $7^m 30^s$ pour arriver au même point, et à une température plus basse de 10° , il lui faut 30 minutes. Si l'on abaisse la température de 100° , il faut déjà un temps $2^{10} = 1024$ fois plus long, ce qui donnerait dans notre exemple onze jours en chiffres ronds; et en abaissant la température encore de 50° , ce qui fait comme abaissement total la quantité médiocre de 150° , on trouve qu'il faudrait une année pour que le processus en arrive au point qu'il atteignait en un quart d'heure avec la température primitive.

Les résultats généraux de l'expérience s'accordent donc très bien avec la supposition d'après laquelle nous considérons, dans les cas en question, les phénomènes chimiques possibles comme des phénomènes effectifs qui ne peuvent être mis en évidence à cause de leur vitesse très faible. De la même façon la hauteur d'une montagne ou la forme d'une côte nous apparaît comme quelque chose de déterminé et d'invariable, quoique nous sachions que toute montagne s'abaisse continuellement par la chute insensible vers la vallée des matériaux qui la constituent; de même que toute côte change de forme sous l'action des vagues.

Cela posé, nous appellerons *catalyseurs positifs les matières qui, par leur présence, accélèrent les réactions lentes*. Comme il ne s'agit que d'un changement de vitesse dans des phénomènes qui ont lieu également en l'absence de ces substances, leur action perd une grande partie de ce qu'elle a de singulier au premier abord (1).

(1) Outre les catalyseurs positifs, qui accélèrent les réactions, il y a aussi des catalyseurs négatifs, qui les ralentissent.

Pour avoir une image de la façon dont agit un catalyseur, qu'on se représente un ensemble de rouages dont les axes se meuvent avec beaucoup de frottement parce que l'huile s'est épaissie, et qui, par suite, fonctionne très lentement. Si l'on met sur les axes un peu d'huile fraîche, la marche de l'appareil devient bientôt beaucoup plus rapide, quoique la tension des ressorts dont on dispose (qui correspond au travail que peut fournir la réaction chimique) n'ait été aucunement modifiée par l'huile. L'action de l'huile a encore ceci de commun avec celle du catalyseur que l'huile agit sans pour cela être consommée.

Nous aurons bientôt l'occasion d'étudier d'autres particularités des phénomènes catalytiques.



CHAPITRE VII.

EAU.

Généralités. — Le produit de la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène, autrement dit la combinaison de ces deux éléments, nous est apparu, dans toutes nos recherches, comme identique à l'eau, qui est si abondamment répandue dans la nature. La loi suivant laquelle tous les échantillons d'une substance donnée présentent des propriétés identiques, nous autorise à procéder à l'étude de l'eau en employant celle que nous trouvons toute formée dans la nature, sans qu'il soit besoin de la préparer au moyen de ses éléments.

L'eau est une des substances les plus répandues dans la nature. Non seulement les $\frac{1}{3}$ de la surface terrestre sont recouverts d'eau liquide, mais l'atmosphère contient des quantités énormes d'eau à l'état gazeux, et, dans les régions polaires et dans les hautes montagnes, l'eau à l'état solide forme une partie essentielle du sol. De plus, la partie solide de la surface terrestre est elle-même partout imbibée d'eau; l'eau est nécessaire à la croissance des plantes et des animaux, et il y a de l'eau partout où se manifeste la vie organique.

Préparation de l'eau pure. — L'eau que l'on trouve dans la nature n'est jamais tout à fait pure, parce qu'elle est toujours en contact avec d'autres substances, qu'elle dissout en partie. Il est impossible d'obtenir de l'eau *absolument* pure, car on ne saurait éviter d'employer des récipients qui, quels qu'ils soient, peuvent toujours se dissoudre dans une certaine mesure. Mais il n'est pas très difficile de préparer une eau qui, soumise à des vérifications diverses, se comporte généralement comme de l'eau pure.

Le moyen que l'on emploie le plus souvent pour l'obtenir dans cet état consiste à utiliser sa vaporisation. La plupart des impuretés contenues dans l'eau naturelle ne se volatilisent pas d'une façon appréciable à 100°, température de l'eau bouillante, et restent comme résidu quand on transforme l'eau en vapeur. Certaines impuretés qui

existent quelquefois dans l'eau, notamment l'ammoniaque et l'acide carbonique, sont au contraire plus volatilisables que l'eau, et par suite elles s'en vont presque complètement avec les premières vapeurs qui se dégagent.

La méthode à employer découle de ces faits. On porte l'eau à l'ébullition dans un récipient convenable et l'on refroidit la vapeur de façon à pouvoir recueillir à part l'eau condensée. En rejetant les premières portions dans le cas où il y a des impuretés volatiles, on obtient de l'eau qui, pour presque tous les emplois, peut être considérée comme pure.

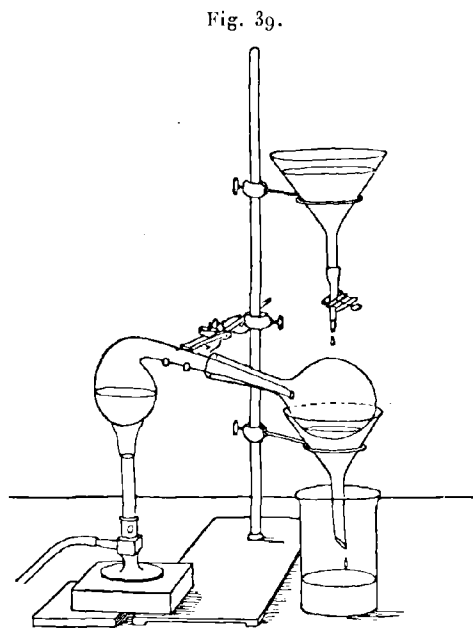
On appelle ce procédé *distillation*. Il ne sert pas seulement à obtenir de l'eau pure; on l'emploie encore dans beaucoup d'autres

préparations, et l'instrument qui autrefois servait à distiller, la cornue, est devenu le symbole de la chimie.

La disposition d'un appareil de distillation dépend du but particulier qu'on se propose, et notamment de la quantité de liquide à distiller. Dans les laboratoires, pour de petites quantités, on se sert de cornues et de ballons.

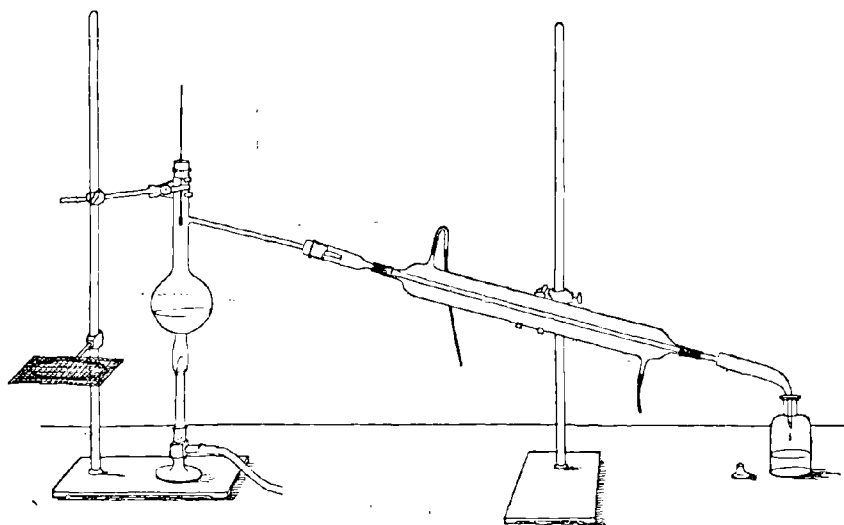
Les cornues sont des récipients à col allongé et recourbé vers le bas. Elles sont généralement en verre, mais on emploie aussi, dans des cas particuliers, des cornues d'autre matière. La vapeur, en traversant le col, arrive dans un ballon dans lequel ce col est engagé, et s'y condense. Ce récipient est chauffé fortement par la vapeur; aussi est-il nécessaire de le refroidir. La figure 39 représente un dispositif très simple qui sert à cet usage.

Plus souvent, en particulier quand on peut se servir de bouchons et quand il faut mesurer la température de la vapeur, on emploie pour la distillation des ballons munis d'un tube placé latéralement (*fig. 40*). La condensation des vapeurs a lieu dans un réfrigérant.



Ce réfrigérant consiste généralement en deux tubes dont l'un est intérieur à l'autre. Le tube intérieur sert au passage des vapeurs, et dans l'espace compris entre les deux, on fait couler de l'eau, qui absorbe la chaleur de condensation. Pour utiliser l'eau le mieux possible, on

Fig. 40.



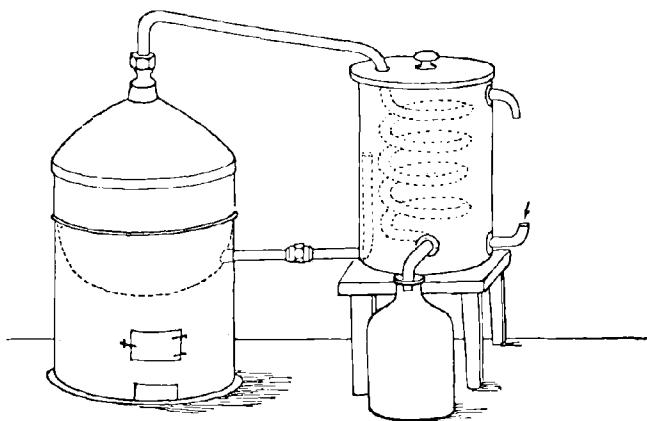
la fait entrer dans le bas du réfrigérant et circuler vers le haut, en sens inverse de la vapeur. De cette façon, elle peut sortir presque bouillante à la partie supérieure du récipient, tandis qu'en bas, elle refroidit complètement la vapeur distillée. Le *principe du contre-courant*, que nous voyons appliqué ici, et qui permet l'utilisation la plus économique des matières employées, a des applications extrêmement variées en chimie, et nous le retrouverons encore plus d'une fois.

Des appareils de ce genre suffisent pour la distillation de quelques litres de liquide. S'il s'agit de quantités plus grandes, par exemple si l'on a à préparer l'eau distillée nécessaire à un grand laboratoire, on emploie des *alambics* en métal, généralement en cuivre. Le réfrigérant a la forme d'un tube en spirale, à axe vertical; on se sert de tubes en étain, parce que ce métal n'est presque pas attaqué par l'eau. Le tube est placé dans un grand récipient à travers lequel on fait circuler de l'eau, également des parties basses vers les parties hautes. Il est commode d'employer l'eau qui sort chaude, à la partie supérieure du récipient, pour alimenter l'alambic; on regagne ainsi

une partie de la chaleur dépensée. La figure 41 représente un appareil de ce genre.

Pour mettre en évidence l'effet de la distillation, on colore un peu

Fig. 41.



d'eau avec de l'encre et on la distille dans un appareil comme celui de la figure 39 ou celui de la figure 40. Le liquide qui passe est incolore.

Propriétés. Couleur. — A la température ordinaire, l'eau est un liquide transparent, incolore. Mais cette absence de couleur n'est qu'apparente; en couches épaisses, l'eau présente une belle coloration bleue, très marquée, qui lui est propre et ne provient pas de ses impuretés. Cette couleur bleue provient de ce que l'eau absorbe, c'est-à-dire transforme en chaleur, les rayons rouges et les rayons jaunes; quand ces radiations sont retranchées de la lumière blanche, la couleur complémentaire qui subsiste est le bleu. La couleur bleue apparaît dans les lacs et les mers dont l'eau est très pure; généralement l'eau qu'on trouve dans la nature a sa couleur propre dissimulée par celle des substances qui lui sont mélangées.

Densité. — Comme nous l'avons vu, la densité de l'eau a été posée égale à l'unité, puisqu'on a attribué à l'unité de volume d'eau (1 cm^3), une masse égale à l'unité (1^g). Mais cette valeur de la densité n'est exacte que pour une certaine température, savoir 4^o , car la densité de l'eau, comme celle de toutes les substances, varie avec la température.

Ce changement n'a pas lieu pour l'eau de la même façon que pour les autres matières. Quand on chauffe de l'eau en partant de 0^o , sa

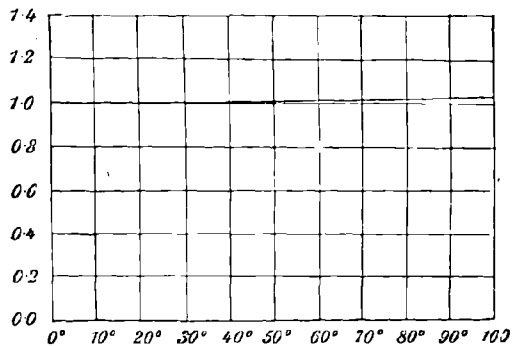
densité, au lieu de diminuer, comme c'est le cas général, augmente. A 4° , l'eau atteint sa densité maxima, et c'est pour cela qu'on a choisi cette température pour la définition de l'unité de densité. A partir de 4° , la densité de l'eau, comme celle de toutes les autres substances, diminue quand la température s'élève, et à 100° , elle est moindre d'environ $\frac{1}{24}$ que la densité à 0° . Le volume spécifique varie d'une façon inverse; il a sa valeur minimum à 4° et il est plus élevé pour toute autre température.

Le Tableau suivant donne une idée d'ensemble du rapport entre la température de l'eau et sa densité d ou son volume spécifique r .

	$d.$	$r.$
0°	0,999874	1,000127
4°	1,000000	1,000000
10°	0,999736	1,000265
20°	0,998252	1,001751
30°	0,995705	1,004314
40°	0,99233	1,00773
50°	0,98815	1,01201
60°	0,98331	1,01697
70°	0,97790	1,02260
80°	0,97191	1,02890
90°	0,96550	1,03574
100°	0,95863	1,04315

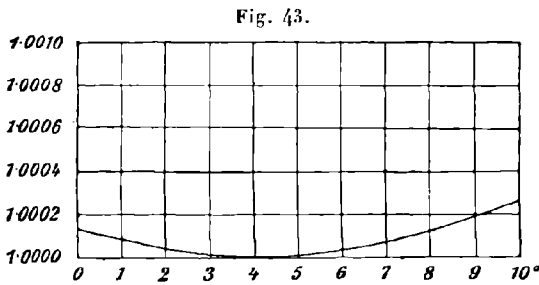
On peut aussi représenter cette relation au moyen du procédé géométrique décrit page 89, en portant les températures en abscisses et les volumes spécifiques en ordonnées. On obtient ainsi la figure 42, qui exprime la façon dont le volume dépend de la température.

Fig. 42.



La diminution du volume spécifique entre 0° et 4° est si faible qu'elle n'apparaît pas sur la figure. Elle correspondrait à un déplacement de la courbe de $\frac{1}{400}$ de millimètre. Pour la rendre visible, il faut augmenter considérablement l'échelle des températures et celle des volumes. Nous obtiendrions une figure convenable en représentant les températures dix fois plus grandes et les volumes mille fois plus

grands. Mais alors notre dessin tiendrait beaucoup trop de place. Si nous considérons dans la figure 42 la partie qui nous intéresse, nous constatons qu'il y a un grand espace vide entre la courbe et l'axe des abscisses. Nous pouvons supprimer cet intervalle et prendre pour axe des abscisses, au lieu de la droite qui correspond au volume



zéro, une autre droite située dans le voisinage de la courbe.

Il est indiqué de choisir la ligne qui correspond au volume 1,0000.

Portons sur cette droite les températures, à une échelle

dix fois plus grande. Perpendiculairement nous porterons, non les volumes spécifiques eux-mêmes, mais la différence entre ces volumes et la valeur 1,0000.

Nous obtenons ainsi la figure 43. Pour la commodité de la mesure, elle est recouverte entièrement d'un quadrillage. Les chiffres placés sur les côtés permettent de lire facilement le volume spécifique correspondant à chaque température, et inversement. La figure ne va que jusqu'à 10°.

Loi de continuité. — Le Tableau de la page 131 ne donne que les densités et volumes spécifiques correspondant à certaines températures. Il y a lieu de se demander comment on trouve les valeurs intermédiaires, sur lesquelles on n'a pas d'indications. Pour les trouver on applique une loi générale dont l'emploi nous est si familier, qu'elle nous paraît évidente, bien que, comme toutes les lois naturelles, elle soit simplement le résumé d'un grand nombre d'expériences.

On appelle la loi en question loi de *continuité*. Elle consiste en ceci : Quand deux grandeurs varient simultanément, de telle sorte que, pour une valeur déterminée de l'une, il existe toujours une valeur déterminée de l'autre, *les variations qui se correspondent sont toujours de même ordre*. Quand donc on fait varier d'une manière continue l'une des grandeurs, l'autre varie aussi d'une manière continue, et si l'on rend la variation de l'une des grandeurs de plus en plus petite, et finalement nulle, la variation de l'autre tend également vers zéro.

Par suite, soient A_1 et A_2 deux valeurs données (entre lesquelles l'écart n'est pas trop grand) de la première grandeur, et soient B_1 et B_2 les valeurs correspondantes de seconde grandeur; les valeurs de B correspondant aux valeurs de A comprises entre A_1 et A_2 sont comprises entre B_1 et B_2 .

Si A_1 et A_2 sont des quantités assez voisines, on peut même admettre que les deux séries de valeurs varient *proportionnellement* dans l'intervalle. Soit A_x une valeur comprise entre A_1 et A_2 , et B_x la valeur correspondante de l'autre grandeur, on peut écrire l'équation

$$\frac{A_1 - A_x}{A_1 - A_2} = \frac{B_1 - B_x}{B_1 - B_2},$$

ce qui donne pour B_x la valeur

$$B_x = B_1 - \frac{B_1 - B_2}{A_1 - A_2} (A_1 - A_x).$$

Cette formule permet de calculer des valeurs intermédiaires, qui n'ont pas été mesurées, au moyen des valeurs mesurées entre lesquelles elles sont comprises. Elle est d'autant plus exacte que les valeurs mesurées sont plus voisines. Si pour un cas donné elle n'est pas assez exacte, on peut la remplacer par une formule plus compliquée, qui repose également sur le principe de continuité, et qu'il est inutile d'exposer ici.

Le procédé que nous venons de décrire s'appelle *interpolation*. Le lecteur est déjà familiarisé avec lui par l'emploi des tables de logarithmes; on y applique une règle de proportionnalité analogue pour calculer les logarithmes ou les nombres que les tables ne donnent pas, au moyen de ceux entre lesquels ils sont compris.

Il résulte des considérations qui précèdent que ce procédé ne peut être employé que pour obtenir les valeurs intermédiaires et qu'il n'est pas légitime de l'étendre au delà du domaine des mesures. Cette extension, qu'on appelle *extrapolation*, est tout au plus permise dans le voisinage immédiat du dernier point mesuré; mais, si on la poursuit plus loin, elle conduit très facilement à des erreurs. Les erreurs commises par extrapolation ont été assez fréquentes dans la science (p. 91).

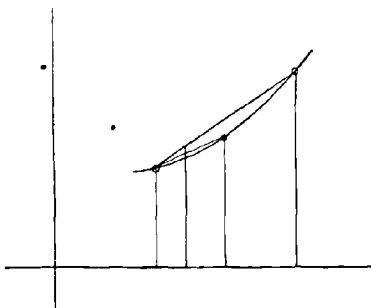
Remarquons encore que si dans la nature la continuité est la règle, il existe aussi des phénomènes discontinus. Mais ces phénomènes sont toujours d'une observation très facile, car, quand une propriété quelconque subit une variation discontinue, la plupart des autres propriétés changent également d'une manière discontinue, de sorte qu'il

se produit une transformation générale qui ne peut manquer d'être perçue.

Représentation graphique. — Ces considérations deviennent beaucoup plus intuitives si l'on représente par une courbe la dépendance réciproque des variables, suivant le procédé indiqué page 89. On ne peut déterminer par l'expérience que des points isolés de cette ligne, et les parties intermédiaires sont au premier abord inconnues. Mais la loi de continuité nous autorise à relier ces points isolés par une ligne continue qui passe de l'un à l'autre sans interruption ni oscillation. Cette ligne représente alors la relation cherchée pour toutes les valeurs intermédiaires des grandeurs variables, et tient lieu du calcul d'interpolation indiqué page 133.

La représentation graphique est, dans beaucoup de cas, préférable au calcul. L'interpolation par le calcul, qui suppose dans les variables des variations proportionnelles, correspond à l'hypothèse que la ligne qui joint les points dont on se sert est une droite. Cette hypothèse, dans le cas des lignes courbes, s'écarte d'autant moins de la vérité que les points choisis sont plus voisins; on peut le voir immé-

Fig. 44.



diatement en jetant un coup d'œil sur la figure 44. Mais si les points sont un peu éloignés, il est beaucoup plus facile d'obtenir un tracé voisin de la vérité par le dessin que par l'emploi du calcul, qui, dans ce cas, devient plus compliqué.

On peut aussi employer cette manière de représenter les relations entre grandeurs quand on connaît la loi générale qui relie ces grandeurs. Il en est ainsi pour

la relation entre la température et la pression dans les gaz; il ne serait pas plus facile de la calculer dans un cas particulier, au moyen de la formule $p v = r T$, que d'interpoler au moyen d'une table, ou de lire une courbe. En ce qui concerne la dilatation de l'eau, on ne connaît pas de formule générale et l'interpolation (où la courbe) est le seul procédé de représentation.

Le coefficient de dilatation. — Le rapport entre la variation du volume spécifique et celle de la température s'appelle *coefficient de dilatation*. Pour les gaz ce coefficient est indépendant de la tempé-

rature; en effet, pour définir l'échelle des températures on a posé que le degré est proportionnel à la dilatation; par suite, pour toute élévation d'un degré le volume augmente de la même quantité. Pour l'eau il en est autrement. Au-dessous de 4°, la dilatation est négative; c'est-à-dire que quand la température s'élève le volume diminue. Il en est ainsi jusqu'à 4°, température à laquelle la dilatation devient nulle; à partir de là le coefficient de dilatation devient positif. Mais il ne conserve pas une valeur numérique invariable; le rapport entre les deux variations, autrement dit l'accroissement de volume par degré devient de plus en plus grand.

Ces particularités apparaissent très clairement sur la courbe. Tant que le coefficient de dilatation est négatif, la courbe descend vers l'axe des abscisses; quand le coefficient est positif, la courbe s'élève. L'accroissement du coefficient avec la température détermine une courbure à convexité tournée vers le bas; s'il diminuait quand la température s'élève, la courbe tournerait vers le bas sa concavité. Une ligne droite correspondrait à un coefficient indépendant de la température.

On peut ainsi, quand pour deux grandeurs dont la relation est encore inconnue on a déterminé par l'expérience quelques couples de valeurs correspondantes, tracer une courbe, et déduire de sa forme des conclusions importantes sur la nature de cette relation.

Le coefficient de dilatation a été précédemment défini comme le rapport entre l'accroissement du volume spécifique et l'élévation de la température. Pour les gaz, le coefficient étant indépendant de la température, cette définition ne donne lieu à aucune difficulté dans la détermination effective. On n'a qu'à mesurer les volumes correspondant à deux températures quelconques, et l'on obtient la valeur cherchée en divisant une des différences par l'autre. Le chiffre trouvé est d'autant plus exact que l'écart employé est plus grand, parce qu'alors les erreurs d'observation, divisées par un facteur plus grand, altèrent moins la justesse du résultat.

Il en est autrement dans le cas des coefficients de dilatation variables; dans ce cas on obtient des valeurs différentes, non seulement quand on fait varier la température initiale, mais aussi quand, conservant la même température initiale, on mesure le coefficient pour des intervalles de grandeur variée.

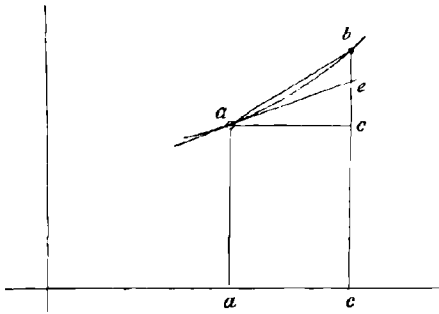
Aussi distingue-t-on le coefficient moyen et le coefficient vrai. Le coefficient moyen est un coefficient défini pour un certain intervalle de températures; on l'obtient en divisant par la différence de température la différence de volume correspondante. Il représente la

valeur qu'aurait le coefficient de dilatation si la dilatation était uniforme dans cet intervalle.

Le coefficient vrai de dilatation, ayant une valeur variable, ne peut être déterminé directement par la mesure. On peut le concevoir comme le rapport des accroissements infiniment petits de la température et du volume; mais ces accroissements ne peuvent être mesurés. Quand on connaît sous forme algébrique le rapport entre la température et le volume, on peut calculer le coefficient vrai par l'opération mathématique qu'on appelle *différentiation*.

La figure 45 donne l'explication géométrique des considérations qui précèdent. Si \overline{ac} représente l'accroissement de température et \overline{cb} l'accroissement de volume, $\frac{\overline{cb}}{\overline{ac}}$ est égal au coefficient moyen de dilatation entre a et c . Pour déterminer le coefficient vrai de dilatation au

Fig. 45.



point a , il faudrait faire le point b infiniment rapproché de a . Alors la sécante ab deviendrait la tangente ae . On obtient donc le coefficient vrai de dilatation pour une température déterminée en menant à la courbe une tangente au point qui correspond à cette température. Le rapport, déterminé par cette droite, des deux accroissements

ce et ac , donne la valeur numérique du coefficient vrai de dilatation au point a .

Il suit de là que le coefficient de dilatation de l'eau à 4° est égal à zéro, car la tangente au point le plus bas de la courbe est horizontale et, par suite, indique un accroissement nul. Au voisinage de 4° le coefficient de dilatation est différent de zéro, mais très petit. L'erreur sur la densité, pour une erreur déterminée sur la température, est donc plus faible dans cette région que dans toute autre région. C'est à cause de ce fait important qu'on a déduit l'unité de masse d'un volume égal à l'unité d'eau à 4° .

Degrés de liberté de l'eau liquide. — Outre la température, on peut aussi faire varier la pression pour modifier le volume de l'eau. Mais les variations dues à cette cause sont encore plus faibles. A 20° , le coefficient de compressibilité de l'eau est égal à 0,000046; en

d'autres termes, 1^{cm³} d'eau, sous une pression de 1^{atm}, diminue de 0^{cm³},000046. Ce coefficient varie avec la température d'une façon assez compliquée, comme il résulte du tableau suivant :

0.....	51,77 × 10 ⁻⁶	60.....	41,15 × 10 ⁻⁶
10.....	48,54 »	62.....	41,12 »
20.....	46,09 »	70.....	41,19 »
30.....	44,14 »	80.....	41,51 »
40.....	42,65 »	90.....	42,11 »
50.....	41,68 »	100.....	43,00 »

En général l'eau liquide, et tout fluide homogène, varie, quant à la pression, à la température et au volume, de la même manière qu'un gaz (p. 88). Dans tous les cas, deux seulement de ces quantités peuvent être déterminées d'une manière indépendante; la troisième n'est plus arbitraire quand les deux premières sont données. Les liquides ont donc le même nombre de degrés de liberté que les gaz, à savoir deux.

On peut étendre cette proposition aux matières solides. Dans le cas des corps solides également, en modifiant la température et la pression, on peut faire varier le volume, moins d'ailleurs que pour les liquides. Mais pour une température et une pression déterminées, le volume est lui aussi déterminé.

Nous pouvons donc énoncer cette proposition générale que *tout corps homogène*, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, *possède toujours, sous le rapport de la pression et de la température, deux degrés de liberté*. Comme nous le verrons bientôt, le nombre des degrés de liberté diminue si, au lieu d'un corps homogène, nous avons une substance qui présente à la fois plusieurs états.

La glace. — A 0° l'eau passe de l'état liquide à l'état solide et se transforme en glace. Tant qu'il y a en présence de l'eau et de la glace, la température reste à 0°. Les quantités absolues ou relatives des deux formes ou « phases » en présence n'influent pas sur la température. C'est pour cela qu'on a choisi comme point de repère essentiel en thermométrie cette température, qu'il est facile d'obtenir et de conserver aussi longtemps qu'on le veut.

Mais cette température ne se produit tout à fait exactement que si l'eau est pure. Si elle contient en solution des substances étrangères de nature quelconque, la température à laquelle la dissolution est en équilibre avec la glace est plus basse. La glace qui se forme d'une solution de ce genre est d'ailleurs pure; aussi la glace qui provient de

L'eau de rivière ou de mer présente-t-elle le vrai point de fusion, et c'est un moyen d'obtenir de l'eau pure que de congeler de l'eau impure.

Propriétés de la glace. — La glace est une substance transparente d'une couleur bleuâtre, qui, sous une épaisseur considérable, comme par exemple dans les crevasses des glaciers, devient une belle et pure couleur bleue. Sa densité est notablement plus faible que celle de l'eau à température égale : à 0° elle est 0,91674, et celle de l'eau est 0,99987. Inversement, son volume spécifique est plus grand : il est 1,09083 et celui de l'eau est 1,00013. 1^{cm}³ d'eau subit donc en se congelant une augmentation de volume de 0^{cm}³,09070, soit environ $\frac{1}{11}$ de son volume total.

A cet égard l'eau fait exception à ce qui se passe très généralement dans la solidification des substances, qui presque toujours a lieu avec diminution de volume, autrement dit augmentation de densité. C'est pourquoi la glace flotte sur l'eau, tandis que les autres substances solides tombent au fond du produit de leur liquéfaction.

La glace est une substance *crystalline*, c'est-à-dire dont les propriétés varient régulièrement suivant la direction qu'on considère. Le résultat le plus frappant de cette différence entre les directions est la forme extérieure que prend une substance cristallisable quand elle passe à l'état solide sans être gênée par aucune action extérieure. Mais cette propriété n'est pas la seule ; au contraire, dans les cristaux, toutes les propriétés qui peuvent varier suivant la direction dépendent effectivement de la direction.

Aux substances cristallisées, qui présentent ce caractère, s'opposent les substances *amorphes*, qui ne le présentent pas. Le verre, par exemple, est une substance amorphe. Deux baguettes taillées dans un morceau de verre plus grand, suivant des directions arbitraires, se comportent de la même façon à tous égards, si on leur a donné la même forme. Deux morceaux de glace, dont l'un a été taillé parallèlement, l'autre perpendiculairement à la surface d'une lame naturelle, se comportent de façon différente : l'un par exemple est beaucoup plus friable que l'autre.

La nature cristalline de la glace se manifeste de la façon la plus nette quand la glace a pu librement prendre sa forme. Ainsi, à la surface des grandes masses d'eau qui se congèlent, la glace se solidifie d'abord en longues aiguilles qui s'assemblent sous des angles de 60°. Les fleurs de glace qui se forment sur les carreaux des fenêtres manifestent aussi la nature cristalline de la glace.

Les cristaux qui constituent la neige sont ceux qui se forment le plus librement, puisqu'ils se produisent dans l'air. D'ordinaire ces cristaux sont tout petits et indiscernables; mais dans certaines circonstances ils deviennent assez grands pour qu'on les aperçoive à l'œil nu. Ce sont alors ordinairement des étoiles plates, présentant une symétrie trigonale. La figure 46 représente quelques cristaux de neige.

La propriété de pouvoir exister sous forme de cristaux est extrêmement fréquente chez les substances solides, et l'on peut dire d'une manière générale que c'est une propriété des substances solides pures

Fig. 46 (1).

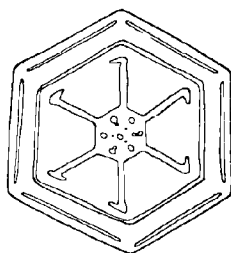


Fig. 46 (2).



Fig. 46 (3).



que de former des cristaux. L'état amorphe, au contraire, n'existe presque que dans des mélanges. La forme cristalline est un caractère très important des substances solides, et nous aurons souvent l'occasion d'y insister dans la suite.

Surfusion. — L'eau refroidie à 0° ne donne pas nécessairement de la glace. Au contraire on peut, en prenant des précautions, porter l'eau à plusieurs degrés au-dessous du zéro sans qu'elle se solidifie. Elle conserve alors cette propriété de se dilater à mesure que la température décroît.

L'eau dans cet état est dite *en surfusion*. Si l'on met en contact avec elle un petit morceau de glace, elle se solidifie instantanément, et en même temps sa température remonte à 0°. Si au contraire elle est à l'abri du contact de la glace, on peut, quand elle n'est en surfusion que de quelques degrés seulement, la conserver liquide aussi longtemps qu'on le veut. Lorsqu'on pousse la surfusion plus loin, il se produit une solidification spontanée, même en l'absence de glace déjà formée.

On a souvent comparé l'état de l'eau en surfusion avec ce qu'on appelle en mécanique l'*équilibre instable*, mais cette comparaison n'est pas exacte. Un corps en équilibre instable, dès qu'il subit le

moindre ébranlement, tend à prendre une autre position. Au contraire, de l'eau en surfusion peut supporter les perturbations les plus variées sans se congeler, et ne se transforme qu'au contact de la glace. On donne pour ce motif le nom de *métastable* à la région de surfusion qui suit immédiatement le point de fusion, et l'on réserve le nom d'*instable* au domaine plus éloigné dans lequel la solidification se produit spontanément.

Chaleur de fusion et chaleur de solidification. — En se congelant l'eau dégage de la chaleur. C'est pour cela que de l'eau en partie congelée, placée dans un milieu plus froid, reste cependant à la température 0° : la chaleur qu'elle cède au milieu est compensée par la congélation de nouvelles quantités de liquide. Inversement, il faut fournir à la glace de la chaleur pour qu'elle se fonde ; c'est pourquoi un mélange d'eau et de glace, placé dans un milieu plus chaud, ne s'échauffe pas : toute la chaleur qu'il reçoit est employée à fondre la glace.

La quantité de chaleur nécessaire pour fondre une certaine quantité d'eau est égale à la quantité de chaleur mise en liberté par la congélation de la même quantité d'eau. Cela résulte nécessairement de la loi de la conservation de l'énergie, car, s'il y avait une différence entre ces deux quantités, on pourrait, en congelant et en fondant alternativement une masse d'eau donnée, produire ou anéantir telle quantité de chaleur que l'on voudrait, sans que l'eau s'épuisât ou subît aucune modification persistante.

Unité de chaleur. — Pour exprimer numériquement cette quantité de chaleur, il faut d'abord fixer une *unité de chaleur*. Le meilleur choix est indiqué par ce fait que, comme on s'en souvient, la chaleur, étant une forme de l'énergie, peut être produite par du travail ou de la force vive, et inversement. L'unité naturelle de quantité de chaleur est donc la chaleur produite par l'unité de travail ou de force vive, autrement dit par un *erg* (p. 28).

Cependant on a mesuré des quantités de chaleur bien avant que l'on connût la relation qui existe entre la chaleur et le travail. On prenait alors comme unité la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1^{g} d'eau. Cette quantité de chaleur s'appelle la *petite calorie*, en abrégé *cal*. Cette unité varie tant soit peu avec la température, et de plus elle soulève les difficultés inhérentes à la division même de la distance qui sépare le point de fusion du point d'ébullition. Aussi la calorie rationnelle *K*, qui représente

la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1^g d'eau de la température de fusion à la température d'ébullition, est-elle une unité mieux choisie. Elle est assez exactement le centuple de la petite calorie : $100^{\text{cal}} = 1^{\text{k}}$.

Les recherches fondamentales de Mayer et de Joule (1842-1843) ont établi le rapport qui existe entre les unités de travail et de chaleur. Des mesures plus récentes en ont fixé très exactement la valeur numérique; elles ont donné ce résultat qu'une petite calorie, à 18°, équivaut à 41 800 000 ergs. Dans l'industrie, on emploie comme unité de travail, sous le nom de *joule*, la valeur de 10 000 000 ergs. Une petite calorie vaut donc 4,18 joules ($1^{\text{cal}} = 4^{\text{j}}, 18$). Une calorie rationnelle étant 100 fois plus grande, on a

$$1^{\text{k}} = 418^{\text{j}}.$$

Si l'on mesure la quantité de chaleur dépensée pour fondre 1^g de glace, on trouve 80^{cal}. Si l'on mélange 79^g d'eau avec 1^g de glace, on trouve après la fusion la température abaissée de 1°. Ces 80^{cal}, équivalentes à 334 joules, sont ce qu'on appelle la *chaleur de fusion de la glace*.

Usages de la glace. — La propriété qu'a la glace d'absorber en fondant une grande quantité de chaleur donne lieu à un grand nombre d'applications industrielles et scientifiques. Elle sert, par exemple, à conserver la viande et d'autres aliments, parce qu'à 0° les phénomènes de décomposition qui font que la viande se gâte sont, sinon impossibles, du moins très entravés. L'usage scientifique de la glace repose sur la constance de sa température de fusion; grâce à elle on peut maintenir de grands espaces aussi longtemps qu'on le veut à la température invariable de 0°, et ainsi on est en état d'étudier des phénomènes qui varient avec la température, sans être troublé par des perturbations dues à cette cause. Par exemple, les comparaisons tout à fait précises de mètres-étalons sont effectuées dans la glace fondante.

Si l'on mélange à la glace du sel ou des matières analogues, aisément solubles, il se produit une dissolution dont le point de congélation est beaucoup plus bas, et la température s'abaisse notablement au-dessous de zéro, jusqu'au point de congélation de la solution ainsi obtenue. Ce phénomène permet de faire avec la glace des mélanges réfrigérants. Avec le sel de cuisine ordinaire on peut arriver jusqu'à -18°, en mettant trois parties de glace pour une de sel.

Une autre application du même phénomène est l'emploi du sel

pour fondre la glace, moyen dont on se sert pour débarrasser rapidement de la neige les rails de chemin de fer.

Passage de l'eau à l'état gazeux. — Quand dans un espace donné, vide ou rempli de gaz, on place de l'eau ou de la glace en quantité telle que le récipient n'en soit pas rempli complètement, une partie de l'eau passe à l'état gazeux. Ce fait a lieu à toutes les températures, mais dans des proportions plus ou moins grandes. La loi du phénomène est la suivante :

De l'eau se transforme en vapeur jusqu'à ce que la vapeur ait pris une densité donnée, qui dépend uniquement de la température.

Cette densité est indépendante de la quantité d'eau non gazeuse, du volume et de la présence d'autres gaz dans le récipient (1).

On énonce d'ordinaire cette loi en attribuant à la vapeur d'eau une certaine *pression* qui ne dépend que de la température. Comme la densité et la pression sont proportionnelles, ce second énoncé exprime au fond la même chose, et comme la pression de la vapeur est, en général, plus facile à mesurer que sa densité, la plupart des mesures faites sont relatives à la pression.

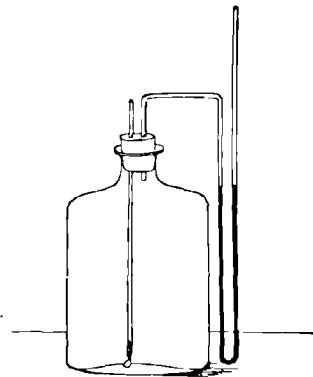
Dans le cas où la vaporisation a lieu dans un récipient contenant des gaz, il ne faut pas tenir compte de la pression totale, mais de la pression propre de la vapeur.

Pour mettre ce phénomène en évidence, on introduit une petite sphère de verre remplie d'une substance très volatile (d'éther par exemple) dans un flacon fermé et muni d'un manomètre à mercure, c'est-à-dire d'un tube en U rempli de mercure (*fig. 47*). Après avoir observé la pression, on brise la petite boule. La pression augmente alors d'une

valeur égale à la tension de vapeur du liquide pour la température de l'expérience.

Le phénomène en question est un phénomène d'équilibre au sens que nous avons expliqué page 119. La vapeur d'eau, quand elle est seule, peut, à une température donnée, exister avec une densité ou

Fig. 47.



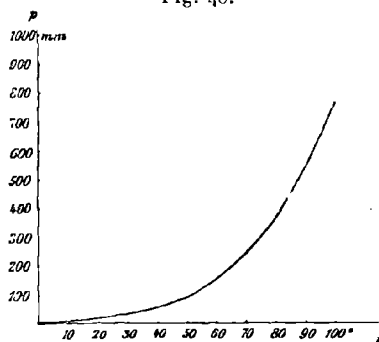
(1) Cette dernière condition a strictement parlant une certaine influence, mais cette influence est négligeable, à moins que l'eau liquide n'absorbe de grandes quantités du gaz présent.

une pression plus petite ou même plus grande que celle qu'elle aurait en présence de l'eau liquide. Mais, si elle se trouve en présence d'eau liquide, elle ne peut rester dans cet état. Dans le premier cas, de l'eau se vaporise; dans le second cas, de la vapeur se liquéfie, jusqu'à ce que la *concentration* ou *densité*, ou, ce qui revient au même, la pression ait pris la valeur qui correspond à la température actuelle.

Cette espèce d'équilibre suit exactement les mêmes lois que l'équilibre chimique au sens strict du mot. Le mieux est donc de rapprocher des phénomènes chimiques proprement dits les transformations des différents états d'une même substance les uns dans les autres, et de les considérer comme les plus simples des phénomènes chimiques.

En fait, le caractère distinctif des transformations chimiques, le changement des propriétés de la matière, s'applique à ces transformations simples. C'est seulement la facilité et la simplicité avec lesquelles ces transformations ont lieu dans un sens comme dans l'autre, qui ont amené à considérer ces phénomènes comme des changements d'état « physiques », et à les séparer des phénomènes chimiques.

Fig. 48.



La figure 48 et le Tableau ci-dessous représentent la façon dont la pression de la vapeur d'eau dépend de la température. Les pressions entre 10° et 25° et aux environs du point d'ébullition sont données avec plus de détail dans les deux Tables suivantes, en raison de l'importance particulière de ces deux régions :

Pression de la vapeur de l'eau.

°	cm	°	cm	°	cm
-19.....	0,1029	30.....	3,151	80.....	35,49
-10.....	0,2151	40.....	5,49	90.....	52,55
+ 0.....	0,4569	50.....	9,20	100.....	76,00
10.....	0,9140	60.....	14,89	110.....	107,5
20.....	1,7363	70.....	23,33		

De 10° à 25°.

°	cm	°	cm	°	cm
10.....	0,914	16.....	1,351	22.....	1,963
11.....	0,977	17.....	1,439	23.....	2,086
12.....	1,043	18.....	1,533	24.....	2,215
13.....	1,114	19.....	1,632	25.....	2,352
14.....	1,188	20.....	1,736		
15.....	1,267	21.....	1,847		

Pression de la vapeur de l'eau (suite).

De 90° à 100°.					
°	cm	°	cm	°	cm
90.....	52,55	94.....	61,06	98.....	70,71
91.....	54,58	95.....	63,37	99.....	73,32
92.....	56,67	96.....	65,74	100.....	76,00
93.....	58,83	97.....	68,19		

Ébullition. — Le point d'ébullition de l'eau est la température pour laquelle sa pression de vapeur est égale à la pression extérieure. Quand on chauffe de l'eau, par exemple avec une flamme, la température ne peut s'élever que jusqu'à ce point; toute la chaleur qu'on fournit ensuite sert à la formation de la vapeur, qui s'échappe de l'eau sous forme de bulles. Il ne faut pas dire que le point d'ébullition est la température à laquelle l'eau forme de la vapeur, car il se forme de la vapeur à toutes les températures. Mais la formation de bulles de vapeur à l'intérieur même du liquide n'est possible qu'à la température d'ébullition.

Un liquide comme l'eau peut donc bouillir à des températures très diverses : à chaque pression correspond un point d'ébullition particulier. On peut établir ce fait par l'expérience suivante : On porte, dans une marmite, de l'eau à l'ébullition. Quand la vapeur se dégage en abondance, on ferme le récipient avec un bouchon convenable, et, en même temps, on l'éloigne du feu. Quoique l'eau perde alors continuellement de la chaleur par rayonnement, elle continue à bouillir. Quand l'ébullition s'est arrêtée, on peut la faire recommencer en aspergeant le récipient d'eau froide.

Ce phénomène, en apparence contraire à la loi, puisqu'il semble montrer qu'on peut faire bouillir de l'eau par refroidissement, s'explique par le fait que le refroidissement atteint beaucoup plus la petite quantité de vapeur présente que la grande quantité d'eau. La vapeur se condense sur les parois refroidies, et ainsi la pression se trouve assez abaissée à l'intérieur du récipient pour que l'eau restée chaude recommence à bouillir.

On peut démontrer la justesse de cette explication à l'aide de l'appareil représenté par la figure 49. Le ballon est fermé par un bouchon que traverse un tube deux fois recourbé à angle droit. La branche extrême de ce tube doit avoir une longueur de 80^{cm} environ; elle aboutit à un récipient où il y a du mercure. On fait bouillir l'eau jusqu'à ce qu'on reconnaisse, au clapotis que produit la vapeur d'eau en traversant le mercure, que tout l'air du ballon en a été

expulsé. Alors, on écarte la flamme et l'on peut faire les mêmes constatations que dans l'expérience précédente. Toutes les fois qu'on arrose le ballon d'eau froide, le mercure s'élève dans le tube, ce qui traduit une diminution de pression ; en même temps, l'eau commence à bouillir et le mercure redescend, mais non jusqu'à sa position primitive.

Quand la température s'abaisse, la tension de la vapeur devient de plus en plus faible, mais, à 0° , elle est encore de $0^{\text{cm}}, 46$ de mercure. La glace qui, à cette température, est en équilibre avec l'eau, a la même tension de vapeur. Même au-dessous de 0° , la glace a une tension de vapeur appréciable, qui devient de plus en plus petite à mesure que la température descend. Il n'est pas possible d'établir qu'il existe,

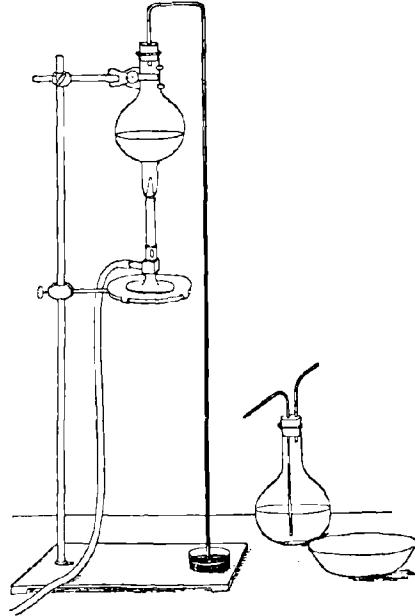
au-dessus du zéro absolu, une température pour laquelle la tension de vapeur de la glace soit rigoureusement nulle ; vraisemblablement, une telle température n'existe pas. Si l'on augmente la pression au delà d'une atmosphère, le point d'ébullition s'élève. Pour 2 atmosphères, il est aux environs de 121° ; pour 10 atmosphères, il est voisin de 180° . En même temps, la densité de la vapeur d'eau devient de plus en plus grande, tandis que la densité de l'eau diminue quand la température s'élève. Il doit par suite exister une température et une pression pour lesquelles la densité de la vapeur atteint celle de l'eau. En ce point, la vapeur et l'eau sont devenues identiques, et il est impossible qu'il se produise un phénomène du genre de l'ébullition. On appelle ce point le *point critique*. Il correspond pour l'eau à environ 200 atmosphères et 365° , mais l'on ne peut déterminer ces chiffres avec précision, parce que dans ces conditions l'eau attaque fortement les récipients, et en particulier le verre.

Densité et volume spécifique de la vapeur d'eau. — Les vapeurs des liquides volatils ont aussi bien que les gaz une densité et un vo-

O.

10

Fig. 49.



lume spécifique. Il faut seulement remarquer cette particularité que souvent on ne peut observer les vapeurs à l'état normal, c'est-à-dire à 0° et sous la pression de 76^{cm} de mercure, parce que, dans ces conditions, elles passent à l'état liquide.

Mais, comme les vapeurs suivent la loi des gaz tant qu'elles se trouvent à l'état gazeux (1), on évalue leur densité et leur volume spécifique en supposant que, dans les conditions normales, elles restent gazeuses et suivent la loi des gaz. On conserve ainsi l'avantage de pouvoir comparer les vapeurs aux gaz. En prenant comme pression normale celle de 0^{cm},1, on pourrait définir un état normal réalisable pour beaucoup de vapeurs, en particulier celle de l'eau, mais non pour toutes. La manière habituelle de définir les densités normales n'offre aucun inconvénient, puisque, en pratique, elles n'interviennent jamais que dans les calculs.

Des mesures de la densité de l'eau ont établi que, rapportée à l'état normal, elle est égale à 0,0008045 ; le volume spécifique correspondant est 1243^{cm³}. En d'autres termes, 1^{cm³} de vapeur d'eau à 0° et sous une pression de 76^{cm} pèserait 0^g,0008045 et 1^g de vapeur d'eau occuperait 1243^{cm³}.

Pour les recherches chimiques, il vaut mieux rapporter la densité à celle du *gaz normal* défini page 106 ; en d'autres termes, calculer le *poïds molaire* de la vapeur d'eau. On l'obtient en divisant la densité absolue de la vapeur d'eau par celle du gaz normal (0,0004466), ce qui donne 18,02.

La vapeur d'eau dans l'air. — L'air atmosphérique contient de la vapeur d'eau, mais pas autant qu'il pourrait en contenir. Étant donnée la quantité d'eau répandue sur la terre, on pourrait s'attendre à ce qu'il y ait dans l'air une quantité de vapeur d'eau en rapport avec la pression de vapeur de l'eau correspondant à la température ambiante. Mais en effectuant la mesure, on trouve que l'air n'est pas « saturé » de vapeur d'eau, et qu'il contient, en moyenne, les trois quarts de la quantité nécessaire pour le saturer. La quantité de vapeur d'eau dans l'air dépend des conditions météorologiques ; aussi peut-on dire, suivant les cas, que l'air est sec ou qu'il est humide. Cependant, l'air qu'on appelle *humide* ne contient presque jamais

(1) Comme les gaz, les vapeurs s'écartent des lois simples quand leur densité dépasse une valeur déterminée. La valeur limite pour laquelle cet écart se produit arrive ordinairement plus tôt pour les vapeurs que pour les gaz. Elle dépend de la nature des substances.

autant de vapeur d'eau qu'il pourrait en contenir, et l'air qu'on appelle *sec* peut renfermer encore la moitié de la quantité maxima.

La cause de ce phénomène réside dans ce fait que la pression de la vapeur de l'eau varie considérablement avec la température, comme le prouve le Tableau de la page 143. Quand, en un endroit, l'air s'est chargé d'une quantité de vapeur d'eau correspondant à la pression maxima, et qu'arrivant en un autre endroit cet air devient plus chaud, il cesse d'être saturé, en d'autres termes la concentration de la vapeur d'eau y est inférieure à la valeur qu'elle prendrait dans l'état d'équilibre. Inversement, si de l'air saturé passe à une température plus basse, une partie de l'eau revient à l'état liquide sous forme de rosée, de pluie ou de neige, et l'air, en revenant à une température plus élevée, est de nouveau non saturé. Les différences de température à la surface de la terre agissent ainsi continuellement de telle sorte que l'air contienne moins de vapeur d'eau que ne le permet sa température, et voilà pourquoi notre atmosphère n'est jamais saturée de vapeur d'eau.

La présence de la vapeur d'eau dans l'air intéresse le chimiste parce qu'à cause d'elle tous les objets qui se trouvent dans l'air se chargent de quantités d'eau plus ou moins grandes. Non seulement les substances solubles dans l'eau, comme le sel et le sucre, deviennent humides en présence de l'air chargé de vapeur d'eau, mais même les matières insolubles comme le verre, les métaux, les tissus, se revêtent d'une couche d'eau très mince dont il est nécessaire de tenir compte.

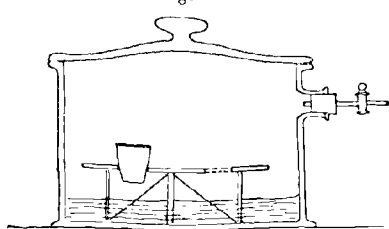
La quantité d'eau retenue dépend de la nature de la matière, et elle est proportionnelle à la surface. Les corps de grande superficie, les poussières et les formations cellulaires comme en présentent les végétaux, retiennent en raison de cette superficie des quantités d'eau particulièrement grandes.

Cette eau n'a pas les propriétés de l'eau liquide. Non seulement les objets ne paraissent pas humides, mais *la pression de vapeur* de cette eau retenue à la surface est moindre que celle de l'eau liquide à température égale, et d'autant plus faible que la quantité d'eau retenue sur une surface donnée est plus petite.

Il est souvent nécessaire d'enlever cette eau. Si, par exemple, on veut déterminer avec précision le poids d'un corps pulvérulent, il faut le peser débarrassé de sa couche d'eau superficielle. Le moyen le plus simple d'y arriver est de le chauffer, car quand la température s'élève, la pression de vapeur de cette eau croît elle aussi, et la vapeur d'eau passe dans l'air chaud, qui est relativement sec. S'il n'est pas

possible de porter le corps à des températures élevées, on le dessèche en le plaçant dans l'air sec. On se sert, pour cela, d'appareils en verre que l'on appelle *dessiccateurs* (*fig. 50*). Ils contiennent une matière qui se combine avec l'eau et enlève à l'air l'eau qu'il contient.

Fig. 50.



Dans l'air devenu sec, l'eau du corps à dessécher recommence à se vaporiser, et ce jeu se poursuit jusqu'à ce que la pression de vapeur de l'eau contenue dans le corps à dessécher soit devenue aussi petite que celle de l'eau unie à la substance desséchante.

Nous avons déjà nommé des substances qui peuvent servir à la dessiccation (p. 104); nous aurons l'occasion d'en citer d'autres.

La dessiccation, d'après la description qui précède, repose sur le fait que la vapeur d'eau passe du corps qu'il s'agit de dessécher à la matière desséchante. Par suite, elle aura lieu d'autant plus vite que ce déplacement sera plus rapide. Si donc nous remplissons le dessiccateur non plus d'air mais d'hydrogène, il desséchera plus vite les corps qu'on y placera, parce que la diffusion de la vapeur d'eau a lieu plus vite dans le gaz hydrogène, qui est très léger, que dans l'air qui est plus lourd. Mais la dessiccation devient aussi rapide que possible quand on fait le vide dans le dessiccateur, parce qu'alors le déplacement de la vapeur d'eau a lieu sans obstacle. Ce serait une erreur de croire que, dans un appareil vide, la matière à dessécher puisse atteindre un degré de sécheresse plus élevé que dans un appareil contenant de l'air; la pression de la vapeur d'eau est, en effet, la même, qu'il y ait ou non de l'air dans l'appareil. Toute la différence est dans la rapidité, et il est vrai que, dans un temps donné, une substance devient plus sèche dans un dessiccateur vide que dans un dessiccateur qui contient de l'air.

Il faut aussi remarquer que plus le corps est sec, plus la tension de sa vapeur est petite. Comme le passage de la vapeur à la substance desséchante a lieu d'autant plus vite que la concentration de la vapeur d'eau est plus grande, le progrès de la dessiccation constitue lui-même un motif de ralentissement, et plus la dessiccation a été poussée loin, plus la vitesse de dessiccation pour l'eau qui reste est petite. C'est là un phénomène général; quand un état d'équilibre quelconque tend, avec une certaine vitesse, vers sa réalisation, cette vitesse diminue à mesure que l'on se rapproche davantage de l'équilibre; d'une manière

générale la vitesse d'un phénomène est proportionnelle à la distance entre l'état actuel et l'état d'équilibre.

Il suit de là entre autres choses que, strictement parlant, un état d'équilibre ne peut être atteint qu'au bout d'un temps infini. Mais comme nos instruments de mesure sont toujours d'une précision limitée, dans beaucoup de cas on atteint, au bout de peu de temps, un état qu'il est en fait impossible de distinguer de l'état d'équilibre.

D'autre part, il est important de noter qu'il n'y a pas de procédé de dessiccation *absolue*. Toute matière qui absorbe de la vapeur d'eau peut aussi en émettre, et les substances desséchantes sont simplement celles qui émettent de la vapeur d'eau à une très faible pression. En ce sens l'acide sulfurique est une matière desséchante préférable au chlorure de calcium.

Chaleur de vaporisation de l'eau. — Pour passer à l'état de vapeur l'eau absorbe de la chaleur, beaucoup plus que n'en absorbe la glace en se liquéfiant. On explique d'ordinaire cette consommation de chaleur en disant que par le passage à l'état de vapeur les particules d'eau sont éloignées les unes des autres. Mais quand l'eau se congèle les particules s'éloignent également les unes des autres, puisque la glace est moins dense de $\frac{1}{10}$ que l'eau liquide, et cependant cette transformation est accompagnée non d'une absorption, mais d'un dégagement de chaleur. Le mieux est donc de s'abstenir de ce genre d'hypothèses. Comme les différences entre les divers états d'une même matière se ramènent toujours en dernière analyse à des inégalités d'énergie, il est naturel qu'au passage d'un état à un autre se rattache une perte ou un accroissement d'énergie, et ce fait, en lui-même, ne demande aucune « explication ». Le rôle de la science se réduit ici à mesurer exactement le phénomène et à déterminer ses rapports avec les autres faits d'expérience.

Il y a lieu d'énoncer ici cette loi générale, qu'à tout passage de l'état solide à l'état liquide, ou de l'état liquide à l'état gazeux, se rattache une dépense d'énergie. Cette énergie est souvent absorbée sous forme de chaleur. On ne connaît à cette loi aucune exception. Il n'y a qu'au point critique, pour lequel la différence entre les états s'évanouit, que la différence d'énergie d'un état à l'autre devient nulle.

Pour transformer 1^g d'eau liquide, qui se trouve à 100°, en vapeur à la même température, il faut 537^{cal}, ou 2246^l. La même quantité de chaleur est mise en liberté quand de la vapeur à 100° se transforme

en eau à la même température. On appelle cette quantité *chaleur latente* de la vapeur d'eau, ou *chaleur de vaporisation*.

La chaleur de vaporisation dépend de la température à laquelle la vaporisation s'effectue. Comme elle devient nulle au point critique, il faut qu'elle diminue quand la température s'élève, mais on ne la connaît pas jusqu'à ce point. Afin de calculer des rendements de machines à vapeur, on a souvent mesuré la chaleur de vaporisation de l'eau pour des températures comprises entre des limites rapprochées. Elle est représentée par l'expression

$$(606,5 - 0,695 t)^{\text{cal}} \quad \text{ou} \quad (2537 - 2,907 t)^{\text{J}}.$$

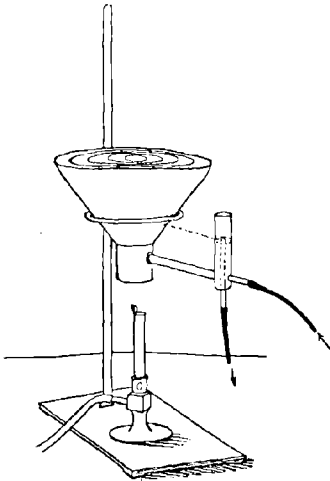
La grande quantité de chaleur que dégage la vapeur en se liquéfiant fournit un procédé commode pour transporter de la chaleur sans être obligé de déplacer de grandes quantités de matière. Quand on produit dans une chaudière de la vapeur d'eau, qu'on lui fait traverser des conduites et qu'on la condense en un autre récipient, cela revient à transporter d'un endroit dans un autre une certaine quantité de chaleur. Pour obtenir le même effet avec de l'eau liquide, il faudrait employer un poids au moins cinq fois plus grand. C'est pourquoi l'on utilise la vapeur comme moyen de chauffage dans des cas très variés. Elle jouit encore de cette particularité, souvent très précieuse, que

sa température sous la pression atmosphérique ne peut dépasser 100°.

On utilise cette dernière propriété dans les laboratoires pour les « bains » d'eau ou de vapeur. Ces bains servent à maintenir des appareils d'une façon constante à des températures inférieures à 100°, ce qui est nécessaire dans le cas où une température plus élevée pourrait endommager les substances ou les appareils que l'on chauffe. Un bain de ce genre consiste ordinairement en une chaudière métallique que surmonte l'espace où se rend la vapeur. Le couvercle, pour qu'on puisse y placer des appareils de toute taille, consiste en un plateau

muni d'ouvertures de diverses grandeurs, ou en une série d'anneaux concentriques (*fig. 51*). Pour que le bain entre vite en action, il est avantageux qu'il contienne très peu d'eau; mais comme cette faible

Fig. 51.



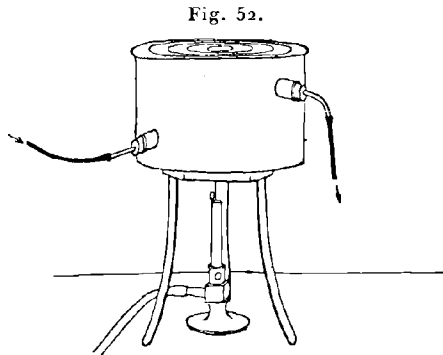
quantité d'eau serait bientôt usée, on établit une alimentation d'eau qui compense la perte. On emploie dans ce but un flacon de Mariotte, qui maintient constant le niveau de l'eau dans le récipient, ou bien on relie la chaudière à un trop plein (*fig. 52*), et l'on obtient alors le même résultat en faisant arriver à la chaudière, par les conduites d'eau, plus de liquide qu'elle n'en perd.

Une autre propriété de la vapeur d'eau, qui sert beaucoup dans les laboratoires, est la constance de sa température. Si l'on installe dans la chaudière un récipient que la vapeur environne, mais où elle ne peut pénétrer, on a là, tant que l'eau bout dans la chaudière, un espace où la température se maintient à 100°. C'est le procédé le plus commode pour obtenir une température assez élevée et fixe, comme on a besoin d'en avoir dans un grand nombre de recherches chimiques et physiques.

La température d'ébullition varie cependant un peu avec la hauteur barométrique; la variation est de 0°,037 par millimètre. Il faut examiner, dans chaque cas particulier, s'il y a lieu ou non de tenir compte de l'influence de la hauteur barométrique.

Eau surchauffée et vapeur en « surtension ». — De même qu'il est possible de faire descendre de l'eau liquide au-dessous de son point de congélation normal, à la condition d'éviter la présence de tout fragment de glace déjà formée (p. 139), de même on peut la faire monter au-dessus de son point d'ébullition, si l'on évite la présence de toute vapeur, et l'on peut faire descendre la vapeur au-dessous de son point de condensation (¹), si l'on évite la présence de toute eau liquide.

La première de ces deux expériences peut être réalisée de diverses manières. Si l'on chauffe de l'huile de lin jusqu'à une température



(¹) On pourrait s'attendre à ce qu'il fût également possible de dépasser vers le haut le point de fusion de la glace, à la condition d'éviter la présence de toute eau liquide. Quoiqu'il n'y ait à l'encontre de cette idée aucune raison sérieuse, il faut remarquer qu'on n'a réussi jusqu'à présent à obtenir ce phénomène ni pour l'eau, ni pour aucune autre substance. Cela tient sans doute à ce qu'il est extrêmement difficile d'éviter l'eau à l'état liquide.

supérieure à 100°, et si l'on y introduit de petites gouttes d'eau, préalablement bouillie pour chasser l'air qui y était dissous, on peut ensuite, en prenant des précautions, élever la température jusque entre 130° et 140°, températures auxquelles correspondent des tensions de vapeur respectivement égales à 2^{atm}, 7 et 3^{atm}, 6, sans qu'il y ait formation de vapeurs. Si l'on élève la température davantage, il se produit une vaporisation en masse, avec explosion.

Le même phénomène a lieu si, après avoir lavé aussi complètement que possible un récipient de verre avec une solution de soude et de l'acide sulfurique, on y maintient de l'eau en ébullition pendant un temps assez long. Il se produit alors ce qu'on appelle l'*ébullition tumultueuse*, c'est-à-dire que l'ébullition s'arrête pendant un certain temps, puis recommence tout d'un coup avec dégagement énorme de vapeur. La raison pour laquelle l'eau reste ainsi *surchauffée* est que le nettoyage de la surface du récipient et l'ébullition prolongée ont fait disparaître les bulles d'air qui, généralement, restent attachées en certains points du récipient et où la vaporisation se produit vite parce qu'elles contiennent déjà un peu de vapeur. Ces « germes » n'existant pas, l'eau dépasse sa température d'ébullition, et lorsqu'une première bulle de vapeur finit par se produire, toute la chaleur que l'eau a emmagasinée en s'élevant au-dessus de 100° sert à former de la vapeur, dont il se dégage immédiatement une grande quantité.

Des phénomènes analogues de *surchauffe* ont lieu dans les autres liquides. On les évite en prenant soin qu'il y ait toujours quelques bulles d'air à l'intérieur du liquide. A cela servent toutes sortes de matières poreuses, parce qu'elles contiennent de l'air, ou des substances qui dans les conditions d'ébullition du liquide dégagent des traces de gaz (*).

Il peut arriver accidentellement des phénomènes de *surchauffe* en grand. La *surchauffe* est, par exemple, une des causes des explosions de chaudières.

Le second phénomène, celui des vapeurs arrivant, grâce à l'absence de liquide (ou de substances solides agissant comme les liquides), à des pressions supérieures à leur pression de condensation, peut être lui aussi réalisé expérimentalement. On prend un grand flacon qui contient de l'air et un peu d'eau, et dans lequel, par conséquent, l'air est saturé de vapeur d'eau. Si l'on y raréfie l'air, il se produit un abaissement de température : en effet l'air en se dilatant fournit du tra-

(*) Ce sont principalement des causes de ce genre qui activent le dégagement d'oxygène dans le procédé de préparation par le chlorate de potassium fondu (p. 74).

vail, et comme ce travail ne lui est pas fourni sous la forme d'un autre travail, il faut qu'il se l'emprunte à lui-même sous forme de chaleur; il faut donc qu'il se refroidisse. La vapeur d'eau présente se refroidit en même temps et arrive à une température pour laquelle la pression ordinaire est plus faible que sa pression propre actuelle.

Si l'on fait l'expérience immédiatement après avoir monté l'appareil, le refroidissement de la vapeur a un résultat visible; elle se dépose sous la forme d'un brouillard, qu'on voit très nettement en faisant traverser le flacon par un faisceau de lumière blanche.

Mais si on laisse l'appareil reposer pendant 24 heures, l'expérience ensuite ne réussit plus et l'intérieur du flacon ne se trouble pas si l'on détend l'air qu'il contient. Cela tient à ce que toutes les poussières que contenait l'appareil se sont précipitées. La vapeur refroidie ne trouve pas les « germes » sur lesquels elle se condenserait, et par suite elle reste à l'état de vapeur.

Nous pouvons donc énoncer d'une façon générale cette proposition : pour la vapeur d'eau (et pour les vapeurs des autres liquides), la relation fixe entre la pression et la température n'est vérifiée que s'il existe *simultanément* de la vapeur et du liquide. Si l'une des deux formes vient à manquer, le point de transformation peut être dépassé dans l'un ou l'autre sens.

Phases et degrés de liberté. — Ainsi, tandis que l'eau seule et la vapeur d'eau seule ont chacune deux degrés de liberté dans leurs variations de pression, de volume et de température (p. 88 et 136), au contraire, quand la vapeur et le liquide existent *ensemble*, il ne reste qu'un degré de liberté, car alors on ne peut fixer arbitrairement que la pression *ou* la température. Une pression quelconque qu'on a choisie n'est possible qu'à une certaine température, et de même une température qu'on a choisie n'est possible qu'avec une certaine pression.

Quant au *volume*, il n'a aucune influence sur la température et sur la pression. Si l'on a en même temps de la vapeur et du liquide (par exemple de l'eau liquide et de la vapeur d'eau à 100° et sous la pression atmosphérique), on peut augmenter ou diminuer le volume sans que la pression ni la température se modifient. Il arrive seulement que de l'eau se vaporise ou que de la vapeur se condense, de telle façon que le nouveau volume reste rempli de vapeur et d'eau à la pression primitive.

Nous appellerons la vapeur et le liquide deux *phases* distinctes de l'eau, et d'une manière générale nous considérerons comme les

phases d'un système donné les parties de ce système dont chacune possède des propriétés uniformes, et se distingue par ses propriétés de toutes les autres parties présentes. L'eau liquide et la vapeur d'eau sont deux phases distinctes de l'eau.

Les phases ne sont pas nécessairement des matières simples, mais seulement des matières homogènes (p. 10); des solutions peuvent jouer le rôle de phases. Mais des mélanges de matières solides, comme le granit (p. 10), contiennent autant de phases distinctes qu'ils comprennent de sortes diverses de substances, car ces diverses substances sont les unes à côté des autres et bien distinctes. Des phases existant simultanément sont toujours séparées dans l'espace et isolables par des moyens mécaniques.

De l'état d'un système qui comprend les deux phases liquide et vapeur, on déduit cette loi, que l'apparition de la seconde phase fait disparaître une des libertés existantes. Poser la condition qu'une seconde phase doit exister, équivaut donc à disposer d'une des variables indépendantes, et ainsi *le nombre des libertés diminue dans la mesure où le nombre des phases augmente.*

Influence de la pression sur le point de fusion. — Nous pouvons dès à présent appliquer au système glace-eau les relations qui viennent d'être exposées. La température à laquelle la glace et l'eau subsistent ensemble a été représentée comme une constante (p. 137). Or, nous avons affaire à une matière en deux phases, savoir, l'eau et la glace, et de là résulte que ce système possède encore une liberté, comme le système composé d'eau et de vapeur; en d'autres termes, qu'à des pressions différentes doivent correspondre des températures différentes. Ce raisonnement théorique, d'après lequel la température doit varier avec la pression, a conduit à la découverte effective de cette variation, qui auparavant n'était pas connue. Les recherches ont établi que le point de fusion de la glace s'abaisse quand la pression augmente.

La variation est sans doute très faible, elle est seulement de $0^{\circ},0073$ par atmosphère. Pour abaisser d'un degré le point de fusion, il faut une pression de 136^{atm} .

Les faibles variations auxquelles est soumise la pression de l'air atmosphérique peuvent être évaluées à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère au maximum. Elles ne peuvent donc faire varier le point de fusion que de $0^{\circ},0007$ au plus, quantité que n'indiquent pas les thermomètres les plus sensibles. Elles sont donc négligeables même dans les mesures précises. Quoique la définition du point de congélation se rapporte à

une pression déterminée, celle de 1^m, pratiquement il n'y a guère lieu de tenir compte de l'influence de la pression.

Une pression très forte peut empêcher en hiver la congélation de l'eau. On a enfermé de l'eau dans des récipients de fer et, en agitant un objet métallique également inclus dans ces récipients, on s'est assuré que le contenu était encore liquide à -20° . La pression nécessaire s'était établie spontanément par suite de la congélation d'un peu d'eau. Comme le volume de la glace est plus grand de $\frac{1}{10}$ que celui de l'eau, la congélation d'une faible quantité d'eau dans un espace fermé suffit à produire une pression très considérable.

Cette particularité que présente la glace de fondre sous pression est très importante au point de vue météorologique et géographique. Quand on presse l'un contre l'autre deux morceaux de glace, leurs surfaces comprimées fondent; l'eau produite, échappant à la pression, se congèle immédiatement, et ainsi les deux morceaux sont réunis en un seul bloc. C'est pour cette raison que la neige molle se prend en masses cohérentes si on la comprime. Comme tout le monde l'a observé sur les boules de neige, la formation de ces blocs a lieu d'autant plus facilement que la neige est plus rapprochée de son point de fusion; l'explication de ce fait découle de ce qui précède.

C'est à cause de la même propriété que sur le sommet des hautes montagnes la neige se transforme en glaciers. Par elle aussi s'explique le phénomène remarquable de la marche des glaciers. On sait que les masses de glace descendent du sommet des montagnes vers les vallées, comme si elles étaient à demi liquides. Cela provient de ce que, partout où la masse de glace repose, il se produit aux endroits les plus comprimés une liquéfaction et, par suite, un glissement. La glace se comporte comme une surface polie qui se graisserait elle-même et se mettrait en mouvement en vertu de sa propre pression.

On peut se convaincre de cette propriété en comprimant des fragments de glace dans des récipients de forme appropriée. Même si l'on maintient soigneusement la température au-dessous de zéro, les fragments s'unissent en blocs de glace claire, qui remplissent les moules aussi exactement qu'une coulée métallique.

Les autres liquides ne se comportent pas comme l'eau; chez presque tous, au contraire, le point de fusion devient non pas moins, mais plus élevé quand la pression augmente. La différence tient à ce que l'eau, à l'opposé des autres liquides, se dilate en se solidifiant. Les matières qui à l'état solide ont un volume plus petit qu'à l'état liquide, présentent une élévation du point de fusion quand la pression augmente.

États d'équilibre. Loi de la réaction. — Il existe donc une relation entre le changement de volume dans la solidification, d'une part, et d'autre part, le déplacement du point de congélation avec la pression. Cette relation n'est pas accidentelle, mais nécessaire. C'est un cas d'une loi générale qui s'applique à tous les états d'équilibre. On peut énoncer ainsi cette loi : *Si sur un système qui se trouve en équilibre on exerce une contrainte qui dérange l'équilibre, il se produit un phénomène qui s'oppose à cette contrainte, autrement dit, qui en détruit partiellement l'effet.*

Appliquons cette proposition à notre cas particulier. Nous avons un mélange de glace et d'eau qui, à 0°, est en équilibre. Si nous exerçons une pression sur le mélange, l'équilibre est détruit et il doit se produire un phénomène par lequel la pression soit en partie supprimée, autrement dit, par lequel se réalise une diminution de volume. Or cette diminution consiste en une fusion, car l'eau liquide occupe un volume moindre que la glace dont elle provient. La pression doit donc abaisser le point de fusion de la glace.

Si, au contraire, la congélation fait diminuer le volume, l'augmentation de pression doit provoquer la congélation; en d'autres termes, le point de fusion s'élève avec la pression.

La loi générale que nous venons d'énoncer, et qui a des applications variées en chimie et en physique, repose sur la notion d'équilibre.

Par équilibre nous entendons un état qui, de lui-même, tend à se rétablir quand il est détruit. Cette tendance se manifeste par des phénomènes qui s'opposent à la cause de perturbation, et la loi que nous avons énoncée en est l'expression générale.

Le terme d'équilibre provient, comme on le sait, de la mécanique. On distingue en mécanique trois sortes d'équilibre : l'équilibre peut être stable, instable et indifférent. Comme il résulte de notre définition, nous n'appliquons en chimie la notion d'équilibre que sous la forme qui correspond à l'équilibre *stable* de la mécanique.

Le point triple. — En appliquant à l'eau la règle suivant laquelle l'augmentation du nombre des phases et la diminution du nombre des libertés ont lieu parallèlement, on trouve qu'il est possible d'avoir simultanément trois phases de l'eau, mais qu'un système de ce genre n'a plus aucune liberté, et ne peut exister qu'à une certaine température et à une certaine pression déterminées.

Il est pratiquement possible de réaliser ce système en plaçant de l'eau et de la glace dans un espace vide. Alors cet espace se remplit

de vapeur d'eau, et nous avons en même temps de la glace, de l'eau et de la vapeur.

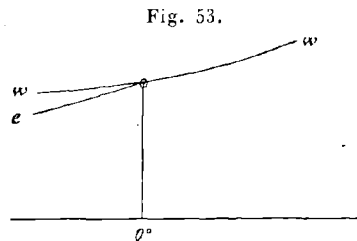
La pression est alors celle de la vapeur d'eau à 0° , soit $0^{\text{cm}}, 46$. La température est très voisine de 0° . Elle n'est pas exactement égale à 0° , parce que 0° est, par définition, le point de fusion de la glace sous la pression atmosphérique; sous la pression de $0^{\text{cm}}, 4$ qui existe dans notre espace clos, et qui est inférieure presque de 1^{atm} à la pression normale, la température de fusion est $+ 0^{\circ} 0073$ (p. 154). Par suite, la pression de la vapeur est, elle aussi, un peu plus élevée, mais la différence n'affecte pas la dernière décimale du nombre que nous avons donné.

Telles sont les seules valeurs de la température et de la pression pour lesquelles les trois phases de l'eau peuvent subsister simultanément; toute variation d'une de ces valeurs fait disparaître une des phases. Si l'on élève la pression, la vapeur disparaît. Si l'on abaisse la pression, l'eau disparaît. Si l'on élève la température, la glace disparaît; si l'on abaisse la température, l'eau disparaît.

Un semblable point, pour lequel trois phases d'une substance peuvent exister simultanément, est ce qu'on appelle un *point triple*. D'une manière générale, toute matière possédera un point triple, situé quelque part dans le voisinage de son point de fusion. Mais comme les points de fusion des diverses matières sont dispersés dans tout le domaine des températures mesurables, il en est de même des points triples, et beaucoup d'entre eux sont difficiles à observer.

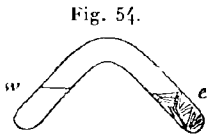
Pression de vapeur de la glace. — D'après l'expérience et la théorie, à 0° l'eau et la glace ont la même pression de vapeur. Cette pression est, comme nous l'avons indiqué, de $0^{\text{cm}}, 46$ de mercure.

On peut se demander quelle est la relation entre la pression de vapeur de l'eau en surfusion et celle de la glace à température égale. La figure 53 répond à cette question. La température a été portée en abscisse; la courbe de tension de l'eau est celle que désigne la lettre ω , celle de la glace est indiquée par la lettre e . Les deux lignes se coupent à 0° ; à cette température les pressions de vapeur des deux formes de l'eau sont égales. A gauche de ce point la courbe de pression de l'eau en surfusion est le prolongement de la partie qui correspond aux températures plus hautes; elle est au-



dessus de la courbe de pression de la glace. A température égale, l'eau a donc une pression de vapeur plus élevée que la glace.

C'est pour cette raison que l'eau en surfusion ne peut subsister quand elle est en contact avec de la glace. Représentons-nous un tube



à deux branches contenant en w de l'eau et en e de la glace (fig. 54). A 0° l'appareil pourra rester en repos, parce que la pression de vapeur de la glace est égale à celle de l'eau. Pour les températures inférieures à zéro, au contraire, la pression est plus grande du côté de l'eau que du côté de la glace. Par suite, l'eau dégage continuellement de la vapeur qui est absorbée par la glace, et le phénomène ne pourra s'arrêter que quand toute l'eau sera transformée en glace.

Or, d'une manière générale, on peut énoncer la proposition suivante : *ce qui est en équilibre à un point de vue doit être en équilibre à tous les points de vue, et ce qui n'est pas en équilibre à un point de vue ne peut être en équilibre à aucun point de vue.* Ainsi, si l'eau et la glace ne sont pas en équilibre par rapport à leurs pressions de vapeurs, elles ne peuvent être en équilibre lorsqu'elles se trouvent en contact direct, et dans les deux cas la transformation doit avoir lieu dans le même sens.

Le principe dont nous venons de nous servir a une grande importance et de très multiples applications. Il prend place à côté du principe de la conservation de l'énergie et, comme lui, peut être déduit de l'impossibilité d'un *perpetuum mobile*. Le premier de ces principes exprime qu'il n'est pas possible de créer de l'énergie avec rien ; le second exprime qu'il n'est pas possible de mettre en mouvement de l'énergie, qui est en repos de façon à lui faire fournir du travail. Ceci serait un moyen de réaliser le *perpetuum mobile*, comme il est facile de le comprendre par des exemples. Un bateau à vapeur se meut sur la mer aux dépens de l'énergie qui lui est fournie par la combustion du charbon ; cette combustion produit de l'énergie cinétique qui, par suite du frottement, finit par se transformer en chaleur. Or l'eau de l'océan contient une immense quantité de chaleur ; s'il était possible d'employer cette chaleur à faire mouvoir le navire, elle finirait par revenir sous forme de chaleur à l'océan, et il ne serait pas nécessaire de créer de l'énergie pour obtenir un *perpetuum mobile*. C'est un *second principe expérimental, indépendant du premier*, que ce phénomène n'est pas possible, *qu'un système qui se trouve en équilibre ne se met pas spontanément en mouvement.*

On distingue donc un *perpetuum mobile de première espèce*,

pour lequel il faudrait créer de l'énergie, et un *perpetuum mobile de seconde espèce*, dans lequel de l'énergie au repos se mettrait spontanément en mouvement. L'impossibilité du premier constitue le premier principe de la théorie de l'énergie, l'impossibilité du second constitue le second principe de cette théorie.

Nous aurons plus tard à nous occuper des diverses et importantes conséquences qui dérivent de ce second principe. Malgré sa simplicité et son évidence apparentes, il permet d'obtenir des résultats qui ne sont nullement évidents.

L'eau comme dissolvant. — Beaucoup de matières forment avec l'eau des solutions, c'est-à-dire que, mises en présence de l'eau, elles forment avec elle des liquides homogènes. Ces liquides présentent encore les propriétés physiques de l'eau dans ce qu'elles ont d'essentiel; ils ont, en outre, des propriétés qui diffèrent suivant les substances dissoutes. La propriété que présentent certaines substances de former des dissolutions est très importante pour la chimie, parce que c'est entre les matières liquides que les réactions chimiques ont lieu le plus facilement. Le domaine des phénomènes chimiques serait bien plus limité et bien moins accessible à l'observation s'il n'y avait pas de solutions. C'est grâce à elles que les solides et les gaz solubles deviennent capables d'entrer en réaction, et dans les opérations chimiques un des préliminaires les plus fréquents consiste à dissoudre les substances qu'on veut faire réagir.

Non seulement des matières solides comme le sucre et le sel, mais aussi des liquides et des gaz peuvent former des solutions. Les propriétés des solutions ne dépendent pas de l'état physique où se trouvait auparavant la substance dissoute. Ainsi on obtient des solutions parfaitement identiques en mettant en contact avec de l'eau des quantités égales d'alcool à l'état liquide et d'alcool à l'état de vapeur.

Les propriétés de l'eau éprouvent, sous l'action des matières dissoutes, des modifications continues, d'autant plus grandes que les quantités sont plus considérables. En particulier, la pression de vapeur de l'eau est toujours diminuée par la présence de matières dissoutes, et proportionnellement à la quantité dissoute, tant que cette quantité ne dépasse pas certaines limites (en chiffres ronds, un dixième du poids de l'eau). A ce fait se rattache généralement une élévation du point d'ébullition; c'est seulement dans le cas où la matière dissoute était elle-même volatile qu'elle contribue à la pression de vapeur; dans ce cas l'addition de matières dissoutes peut

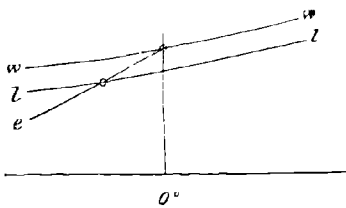
abaisser le point d'ébullition, quoique la pression de la vapeur d'eau dans le mélange des vapeurs soit toujours plus faible que la pression de l'eau pure à température égale.

L'action des substances dissoutes suit du reste des lois déterminées et très remarquables dont nous nous occuperons bientôt.

D'une façon tout à fait analogue, les substances dissoutes agissent sur la température de congélation de l'eau, en ce sens qu'elle s'abaisse proportionnellement à la quantité dissoute. Cette loi, comme la précédente, n'est valable que pour les solutions diluées.

Rapport entre les variations de la pression de vapeur et celles du point de congélation. — L'abaissement de la tension de vapeur et l'abaissement de la température de fusion par les matières dissoutes sont deux phénomènes connexes. Comme nous l'avons expliqué, page 158, l'eau et la glace sont en équilibre à 0° parce qu'à cette température elles ont la même pression de vapeur. Si l'on abaisse la pression de vapeur de l'eau en y dissolvant une substance étrangère, la solution ne peut plus être en équilibre avec la glace à 0°, mais seulement à la température pour laquelle les deux pressions redeviennent égales. Si la ligne w représente la courbe de pression de l'eau liquide et la ligne e celle de la glace (fig. 55), la courbe de pression d'une solution, d'après ce que nous avons dit, sera représentée par une ligne l . L'égalité des pressions de vapeur de la solution et de la glace a lieu au point où se coupent les lignes e et l ; elle a donc lieu toujours au-dessous du zéro et d'autant plus au-dessous que la pression de vapeur de la solution est plus inférieure à celle de l'eau liquide.

Fig. 55.



Ainsi, entre la diminution de la pression de vapeur et l'abaissement du point de congélation par les substances dissoutes, il existe un rapport constant, indépendant de la nature et de la quantité des matières dissoutes. Des solutions qui présentent la même diminution de pression doivent présenter aussi le même abaissement du point de congélation. La relation numérique est la suivante : une solution dont la pression de vapeur est inférieure de $\frac{1}{100}$ à celle de l'eau pure se congèle à 1°,05 plus bas que l'eau pure.

Les lois qui viennent d'être exposées au sujet des solutions aqueuses ne s'appliquent pas seulement à elles; elles sont valables, d'une façon générale, pour les solutions liquides de toute espèce.

Propriétés chimiques de l'eau. — Les phénomènes que provoque l'action de l'eau sur d'autres matières tiennent, d'une part, à ce que l'eau est un dérivé de l'oxygène et de l'hydrogène et, par suite, peut donner lieu à la production d'autres composés de l'hydrogène ou de l'oxygène. D'autre part, l'eau peut se combiner avec d'autres substances sans que ses parties constitutives se séparent l'une de l'autre. On appelle cette sorte de composés des *hydrates*, d'après le nom grec de l'eau.

Nous avons déjà étudié quelques réactions de la première espèce, celles qui aboutissaient à une production d'hydrogène, parce que les substances mises en rapport avec l'eau s'unissaient à l'oxygène. On connaît également des phénomènes dans lesquels, à l'inverse, c'est l'hydrogène qui entre en combinaison et l'oxygène de l'eau qui est mis en liberté; ces phénomènes seront exposés dans la suite.

Les combinaisons qui ont lieu par agrégation des deux éléments de l'eau, et qu'on appelle *hydrates*, sont de nature très variée, Beaucoup d'entre elles se divisent très facilement en leurs parties constitutives; en particulier, si l'on élève leur température, elles donnent naissance à de l'eau à l'état de vapeur. On admet ordinairement au sujet de ces hydrates qu'ils contiennent de l'eau en nature, par opposition avec les combinaisons qui ne mettent pas d'eau en liberté. Mais cette manière de s'exprimer n'a aucun sens précis (p. 47); d'ailleurs des recherches plus exactes ont prouvé qu'il y a transition continue d'une catégorie d'hydrates à l'autre, et qu'on peut ranger tous les hydrates en une série continue suivant la facilité avec laquelle ils forment de l'eau. Cette facilité a pour mesure la pression de la vapeur d'eau au-dessus de ces substances à une température donnée. Nous donnerons ultérieurement des détails plus précis sur cette question.

L'eau intervient aussi très souvent dans les phénomènes chimiques par ses deux éléments constitutifs, l'hydrogène et l'oxygène. Comme, pour les raisons données précédemment (p. 159), la plupart des réactions chimiques s'obtiennent en solution aqueuse, il y a lieu de se demander si l'eau exerce dans tous ces cas une action chimique.

Le rôle de l'eau consiste essentiellement en ce que ses éléments, dans les phénomènes chimiques, peuvent à la fois entrer en combinaison ou en sortir. Quand sur une substance qui contient de l'oxygène on fait réagir de l'hydrogène, elle peut s'approprier cet hydrogène ou bien perdre de l'oxygène, qui s'en sépare en formant, avec l'hydrogène, de l'eau. De même une substance qui contient de l'hydrogène peut, si on la traite avec de l'oxygène, devenir plus riche

en oxygène ou plus pauvre en hydrogène; dans le premier cas l'oxygène est fixé, dans le second cas il forme, avec l'hydrogène, de l'eau qui s'en sépare.

On appelle d'ordinaire *oxydation* la fixation d'oxygène, et *réduction* la soustraction d'oxygène. Mais, au point de vue où nous sommes placés, le résultat de l'oxydation peut être, au lieu d'une augmentation de l'oxygène, une diminution de l'hydrogène; de même, une réduction peut produire, au lieu d'une perte d'oxygène, une augmentation d'hydrogène. Dans une solution aqueuse, il est souvent difficile de déterminer lequel de ces deux phénomènes a eu lieu. Aussi a-t-on convenu de comprendre, sous le nom de *réduction*, même la fixation d'hydrogène, et sous le nom d'*oxydation* même la perte d'hydrogène. Ces termes seront employés par la suite dans leur double sens.

Composition quantitative de l'eau. — Les expériences décrites pages 115 et suivantes, qui établissent que l'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène, peuvent servir aussi, si on les modifie convenablement, à déterminer les rapports numériques de ces deux éléments. Deux questions se posent, celle du rapport des poids et celle du rapport des volumes de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le rapport des poids, dont la connaissance est d'une importance considérable pour la chimie, a été mesuré avec précision pour la première fois en 1819, par Dulong et Berzélius, de la manière suivante. Dans un tube de verre se trouvait une quantité préalablement pesée d'oxyde de cuivre, combinaison d'oxygène et de cuivre. Sur cet oxyde chauffé on fit passer de l'hydrogène sec et pur. Il se produisit de l'eau, et dans le tube il resta du cuivre que l'on pesa séparément. On recueillit l'eau avec soin, en retenant sur du chlorure de calcium les moindres particules de vapeur, et on la pesa également. De ces pesées résultèrent les données suivantes.

Le poids de l'oxygène dans l'eau produite est égal au poids perdu par l'oxyde de cuivre, qui a fourni cet oxygène. Le poids de l'hydrogène est égal au poids de l'eau obtenue, diminué du poids de l'oxygène qu'elle contient, conformément à la loi de la conservation du poids. De là résulte le rapport suivant lequel ces deux éléments se combinent pour former l'eau.

Les expériences ont été depuis souvent reprises et variées. Elles ont donné le rapport suivant :

Oxygène.....	0,8881
Hydrogène.....	0,1119

A l'époque des expériences de Berzélius et Dulong on ne pouvait espérer obtenir des résultats d'une précision suffisante en pesant directement les gaz, puis l'eau qu'ils forment en se combinant. Les gaz sont, à cause de leur faible densité, les substances les plus difficiles à peser avec certitude. Récemment Morley a réalisé cette expérience sur de grandes quantités de matière et avec une précision remarquable. Il a obtenu des chiffres qui s'accordent pleinement avec ceux que nous venons de donner.

Rapport des volumes d'oxygène et d'hydrogène. — Nous connaissons le rapport des poids suivant lesquels l'oxygène et l'hydrogène s'unissent en formant de l'eau. On en déduit le rapport des volumes en multipliant le poids de chaque gaz par son volume spécifique, ou en le divisant par sa densité. Le calcul donne les résultats suivants :

1 ^g	d'hydrogène dans les conditions normales occupe.....	11111 ^{cm³}
0,1119	d'hydrogène dans les conditions normales occuperont..	1243
1	d'oxygène à l'état normal occupe.....	699,84
0,8881	d'oxygène à l'état normal occuperont	621

Or les deux nombres 1243 et 621 sont exactement dans le rapport de 2 à 1; ainsi deux parties d'hydrogène et une partie d'oxygène s'unissent pour former une partie d'eau.

La question qui se pose immédiatement est de savoir le volume de la vapeur d'eau produite. D'après la page 146 le volume spécifique de la vapeur d'eau est 1243; comme le calcul précédent donne les volumes des quantités d'hydrogène et d'oxygène contenues dans 1^g d'eau, il apparaît que l'eau obtenue sous forme de vapeur occupe exactement le même volume qu'occupait auparavant l'hydrogène employé à la produire. En résumé, les rapports des volumes sont les suivants :

deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène
donnent deux volumes de vapeur d'eau.

Ce calcul a été fait en prenant les trois matières gazeuses dans les conditions normales, c'est-à-dire sous la pression de 1^{atm} et à la température 0°. Mais comme le rapport des volumes de deux masses gazeuses quelconques reste toujours le même de quelque façon qu'on fasse varier leur pression commune et leur température commune, les relations que nous venons d'établir sont valables également à toutes les autres pressions et températures; elles sont donc générales.

Décomposition de l'eau. — On peut rendre visible l'existence de cette importante relation en décomposant l'eau en ses éléments et

en mesurant les volumes qu'ils occupent. Le procédé le plus commode est l'emploi du courant électrique. Si l'on fait passer à travers l'eau un courant de tension et d'intensité suffisantes, aux endroits où le courant arrive dans le liquide et où il en sort, les deux éléments de l'eau se dégagent sous forme de gaz incolores. L'un est de l'oxygène, comme on le reconnaît aisément à ce qu'il rallume un morceau de bois en ignition. L'autre n'entretient pas la combustion, mais il s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme bleue; c'est donc de l'hydrogène.

Voici par suite de quels phénomènes a lieu la décomposition de l'eau par le courant électrique. Tandis que les métaux, comme on le sait, conduisent le courant sans éprouver aucune modification, sauf qu'ils s'échauffent plus ou moins, il existe une autre classe de conducteurs qui se comportent d'une façon essentiellement différente. Il se produit bien dans ces conducteurs une élévation de température, qui dépend de la résistance de la même façon que dans les conducteurs métalliques ou conducteurs de première espèce. Mais les conducteurs de seconde espèce présentent en outre cette particularité que le courant ne peut y passer sans qu'en même temps la matière s'y déplace. Certaines matières se meuvent dans le sens du courant, autrement dit suivant la direction du mouvement de l'électricité positive; d'autres se meuvent dans la direction opposée. Les deux mouvements ont toujours lieu simultanément, et d'après la découverte de Faraday (1833) ils sont proportionnels à l'intensité du courant, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui traverse le conducteur.

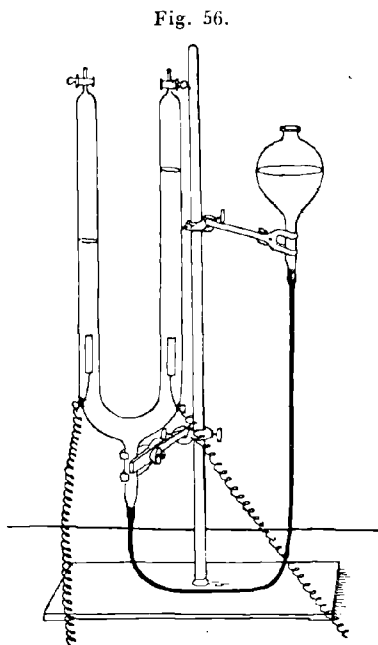
Tant qu'un courant chemine à l'intérieur d'un conducteur de seconde espèce, ce déplacement de matière ne produit pas de différences perceptibles par rapport à ce que nous observons dans les conducteurs de première espèce. Mais quand le courant passe d'un conducteur de deuxième espèce dans un conducteur de première espèce, où il se meut sans entraîner de matière, il doit se produire aux limites des deux conducteurs une accumulation des matières entraînées, et ces matières se séparent.

Dans l'eau, par exemple, l'hydrogène se déplace dans le sens de l'électricité positive et l'oxygène dans le sens de l'électricité négative. Par suite, à l'endroit où sort l'électricité positive, à la *cathode*, il apparaît de l'hydrogène; à l'endroit où elle entre, autrement dit où sort l'électricité négative, à l'*anode*, apparaît l'oxygène.

Ainsi, pour réaliser la décomposition électrique de l'eau, son *électrolyse*, il faut placer l'eau entre deux conducteurs métalliques qui donnent passage au courant. Suivant le but qu'on se propose, on

se sert d'appareils différemment construits. La figure 56 représente un appareil dont le but n'est pas d'obtenir le meilleur rendement électrolytique possible, mais de permettre la perception intuitive des phénomènes.

L'eau ⁽¹⁾ se trouve dans un tube en U dont les branches sont assez longues et fermées en haut par des robinets. A la partie inférieure du tube sont soudés deux fils de platine auxquels se rattachent deux plaques du même métal, qui conduisent le courant jusqu'au liquide. Sur l'une de ces plaques se dégage l'oxygène, sur l'autre, l'hydrogène; ces gaz s'élèvent dans les branches du tube et s'accumulent sous les robinets. Le liquide refoulé par les gaz se rend, en traversant une troisième branche placée à la partie inférieure, puis un tube de caoutchouc, dans un récipient latéral que l'on peut disposer comme on le veut. Quand on a fait passer le courant un certain temps et qu'il s'est dégagé une quantité suffisante de gaz, on peut vérifier les faits suivants :



Les deux gaz obtenus n'occupent pas le même volume. L'un paraît être en plus grande quantité, et si l'on fait une mesure, on trouve que l'un des volumes est le double de l'autre.

Le volume le plus petit est formé d'oxygène, comme on le reconnaît par la réaction du bout de bois en ignition.

L'autre gaz, dont le volume est double, peut être enflammé, brûle avec une flamme pâle et un examen approfondi montre que c'est de l'hydrogène.

Loi des volumes des combinaisons gazeuses. — A propos du rapport de volumes remarquablement simple suivant lequel a lieu la

(¹) Pour exécuter l'expérience on n'emploie pas de l'eau pure, mais une solution diluée d'acide sulfurique ou de soude. Nous aurons plus tard l'occasion de donner les raisons de ce procédé, et d'expliquer d'une manière plus précise les phénomènes d'électrolyse.

combinaison des gaz hydrogène et oxygène, on est amené immédiatement à se demander si l'on se trouve en présence d'une loi générale. Après que cette première relation eût été établie par Gay-Lussac et Humboldt (1805), le premier de ces savants se posa la question d'une façon plus générale et sa réponse (1808) fut que *tous les gaz qui se transforment chimiquement les uns dans les autres le font suivant des rapports de volumes exprimables en nombres entiers*. Ainsi, quand des gaz quelconques A_1, A_2, A_3, \dots , entrent en réaction chimique les uns avec les autres, et forment les gaz B_1, B_2, B_3, \dots , les volumes des quantités de gaz qui réagissent ensemble peuvent être représentés par l'équation

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots,$$

dans laquelle

$$m_1, m_2, m_3, \dots \text{ et } n_1, n_2, n_3, \dots,$$

sont des nombres entiers, et en général des nombres entiers *petits*.

Ainsi les gaz agissent les uns sur les autres suivant des rapports de volume rationnels simples, et les gaz produits présentent également des rapports de volume simples avec les matières dont ils proviennent.

Supposons qu'un des gaz qui réagissent disparaisse de l'ensemble des gaz en présence, les rapports des autres gaz ne varient pas pour cela. La loi qui vient d'être énoncée doit être encore valable quand une ou plusieurs des matières produites ne sont plus des gaz à la température de l'expérience, mais se séparent à l'état solide ou liquide. Nous pouvons donc généraliser la loi de la façon suivante :

Quand, au cours de phénomènes chimiques quelconques, des gaz apparaissent ou disparaissent, ils le font toujours suivant des rapports de volume simples.

Loi des poids de combinaison. — Les lois qui viennent d'être énoncées n'épuisent pas la série de conséquences que l'on peut tirer de la loi des rapports de volume des combinaisons gazeuses. Il est évidemment arbitraire de n'appliquer la loi qu'aux substances qui sont gazeuses à la température ordinaire. En effet, comme tous les gaz varient en volume dans la même proportion quand on fait varier la température et la pression, la loi des volumes reste valable pour des pressions et des températures quelconques, pourvu qu'elles soient identiques pour tous les gaz considérés. On peut donc imaginer la température devenue assez élevée et la pression assez faible pour que

toutes les matières se trouvent à l'état gazeux ; alors la loi des volumes s'appliquerait à tous les phénomènes chimiques.

Il semble que ce soit une peine inutile de déduire des conséquences s'appliquant à un état qu'on ne peut réaliser expérimentalement ; et la conclusion que nous venons d'obtenir serait sans importance, si l'on ne pouvait en tirer une conséquence susceptible de vérification directe.

Représentons-nous un certain nombre de matières à l'état gazeux, occupant des volumes égaux à la même température et sous la même pression. Si des réactions chimiques ont lieu entre n'importe lesquelles de ces matières, les quantités qui réagissent pourront être représentées par leur volume, puisqu'il y aura toujours pour chaque gaz un nombre entier de volumes employés et qu'il se produit toujours un nombre entier des mêmes volumes de matières nouvelles.

Or, chacun de ces volumes représente un poids de la matière correspondante parfaitement déterminé et proportionnel à la densité gazeuse de cette substance. De là résulte la conséquence suivante :

On peut indiquer pour toute matière à l'état gazeux un poids déterminé présentant cette propriété que les rapports suivant lesquels ont lieu toutes les combinaisons de ces gaz entre eux sont représentés par ce poids déterminé ou des multiples de ce poids. Chacun de ces nombres est proportionnel à la densité de la matière gazeuse considérée.

Or, nous avons expliqué qu'il n'y a pas de délimitation fixe des matières gazeuses. Par conséquent on peut étendre à toutes les matières la conséquence que nous venons d'énoncer. En appelant *poids de combinaison* le poids caractéristique de chaque matière, nous pouvons énoncer la loi suivante :

A toute matière peut être attribué un poids de combinaison. Toutes les réactions chimiques entre les diverses matières ont lieu suivant des rapports de poids qui peuvent être représentés au moyen des poids de combinaisons ou de multiples entiers de ces poids.

C'est là une immense généralisation d'une loi établie d'abord seulement pour le nombre relativement petit des matières que l'on connaît à l'état gazeux. Cette généralisation demandait à être vérifiée de très près. C'est le travail auquel, plus que tout autre savant, se consacra Berzélius (années 1810 et suivantes). Le résultat de ces recherches fut que la loi des poids de combinaison se vérifie en fait d'une ma-

nière générale. C'est la loi quantitative fondamentale de la chimie, et les nombres ainsi déterminés, les poids de combinaison, constituent les véritables unités de la mathématique chimique.

Remarquons encore que les poids de combinaison sont des *nombres relatifs*, puisque l'unité de volume qui nous a servi à comparer les gaz a été arbitrairement choisie. C'est seulement un peu plus loin que nous pourrons expliquer d'une façon précise comment on a choisi l'unité des poids de combinaison, ou ce qui revient au même, fixé arbitrairement un nombre auquel il faut rapporter les autres. Pour le moment, contentons-nous d'indiquer que ce nombre est le nombre 16, adopté pour l'oxygène.

Voici un autre point important. Supposons d'abord établis les poids de combinaison des éléments. Ces éléments peuvent s'unir en des combinaisons qui elles-mêmes peuvent se combiner entre elles et avec d'autres éléments. Toute matière composée a donc aussi un poids de combinaison. Comme la loi des rapports de volume (des gaz) s'applique aux combinaisons des matières composées, il faut, étant donné d'autre part la loi de conservation du poids, que le poids de combinaison d'un composé soit égal à la somme des poids de combinaison de ses éléments, ou à une somme de multiples de ces poids. Il est naturel de choisir les poids de combinaison des composés de telle manière qu'ils ne soient jamais plus petits que la somme des poids de combinaison de leurs éléments : autrement il entrerait dans les calculs des fractions des poids de combinaison des éléments.

Poids de combinaison de l'hydrogène. — Pour l'hydrogène, on peut prendre le poids de combinaison simplement proportionnel à la densité gazeuse, de telle façon que des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de poids de combinaison. Alors, d'après le rapport des densités (cf. p. 105), le poids de combinaison de l'hydrogène sera 1,008, si celui de l'oxygène est 16.

Mais il se présente une difficulté quand on considère l'eau, résultat de la combinaison de ces deux gaz. Si l'on part de ce principe que le poids de combinaison doit être simplement proportionnel à la densité, on obtient pour celui de l'eau, d'après les nombres donnés, page 146, le nombre 9,008. Alors le poids de combinaison de l'eau ne serait pas égal à la somme des poids de combinaison des éléments qu'elle contient, mais seulement à la moitié de cette somme.

Il n'est donc pas possible de faire les poids de combinaison simplement proportionnels aux densités gazeuses ou aux poids molaires (p. 105) sans aboutir à des contradictions. Au cours du dévelop-

pement de la Chimie on a essayé de divers procédés pour éviter ces contradictions. Le moyen universellement adopté aujourd'hui est le suivant :

On détermine les poids de combinaison de telle façon que les poids molaires renferment toujours un nombre entier et non une fraction, de ces poids de combinaison.

Si l'on pose, comme nous l'avons fait, que le poids *molaire* du gaz oxygène est égal à 32, et le poids *molaire* du gaz hydrogène égal à 2,016, il faut faire le poids *molaire* de la vapeur d'eau égal à 18,016, d'après les densités indiquées page 146. Si, d'autre part, on pose le poids *de combinaison* de l'oxygène égal à 16, celui de l'hydrogène égal à 1,008, on se conforme à la règle que nous venons d'énoncer. Alors, en effet, le poids molaire du gaz oxygène contient deux poids de combinaison de cet élément, et il en est de même du gaz hydrogène; tandis que dans le poids molaire de la vapeur d'eau il y a deux poids de combinaison de l'hydrogène et un poids de combinaison de l'oxygène, la somme de ces poids étant égale au poids de combinaison de l'eau. Ainsi, dans le cas de l'eau, le poids molaire et le poids de combinaison sont égaux.

On a trouvé que ce choix des poids de combinaison donne des résultats satisfaisants pour tous les composés qui contiennent de l'hydrogène ou de l'oxygène. Aucune de ces innombrables substances n'a présenté un poids molaire dans lequel il entre moins de 16 parties d'oxygène ou de 1,008 parties d'hydrogène.

Poids de combinaison des éléments. — En déterminant quelle quantité de chaque élément se combine avec un poids de combinaison (soit 16 parties) d'oxygène, on obtient le poids de combinaison de cet élément.

Il n'est sans doute pas nécessaire de supposer qu'avec un poids de combinaison de l'oxygène il ne se combine jamais qu'un seul poids de combinaison d'un autre élément; au contraire, il peut y avoir des raisons qui rendent d'autres hypothèses préférables, comme dans le cas de l'hydrogène. En fait, il existe souvent des raisons de ce genre; mais comme elles ne sont intelligibles que si l'on connaît avec précision les relations chimiques des éléments entre eux, nous en remettons l'explication à plus tard, et nous nous bornons pour le moment à indiquer les résultats obtenus.

D'autre part, bien que la plupart des éléments soient aptes à entrer en combinaison avec l'oxygène, il en est qui ne présentent pas

cette aptitude; de plus, il est des éléments dont les combinaisons oxygénées ne peuvent être étudiées et analysées exactement au point de vue de leur composition. Il y a lieu de se demander comment on détermine alors leurs poids de combinaison.

La définition des poids de combinaison indiquée page 167 nous en fournit le moyen. Ces poids s'appliquent non seulement aux combinaisons des éléments avec l'oxygène, mais aussi à toutes les combinaisons des éléments entre eux. Supposons qu'on ait établi qu'un élément B se combine avec l'oxygène de telle manière que, pour 16 grammes d'oxygène, il y a b grammes de cet élément; si l'on détermine pour un troisième élément C la quantité c qui peut se combiner avec b grammes de B, le nombre c est le poids de combinaison de l'élément C.

D'une façon générale, le poids d'un élément qui peut se combiner avec le poids de combinaison, rapporté à l'oxygène = 16, d'un second élément, est le poids de combinaison du premier élément.

On peut évidemment, étant donné cette loi, calculer le poids de combinaison d'un seul et même élément de beaucoup de façons diverses et par l'intermédiaire d'éléments très variés. C'est en effet ce qui a eu lieu, et les poids de combinaison ainsi déterminés de plusieurs façons se sont toujours trouvés égaux, les écarts ne dépassant pas les limites d'erreur des expériences. Ces recherches constituent une confirmation extrêmement importante de la loi des poids de combinaison.

Le Tableau qui suit indique les poids de combinaison des éléments, dans la mesure où on les connaît avec quelque précision. Le dernier chiffre indiqué peut être considéré comme correct à $\frac{1}{2}$ près.

Tableau des poids de combinaison des éléments.

1. Aluminium.... A = 27,1	14. Carbone..... C = 12
2. Antimoine.... Sb = 120,2	15. Cérium..... Ce = 140
3. Argent..... Ag = 107,93	16. Chlore..... Cl = 35,45
4. Argon..... A = 39,9	17. Chrome..... Cr = 52,1
5. Arsenic..... As = 75	18. Cobalt..... Co = 59
6. Azote..... N = 14,04	19. Cuivre..... Cu = 63,6
7. Baryum..... Ba = 137,4	20. Erbium..... Er = 166
8. Bismuth..... Bi = 208,5	21. Étain..... Sn = 119,0
9. Bore..... B = 11	22. Fer..... Fe = 55,6
10. Brome..... Br = 79,96	23. Fluor..... F = 19
11. Cadmium..... Cd = 112,4	24. Gadolinium... Gd = 156
12. Césium..... Cs = 133	25. Gallium..... Ga = 70
13. Calcium..... Ca = 40,1	26. Germanium... Ge = 72,5

Tableau des poids de combinaison des éléments (suite).

27. Glucinium.....	Be = 9,1	53. Rhodium.....	Rh = 103,0
28. Hélium.....	He = 4	54. Rubidium.....	Rb = 85,4
29. Hydrogène....	H = 1,008	55. Ruthénium....	Ru = 101,7
30. Indium.....	In = 114	56. Samarium.....	Sa = 150
31. Iode.....	I = 126,85	57. Scandium.....	Sc = 44,1
32. Iridium.....	Ir = 193,0	58. Sélénium.....	Se = 79,1
33. Krypton.....	Kr = 81,8	59. Silicium.....	Si = 28,4
34. Lanthane.....	La = 138,9	60. Sodium.....	Na = 23,05
35. Lithium.....	Li = 7,03	61. Soufre.....	S = 32,06
36. Magnésium....	Mg = 24,36	62. Strontium.....	Sr = 87,6
37. Manganèse....	Mn = 55,0	63. Tantale.....	Ta = 183
38. Mercure.....	Hg = 200,0	64. Tellure.....	Te = 127
39. Molybdène....	Mo = 96,0	65. Terbium.....	Tb = 160
40. Néodyme.....	Nd = 143,6	66. Thallium.....	Tl = 204,1
41. Néon.....	Ne = 20	67. Thorium.....	Th = 232,5
42. Nickel.....	Ni = 58,7	68. Thulium.....	Tu = 171
43. Niobium.....	Nb = 94	69. Titane.....	Ti = 48,1
44. Or.....	Au = 197,2	70. Tungstène....	W = 184,0
45. Osmium.....	Os = 191	71. Uranium.....	U = 238,5
46. Oxygène.....	O = 16	72. Vanadium.....	Vd = 51,2
47. Palladium.....	Pd = 106,5	73. Xénon.....	X = 128
48. Phosphore....	P = 31,0	74. Ytterbium.....	Yb = 173,0
49. Platine.....	Pt = 194,8	75. Yttrium.....	Y = 89,0
50. Plomb.....	Pb = 206,9	76. Zinc.....	Zn = 65,4
51. Potassium....	K = 39,15	77. Zirkonium....	Zr = 90,6
52. Praséodyme... Pr = 140,5			

Un regard sur ce Tableau permet de reconnaître que les poids de combinaison diffèrent considérablement les uns des autres; ils vont en chiffres ronds de 1 à 240. Dans cet intervalle ils se répartissent d'une manière assez uniforme.

On voit aussi sur ce Tableau que le poids de combinaison de l'hydrogène est très voisin de l'unité, sans être exactement égal à 1. Ce fait s'explique par une raison historique. A l'origine on avait déterminé les poids de combinaison en faisant l'hydrogène égal à 1. Mais, comme les éléments qui peuvent entrer en combinaison avec l'hydrogène sont en très petit nombre, on dut employer, pour déterminer les poids de combinaison, le procédé indirect que nous avons décrit. On détermina donc le poids de combinaison de l'oxygène par rapport à l'hydrogène pris égal à 1, et c'est au nombre ainsi déterminé pour l'oxygène, nombre qui se trouve égal à 16, qu'on rapporta les autres éléments en utilisant leurs com-

posés oxygénés. Quant aux éléments dont on ne pouvait étudier les composés oxygénés, on fit les mesures par l'intermédiaire d'autres éléments dont les poids de combinaison avaient été déterminés par rapport à l'oxygène et non à l'hydrogène. L'oxygène était donc la base véritable de toutes les mesures, et l'hydrogène n'était qu'une unité formelle et non réelle, adoptée parce que le poids de combinaison de l'hydrogène est le plus petit de tous.

Or, on a découvert dans la suite que le rapport de 1 à 16,00, adopté pour l'hydrogène et l'oxygène, avait été déterminé d'une manière assez inexacte, et que le rapport vrai est

$$1,000 : 15,88$$

ou

$$1,008 : 16,00.$$

Il fallait choisir entre ces deux formes du rapport exact, et l'on a décidé de conserver la seconde. La raison essentielle de ce choix est que le nombre 16, adopté pour l'oxygène, avait en fait servi de base à toutes les déterminations et à tous les calculs relatifs aux poids de combinaison. Si l'on abandonnait 16 pour 15,88, il fallait changer tous les nombres établis par rapport à 16. Si, au contraire, on conservait pour l'oxygène le nombre 16, et si l'on prenait pour l'hydrogène le nombre 1,008 à la place de 1, il n'y avait pas lieu de modifier tous les autres nombres, la valeur du poids de combinaison de l'hydrogène était seule affectée par le changement. On a donc adopté pour l'avenir le nombre 16 comme poids de combinaison de l'oxygène et comme base pour la fixation des poids de combinaison des autres éléments.

Précision de la loi des poids de combinaison. — Comme la loi des gaz n'est qu'une loi limite (p. 24) et que nous avons fondé sur elle la loi des poids de combinaison, nous avons à nous demander quel est le degré de précision de cette dernière loi, et s'il faut la considérer elle aussi comme une loi limite.

L'expérience a montré que *la loi des poids de combinaison est aussi exacte que la loi de la conservation du poids*; c'est-à-dire que, jusqu'à présent, on n'a pas trouvé de limite à sa précision.

Cela s'accorde avec le fait que la loi des poids de combinaison s'applique universellement, qu'il s'agisse de gaz ou de substances à un autre état physique. Nous l'avons *déduite* de la loi des volumes des gaz dans l'intérêt de la clarté intuitive, mais elle a été *établie* en fait par la voie de l'analyse chimique quantitative, des déterminations de poids.

Symboles et formules chimiques. — Comme toutes les matières composées sont des combinaisons des éléments, on peut définir brièvement leur composition en indiquant les éléments dont elles procèdent. La désignation des éléments prend une forme très simple si l'on emploie pour chaque élément, non pas son nom, mais un signe abrégé facile à comprendre.

L'usage des procédés de ce genre est presque aussi ancien que les premiers écrits chimiques, car déjà, dans les plus anciennes productions des alchimistes, les plus importantes des substances en question sont représentées par des signes caractéristiques. L'emploi d'une langue symbolique persiste pendant tout le développement de la chimie. Mais les essais en ce sens, d'abord très variés, n'ont pris une forme durable qu'après que la loi des poids de combinaison eut été découverte, et que Berzélius eut institué, pour la fixation des symboles, un système extrêmement simple et commode.

Auparavant tous les symboles avaient été choisis d'une façon plus ou moins arbitraire et n'offraient aucune prise à la mémoire. Berzélius déduisit les symboles des noms des éléments, en prenant pour symbole de chaque élément sa lettre initiale. Pour éviter la diversité des signes d'une nation à l'autre, il prit, pour les abrégés, les noms latins ou grecs des éléments. Dans le cas fréquent où les noms de plusieurs éléments commencent par la même lettre, on ajoute à la lettre initiale une seconde lettre caractéristique.

C'est de cette façon qu'ont été établis les symboles indiqués dans le Tableau des pages 170 et 171.

Les premiers symboles chimiques avaient seulement un sens qualitatif; la loi des poids de combinaison permet de leur donner en outre un sens quantitatif. Ce sens consiste en ce que le symbole de chaque élément représente *un poids de combinaison* de cet élément. La lettre O, symbole de l'oxygène, représente non pas simplement l'oxygène, mais 16 parties d'oxygène.

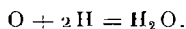
Comme les combinaisons des éléments entre eux ont lieu suivant les poids de combinaison ou des multiples entiers de ces poids, il suffit, pour indiquer la composition qualitative et quantitative d'une combinaison, d'écrire les symboles des éléments qui y entrent et les facteurs par lesquels il faut multiplier leurs poids de combinaison respectifs. Pour plus de commodité, on a adopté l'usage d'écrire les facteurs près de chaque élément comme des exposants ou comme des indices. Le fait que l'eau est composée de deux poids de combinaison d'hydrogène et d'un poids de combinaison d'oxygène se représente par la formule H^2O ou H_2O ; on sous-entend, suivant

l'usage, le facteur 1. Cette formule exprime que l'eau comprend, en poids, $2 \times 1,008$ parties d'hydrogène et $1 \times 16,000$ parties d'oxygène, qu'elle contient ces éléments et n'en contient pas d'autre.

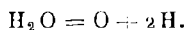
Pour les matières dont on peut déterminer la densité à l'état gazeux et le poids molaire, il est d'usage d'écrire la formule de telle manière qu'elle représente un poids molaire de la substance considérée. Comme, suivant nos principes, les poids de combinaison des éléments sont choisis de telle manière qu'un poids molaire contienne toujours un nombre entier de poids de combinaison, il est toujours possible d'établir des formules correspondant au poids molaire, sans recourir à des fractions des poids de combinaison. Ces formules donnent aussi la densité de vapeur des matières considérées, puisque le poids molaire est proportionnel à cette densité.

Équations chimiques. — Étant données la loi de la conservation du poids et la loi de conservation des éléments (p. 72), on peut représenter les phénomènes chimiques par des équations dans lesquelles les matières sont désignées par leurs symboles. Ces deux lois indiquent : *premièrement* que, dans les deux membres de l'équation, les poids doivent être égaux, et, *deuxièmement*, que de chaque côté doivent se trouver les mêmes éléments, avec le même nombre de poids de combinaison. Au contraire, la façon dont les éléments sont unis entre eux peut varier d'un membre à l'autre.

Ainsi, la formation de l'eau par combinaison du gaz oxygène et du gaz hydrogène est représentée par l'équation suivante :



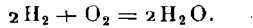
Il est d'usage d'écrire les équations en plaçant à gauche du signe = les matières qui servent de point de départ et à droite les produits de la réaction. Le fait qu'à une température très élevée l'eau se décompose en ses éléments serait représenté par l'équation



Comme on le voit, quand plusieurs poids de combinaison des substances considérées prennent part à la réaction, on écrit les facteurs correspondants *avant* la formule, tandis que les facteurs des éléments dont il existe plusieurs poids de combinaison *dans un même composé* (c'est le cas de l'hydrogène dans l'eau) s'écrivent en indices (p. 173).

Si, comme il arrive fréquemment, on veut que les formules indiquent en même temps les poids molaires des matières considérées,

il faut le plus souvent écrire l'équation d'une manière un peu plus différente. Les poids molaires de l'hydrogène et de l'oxygène contiennent deux poids de combinaison de ces éléments; il faut donc écrire



Une équation de ce genre, étant donnée la signification du poids molaire, permet en même temps de connaître les rapports de volume des gaz qui réagissent. Celle que nous venons d'écrire indique immédiatement qu'un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène donnent deux volumes de vapeur d'eau.

Actuellement, on ne distingue par aucune marque spéciale les formules qui représentent des poids molaires de celles qui n'indiquent que des poids de combinaison. C'est là une véritable imperfection. Dans le présent ouvrage, d'une façon générale, on donnera dans les équations les poids molaires, s'ils sont connus.

L'hypothèse atomique. — Pour représenter les lois simples et générales que suivent au point de vue du poids et du volume les combinaisons chimiques, il existe une conception hypothétique, mise en usage dès l'époque de leur première découverte, et qui, en donnant une image très commode des relations constatées, rend de grands services à l'enseignement et aux recherches scientifiques. En raison de son importance, cette hypothèse est devenue la base de la langue et des idées chimiques; les résultats des recherches chimiques ont été exposés presque exclusivement dans le langage ainsi constitué, et, pour cette raison seule, il serait déjà nécessaire de la connaître.

D'une manière générale, une hypothèse est *un moyen de représenter les choses*. Parmi les phénomènes extérieurs, il en est qu'une expérience continuelle nous rend si familiers que nous en connaissons tous les aspects avec une grande sûreté.

Quand nous trouvons une classe nouvelle de phénomènes qui ne nous sont pas familiers, nous cherchons involontairement des faits comparables parmi ceux que nous connaissons bien. Si nous réussissons à établir une analogie, cela présente pour nous deux avantages. D'abord, cette analogie aide singulièrement la mémoire à conserver ces faits nouveaux. En second lieu, elle fournit un moyen de former des notions vraisemblables sur ce que deviennent ces phénomènes dans des conditions où on ne les a pas encore étudiés.

Un groupe de faits bien connus, analogues aux faits mal connus, constitue le fondement de l'hypothèse. Comme de tous les phénomènes, les phénomènes mécaniques nous sont les plus familiers, la

plupart des hypothèses sont des représentations mécaniques de phénomènes non mécaniques.

L'hypothèse dont il s'agit ici présente ce caractère. On « explique » les rapports de poids dans les phénomènes chimiques par une certaine supposition sur la constitution mécanique des matières.

Cette supposition consiste à considérer toutes les substances comme composées de très petites particules ou *atomes*. Les atomes de tout élément sont semblables entre eux, simples, et différents des atomes des autres éléments. Les atomes d'un composé chimique sont semblables entre eux, et composés des atomes des éléments dont le concours donne naissance à ce composé.

De ces suppositions résultent immédiatement les lois des combinaisons chimiques. La similitude parfaite des atomes ou des groupes d'atomes qui constituent une substance déterminée fournit une image pour la loi de la fixité des propriétés de chaque substance. La diversité essentielle des atomes des divers éléments figure l'impossibilité de transformer les éléments les uns dans les autres; et l'hypothèse que dans les combinaisons les atomes des éléments subsistent et changent seulement de mode de groupement, figure le rapport constant entre les divers dérivés d'un même élément.

Les lois quantitatives des combinaisons trouvent leur image dans les mêmes hypothèses. Comme tous les atomes d'un élément déterminé sont semblables, il y a lieu d'admettre qu'ils sont égaux en poids. Quand donc deux ou plusieurs atomes distincts s'unissent d'une manière déterminée pour former une combinaison, le nombre et la nature des atomes élémentaires déterminent les rapports de poids suivant lesquels la combinaison a lieu. Enfin, comme toutes les combinaisons sont considérées comme des assemblages d'atomes élémentaires, leurs poids de combinaison doivent être représentés par la somme des produits de chaque espèce d'atome par le nombre des atomes de cette espèce dans la combinaison. Le poids de combinaison d'un élément devient, dans ce mode de représentation, le poids d'un atome, et l'expression *poids atomique* est universellement employée dans le sens de poids de combinaison.

A tous ces points de vue, l'hypothèse atomique a été un instrument très utile pour la théorie et la recherche, en ce qu'elle a beaucoup facilité l'intelligence et l'emploi des lois générales. Mais il ne faut pas se laisser entraîner par l'accord existant entre l'image et la réalité à confondre l'une avec l'autre. Dans le domaine jusqu'à présent étudié, les phénomènes chimiques se passent comme si les matières étaient composées d'atomes de la façon que nous avons

exposée. Mais il résulte de là tout au plus, quant à l'existence de ces atomes, une *possibilité* et nullement une *certitude*. Car il est impossible de démontrer qu'une hypothèse tout autre ne permettrait pas de déduire aussi parfaitement les lois des combinaisons chimiques.

Ce ne sera donc pas renoncer à l'usage de l'hypothèse atomique que de se rappeler toujours que cette hypothèse représente les relations expérimentales par une image commode et facile à manier, mais qu'il n'est pas légitime de la substituer aux faits eux-mêmes. Il faut toujours s'attendre à ce que la réalité se comporte tôt ou tard autrement que son image ne le fait prévoir.

En particulier, quand des considérations quelconques, bien fondées, conduisent à des résultats contradictoires avec l'hypothèse atomique, on n'a pas le droit de les regarder pour cela comme fausses. La faute peut très bien être du côté de l'hypothèse atomique elle-même.

C'est Dalton qui, en 1805, a institué l'hypothèse atomique telle que nous venons de l'exposer; la vérification de sa conséquence la plus importante, la loi des poids de combinaison, a été exécutée par Berzélius (p. 167). Le parfait accord de cette loi avec l'expérience a donné à l'hypothèse beaucoup d'autorité, et lui a assuré un emploi universel, au point que même aujourd'hui elle règne en Chimie d'une façon presque exclusive.

Dans le présent ouvrage, on ne s'écartera sur aucun point essentiel de cet usage général. Cependant il serait assurément conforme à l'intérêt de la science d'observer à cet égard plus de réserve, et c'est pourquoi on a tenu ici à être aussi sobre que le permet la langue chimique actuelle dans l'emploi des expressions qui dérivent de l'hypothèse atomique.

L'hypothèse moléculaire. — De même que les lois pondérales, les lois relatives aux volumes dans les réactions entre gaz ont donné lieu à des hypothèses mécaniques, qui ont joué dans le développement de la chimie un rôle analogue à celui de l'hypothèse atomique, quoique moins important.

Comme les gaz se combinent à volumes égaux, ou multiples les uns des autres, l'hypothèse la plus naturelle consiste à admettre que des volumes égaux des divers gaz contiennent le même nombre d'atomes. Effectivement on a commencé par faire cette hypothèse.

Mais elle ne s'accorde pas avec ce fait que deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène donnent deux volumes de vapeur d'eau. En effet, soit N le nombre des atomes dans l'unité de volume; si l'on

admet, ce qui est logique, que la loi générale s'applique à la vapeur d'eau, N atomes d'oxygène et $2N$ atomes d'hydrogène devraient donner $2N$ atomes d'eau, et ainsi chaque atome d'eau contiendrait la moitié d'un atome d'oxygène.

Cette difficulté n'est pas la seule de ce genre; il s'en présente d'analogues dans presque tous les cas de combinaison entre des gaz.

Pour éviter la contradiction, on a été obligé de distinguer entre les atomes et les plus petites particules des gaz. En supposant que ces parties ultimes, que l'on appelle *molécules*, sont composées de plusieurs atomes, on peut représenter d'une façon satisfaisante les rapports de volume des gaz.

De l'examen de tous les cas connus il résulte qu'on peut s'arrêter à une hypothèse très simple. En admettant que dans les gaz élémentaires, par exemple l'oxygène et l'hydrogène, les molécules sont composées de deux atomes, on peut déjà éviter la contradiction signalée. Pour d'autres éléments, d'autres hypothèses sont à certains égards nécessaires; elles seront exposées en temps utile.

D'après cette hypothèse, des volumes égaux de différents gaz ne contiennent pas le même nombre d'atomes, mais le même nombre de molécules. Supposons les molécules d'oxygène et d'hydrogène composées, comme nous l'avons dit, de deux atomes chacune, et soit N le nombre des molécules (et non des atomes) dans l'unité de volume, on a le compte suivant :

Un volume d'oxygène contient N molécules, par conséquent, $2N$ atomes. Il forme avec deux volumes d'hydrogène (soit $4N$ atomes) deux volumes de vapeur d'eau, qui doivent contenir $2N$ molécules d'eau. Si l'on admet que chaque molécule d'eau contient un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène, les atomes énumérés forment exactement $2N$ molécules de vapeur d'eau, et les faits sont bien représentés par l'hypothèse.

L'hypothèse des molécules est par rapport à la notion du poids molaire, que nous avons introduite antérieurement en la fondant sur la loi de Gay-Lussac (p. 105 et 169), ce qu'est l'hypothèse atomique par rapport à la notion du poids de combinaison. Au point de vue de l'hypothèse moléculaire, le poids molaire devient le poids relatif d'une molécule ou *poids moléculaire*. Car si l'on admet que des volumes égaux des différents gaz contiennent tous le même nombre de molécules, les poids des diverses molécules doivent être entre eux comme les poids de volumes égaux des différents gaz, c'est-à-dire comme les densités ou les poids molaires.

La règle suivant laquelle les poids normaux ne doivent contenir que des nombres entiers de poids de combinaison prend cette forme intuitive, qu'il n'y a pas de fractions d'atomes dans les molécules.

On se sert universellement de l'expression *poids moléculaire* pour désigner le poids molaire que nous avons précédemment défini. On peut se servir de ce terme indépendamment de l'hypothèse dont il dérive, pourvu qu'on se rappelle qu'il exprime une relation de fait, la densité du gaz considéré.

L'hypothèse que nous venons d'expliquer a été formulée par Avogadro et Ampère presque simultanément, en 1811 et 1812. On appelle quelquefois *loi d'Avogadro* l'hypothèse suivant laquelle des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules. Cela pourrait induire en erreur, car une hypothèse n'est jamais une loi. On peut appeler cette hypothèse le *postulat* d'Avogadro. La loi qui est à la base de ces considérations est celle que Gay-Lussac a découverte, la loi des rapports entiers des volumes dans les réactions chimiques entre gaz.

Action du sodium sur l'eau. — La réaction entre le sodium et l'eau produit différents effets, parmi lesquels nous n'avons étudié jusqu'à présent que le dégagement de l'hydrogène provenant de l'eau (p. 99). Il nous faut passer à l'étude des autres produits de cette réaction.

Tout d'abord l'eau qui a servi à la réaction conserve son aspect extérieur; la substance qu'a formée le sodium doit donc être soluble dans l'eau et donner une solution incolore. La présence d'une substance nouvelle se traduit par la saveur de l'eau, qui a un goût de savon désagréable, et par des réactions que l'eau pure ne présente pas. Une des plus frappantes de ces réactions est le changement de couleur de certaines matières. Un papier coloré en violet par le tournesol (matière colorante qu'on tire des lichens) devient instantanément bleu si on l'asperge du liquide obtenu. Un papier incolore, mais contenant de la matière colorante artificielle appelée *phénolphthaléine* (cette sorte de papier est employée par les électriciens, sous le nom de *papier indicateur de pôles*, pour déterminer la direction du courant électrique dans un conducteur), se colore en rouge pourpre, et un papier coloré en jaune par le *curcuma*, couleur végétale, devient rouge brun.

Ce qui se passe lors de ces changements de couleur ne pourra être expliqué que dans la suite de cet ouvrage; pour le moment, ils nous servent à caractériser la matière obtenue.

Pour obtenir cette matière à l'état de pureté, il faut la débarrasser de l'eau dans laquelle elle est dissoute. On y parvient en chauffant la solution jusqu'à l'ébullition; alors l'eau passe à l'état de vapeur et s'échappe, tandis que la matière dissoute, qui n'est pas volatile, reste dans le récipient.

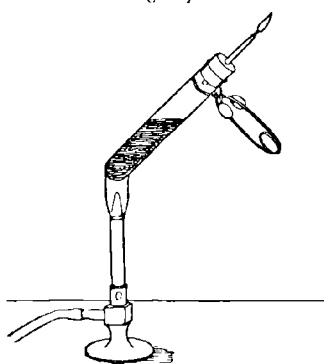
Ce procédé, employé d'une manière générale pour préparer les matières en solution quand elles ne sont pas volatiles ou le sont peu, s'appelle *procédé par évaporation*. Les appareils dont on se sert varient suivant l'importance de l'opération, mais ils ont tous ce caractère d'avoir une forme qui rend aussi grande que possible la surface libre du liquide à vaporiser. En effet, la vitesse de vaporisation, c'est-à-dire la quantité vaporisée dans l'unité de temps, croît, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnellement à la surface de vaporisation.

Soude. — En évaporant la solution produite par l'action du sodium sur l'eau, on obtient une matière blanche, solide à la température ordinaire, mais qui fond facilement et qui se redissout au contact d'une petite quantité d'eau. C'est la même matière qui nous a servi, dans l'expérience décrite page 44, à retenir les vapeurs et les gaz résultant de la combustion. Si, en effet, on dissout dans l'eau un peu de cette matière, le liquide donne avec les colorants les mêmes réactions que la solution obtenue par l'action du sodium sur l'eau.

Cette matière, outre le sodium, doit contenir de l'oxygène, puisqu'elle a été produite par la combinaison du sodium et de l'eau avec dégagement d'hydrogène; elle doit contenir l'oxygène auparavant combiné avec l'hydrogène qui s'est dégagé. Mais il n'est pas nécessaire qu'elle soit composée *uniquement* de sodium et d'oxygène; elle peut aussi contenir de l'hydrogène provenant de l'eau.

Effectivement elle contient encore de l'hydrogène, comme le démontre l'expérience suivante : on mélange un peu de cette matière avec du fer finement pulvérisé et l'on chauffe ce mélange dans un petit tube en verre résistant (*fig. 57*), fermé par un bouchon que traverse un autre petit tube effilé. Bientôt il se dégage à l'extrémité de ce tube un gaz inflammable qui est de l'hydrogène, car un verre froid, placé au-dessus de la flamme, se

Fig. 57.



recouvre de gouttelettes d'eau (¹). Comme le fer, étant un *élément*, ne contient pas d'hydrogène, l'hydrogène qui se dégage provient de la substance que nous étudions.

L'analyse exacte de cette substance montre qu'elle est composée de sodium, d'hydrogène et d'oxygène dans les rapports de poids suivant : 23,05 de sodium pour 1,01 d'hydrogène et 16,00 d'oxygène. Elle contient donc le même nombre de poids de combinaison d'hydrogène que d'oxygène. Le poids de combinaison du sodium a été d'autre part trouvé égal à 23,05; le symbole du sodium étant Na, la formule qui répond à cette combinaison est NaOH. Dans la langue chimique on l'appelle *hydrate de sodium* ou, plus brièvement, *soude*.

Le terme d'hydrate (en allemand *hydroxyd*) a pour but d'indiquer que, outre l'hydrogène, la combinaison renferme encore de l'oxygène.

Il existe beaucoup de composés constitués de la même manière que l'hydrate de soude, c'est-à-dire renfermant, à côté d'un métal, de l'oxygène et de l'hydrogène en nombres égaux de poids de combinaison. Presque tous les métaux peuvent former des composés de ce genre. Ils ont des propriétés communes qui tiennent à ce qu'ils renferment tous ces deux éléments; pour la commodité, on a donné un nom spécial à cette catégorie de substances, et aussi une désignation propre au groupe OH. On appelle ces composés des *bases* et le groupe OH *hydroxyle*. Les bases sont donc des combinaisons de métaux et d'hydroxyle.

Dans ces combinaisons, ce n'est pas toujours un groupe hydroxyle qui correspond à un poids de combinaison du métal. On a souvent été amené à fixer les poids de combinaison de telle manière que, à un poids de combinaison du métal, s'unissent deux, trois ou même quatre groupes hydroxyles. Les hydrates ou bases ont alors pour formules



dans lesquelles M représente un métal. On appelle ces métaux et les hydrates qui en proviennent *bivalents*, *trivalents*, *quadrivalents*.

Toutes les bases, dans la mesure où elles sont solubles dans l'eau, se comportent comme la soude à l'égard des réactifs colorés. Ces réactions ne sont donc pas dues aux différents métaux dont les bases proviennent, mais à l'hydroxyle qui leur est commun.

(¹) La flamme de l'hydrogène est généralement teintée de jaune, pour les raisons indiquées page 100.

Matières déliquescentes. — Quand on fait évaporer des solutions de soude, on constate que les derniers restes de l'eau disparaissent difficilement; cela tient à ce que la tension de vapeur des solutions pauvres en eau est beaucoup plus faible que celle de l'eau pure.

Inversement, la soude débarrassée de son eau a la propriété de devenir humide au contact de l'air. La vapeur d'eau contenue dans l'air se condense sur la soude (p. 147), qui finit par avoir absorbé assez d'eau pour se transformer en une solution. On dit pour cette raison que la soude est une matière déliquescente.

La déliquescence n'est pas caractéristique de la soude; beaucoup de substances très solubles présentent la même propriété. La condition de la déliquescence est que la matière considérée forme une solution dont la tension de vapeur soit plus petite que la tension moyenne de la vapeur d'eau dans l'air. Alors la matière enlève de l'eau à l'air humide jusqu'à ce que la tension dans l'air et celle de la solution produite soient égales. Si l'air se renouvelle, par exemple, si les substances se trouvent dans des récipients ouverts, le phénomène ne s'arrête que quand il s'est formé une solution dont la tension de vapeur est égale à celle de l'air.

Comme la tension moyenne de la vapeur d'eau dans l'air est comprise entre $\frac{60}{100}$ et $\frac{70}{100}$ de la tension maxima, sont déliquescentes toutes les substances qui peuvent former des solutions dont la tension de vapeur soit inférieure à 0,6 de celle de l'air à la même température.



CHAPITRE VIII.

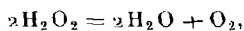
PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

Peroxyde d'hydrogène. — Des réactions dont nous ne pourrions expliquer le détail que plus tard permettent d'obtenir une seconde combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, qui diffère de l'eau par sa composition et ses propriétés essentielles.

On l'appelle *eau oxygénée*, ou encore *peroxyde d'hydrogène*; ce nom exprime qu'elle contient plus d'oxygène que l'eau, laquelle pourrait être appelée *oxyde d'hydrogène*.

La composition de l'eau oxygénée est représentée par la formule H_2O_2 . Cette formule signifie que pour une même quantité d'hydrogène il y a deux fois plus d'oxygène dans cette combinaison que dans l'eau. Numériquement, elle signifie que l'eau oxygénée contient, en poids, $2 \times 1,008$ d'hydrogène pour $2 \times 16,00$ d'oxygène; son poids molaire est donc 34,016. En divisant par ce nombre les poids d'oxygène et d'hydrogène qui entrent dans le poids molaire, et en multipliant les résultats par 100, on obtient la composition centésimale de l'eau oxygénée, qui est 94,1 pour 100 d'oxygène et 5,9 pour 100 d'hydrogène.

L'eau oxygénée est un liquide épais, de densité égale à 1,5, et qui paraît incolore. Il est très difficile de l'obtenir absolument pure, et celle qu'on obtient se décompose facilement d'elle-même, de sorte qu'elle n'existe jamais que d'une façon très passagère. Cette décomposition a lieu suivant la formule



c'est-à-dire que l'eau oxygénée se décompose en eau et en gaz oxygène.

En raison de ce phénomène, on prépare et l'on emploie généralement l'eau oxygénée en solution diluée, forme sous laquelle elle

est beaucoup plus stable. Comme elle se dissout dans l'eau en aussi grande quantité que l'on veut, on peut préparer des solutions de n'importe quelle richesse. On indique la teneur par le nombre de volumes d'oxygène que peut dégager un volume de la solution quand l'eau oxygénée se décompose. Comme $2 \times 34^{\text{e}}$ d'eau oxygénée dégagent 32^{e} d'oxygène, quantité qui, dans les conditions normales, occupe un volume de 24^{l} , 1^{e} d'eau oxygénée dégage 353^{cm^3} d'oxygène. Une solution au centième, c'est-à-dire qui contient 1^{e} d'eau oxygénée par 100^{cm^3} , dégage donc un volume d'oxygène 3,53 fois égal au sien, et la solution à 10^{vol} d'oxygène, qu'on emploie généralement, contient, par conséquent, à peu près 3^{e} pour 100 d'eau oxygénée.

Cette solution a le même aspect que l'eau, mais elle possède une saveur astringente particulière. Elle n'a pas d'odeur déterminée. Elle dégage lentement de l'oxygène, et c'est pourquoi il ne faut pas la conserver dans des récipients entièrement fermés qui pourraient aisément faire explosion. Elle se décompose beaucoup moins au froid qu'à la chaleur, et de plus, la présence d'autres matières exerce une grande influence sur la décomposition. C'est en solutions acidulées par n'importe quel acide, ou renfermant un peu d'alcool, que l'eau oxygénée se conserve le mieux.

Le peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant. — La facilité avec laquelle le peroxyde d'hydrogène se scinde en eau et oxygène se manifeste également en présence des matières aptes à se combiner chimiquement avec l'oxygène. L'eau oxygénée est donc un *oxydant*. Comme l'eau oxygénée dégage spontanément du gaz oxygène, et que le phénomène inverse ne se produit pas en quantité mesurable, l'eau oxygénée doit être un oxydant plus énergique que le gaz oxygène; en d'autres termes, l'eau oxygénée peut céder de l'oxygène à des substances qui ne sont pas aptes à entrer en combinaison avec le gaz oxygène lui-même. Cette conclusion repose sur les raisons suivantes :

D'une manière générale, il est possible de remplacer théoriquement l'action de n'importe quel oxydant par celle du gaz oxygène amené à une pression convenable. Aux oxydants les plus énergiques correspondent les plus fortes pressions de l'oxygène, et inversement. Si l'on suppose déterminée la pression correspondant à chaque oxydant (ce qui est généralement réalisable par des moyens directs), on peut ranger les oxydants en série suivant les valeurs décroissantes de la pression; et au moyen de tout oxydant de pouvoir élevé il

est possible d'obtenir n'importe quel oxydant inférieur, composé des mêmes éléments; mais l'inverse est impossible, de même que la pression de l'oxygène peut diminuer spontanément, mais non augmenter spontanément. Comme on peut préparer de l'oxygène au moyen de l'eau oxygénée, mais non faire l'inverse, l'eau oxygénée doit être l'oxydant le plus énergique des deux (1).

Poids molaire du peroxyde d'hydrogène. — Nous avons donné pour formule au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , quoiqu'on pût l'écrire plus simplement HO. Par suite de la grande facilité avec laquelle l'eau oxygénée pure se décompose, on n'a pu jusqu'à présent en mesurer la densité de vapeur. Sur quelles raisons est donc fondé le choix de la formule H_2O_2 ?

C'est qu'on peut déterminer le poids normal d'une matière, non seulement à l'aide de sa densité à l'état gazeux, mais aussi en se fondant sur les propriétés de cette matière à l'état de solution. Nous avons dit, page 141, que toutes les matières dissoutes abaissent le point de congélation de l'eau (et de leur dissolvant quel qu'il soit) proportionnellement à leur concentration; nous avons vu aussi qu'il existe une loi analogue d'après laquelle la même cause produit une diminution de la tension de vapeur, et, par conséquent, une élévation de la température d'ébullition.

On est conduit à se demander quelles quantités il faut prendre des différentes matières pour obtenir le même abaissement du point de congélation du dissolvant. La réponse qu'a donnée l'expérience est, très remarquable : *les quantités de matière qui abaissent également le point de congélation sont dans le même rapport que les poids molaires des matières considérées.*

On peut donc dire également, en appliquant les considérations exposées page 160, que *des quantités de diverses matières qui diminuent également la tension de vapeur du dissolvant sont, elles aussi, dans le même rapport que les poids molaires de ces matières.*

L'élévation du point d'ébullition est proportionnelle à l'abaissement de la tension de vapeur. On peut donc encore énoncer cette loi,

(1) Pour appliquer ces notions, il faut savoir que, quand un oxydant se trouve à l'état de solution, sa place dans la série dépend de la concentration de cette solution; et qu'elle est d'autant plus basse que la solution est plus diluée. Pour les gaz, c'est la pression qui joue ce rôle, comme cela résulte de ce qui vient d'être dit. Quant aux solides et aux liquides purs, leur place dans la série est déterminée, sauf que les variations de température lui font subir un certain déplacement, variable suivant la substance considérée.

que les quantités de diverses matières qui élèvent également le point d'ébullition du dissolvant sont dans le même rapport que les poids molaires de ces matières.

Ces lois ont une importance toute spéciale parce qu'elles permettent de déterminer les poids molaires (poids moléculaires) des matières qu'il est impossible d'étudier à l'état gazeux, soit que leur tension de vapeur n'ait pas encore une valeur appréciable aux températures qu'on peut réaliser, soit qu'elles se décomposent si l'on essaye de les vaporiser. Par des expériences sur des matières dont on avait établi le poids molaire à l'aide des densités de vapeur, on s'est assuré que les lois ci-dessus énoncées sont générales, et qu'ainsi on peut avec sécurité les appliquer à des cas où ce contrôle n'est pas possible.

Au point de vue théorique également, ces lois ont été vérifiées, et l'on a déterminé les conditions générales sous lesquelles elles sont applicables. Nous n'entrerons pas ici dans l'étude de ces questions; la connaissance des lois expérimentales suffit pour le moment.

Pour appliquer à la détermination du poids molaire d'une matière nouvelle un de ces procédés, par exemple l'abaissement du point de congélation, on procède de la manière suivante : on commence par mesurer l'abaissement qu'on obtient en dissolvant une matière dont on connaît le poids molaire. On détermine ensuite quelle quantité de la matière nouvelle produit le même abaissement; les deux poids mesurés sont dans le rapport des poids molaires des deux substances, et le poids molaire inconnu s'obtient par une simple règle de trois.

Il a été établi que quand on dissout dans 1^l , autrement dit 1000^g d'eau, 1^{mol} d'une matière quelconque (en appelant *molécule-gramme* ou en abrégé *mol*, comme nous le ferons toujours dans la suite, le poids molaire *exprimé en grammes*), la solution ainsi formée se congèle à $-1^{\circ},850$. Dissolvons g grammes de la matière nouvelle dans G grammes d'eau, et observons l'abaissement e que subit le point de congélation de la solution. Nous pouvons faire le calcul suivant. La quantité de la matière étudiée qui, dissoute dans 1000^g d'eau, produirait l'abaissement e , est égale à $1000 \frac{g}{G}$. D'après la loi de la proportionnalité entre la concentration et l'abaissement du point de congélation, l'abaissement sera égal à $1^{\circ},850$ quand on aura modifié le poids dissous dans le rapport $\frac{e}{1,850}$. La quantité ainsi obtenue est égal à 1^{mol} de la matière étudiée, puisque l'abaissement $1,850$ est produit par 1^{mol} dissoute dans 1^l d'eau. En désignant par M le poids de 1^{mol} (c'est-

à-dire le poids molaire exprimé en grammes), on a donc l'équation suivante

$$M : \frac{1000g}{G} = 1850 : e$$

ou

$$M = 1850 \frac{g}{eG}.$$

En introduisant, dans cette équation, les valeurs numériques de g , poids de la matière employée; de G , poids de l'eau, et de e , abaissement observé du point de congélation, on peut calculer le poids molaire M de la matière dissoute.

Pour se servir de l'élévation du point d'ébullition par les matières dissoutes, on applique une équation tout à fait analogue. Le raisonnement est presque textuellement le même, et il est, par conséquent, inutile de le répéter; la constante de l'équation a pour valeur 520. En d'autres termes, quand une substance dissoute élève le point d'ébullition d'une quantité s au-dessus du point d'ébullition de l'eau pure, on obtient le poids normal de cette substance par la formule

$$M = 520 \frac{g}{sG}.$$

Les lois que nous venons d'expliquer ne s'appliquent sous cette forme simple qu'aux solutions diluées. Mais pour qu'elles soient valables il n'est pas nécessaire qu'on emploie l'eau comme dissolvant; elles s'appliquent à n'importe quel dissolvant, pourvu que ce soit une matière pure. A chaque dissolvant correspondent des valeurs spéciales des constantes.

Préparation de l'eau oxygénée pure. — L'eau oxygénée est beaucoup moins volatile que l'eau. Par suite, quand on évapore une solution de cette substance, l'eau se volatilise et il reste une solution plus riche en eau oxygénée. Quoique la facilité avec laquelle l'eau oxygénée se décompose croisse rapidement quand la concentration augmente, on peut obtenir des solutions assez riches en partant de produits très purs et en les évaporant à une température modérée.

Une fois la solution concentrée, on peut finalement, en diminuant la pression, obtenir séparées l'eau et l'eau oxygénée presque pure. Dans ce but, on établit un appareil à distillation (p. 129), en réunissant les diverses parties sous la pression atmosphérique, et après y avoir introduit le liquide à distiller, on aspire l'air qui y est contenu.

Cette distillation, sous une pression inférieure à la normale, a pour avantage de s'effectuer à *basse température*. Comme la tension de vapeur de toute matière croît avec la température, et que l'ébullition a lieu quand la tension de vapeur devient égale à la pression extérieure, elle se produira à une température d'autant plus basse qu'on aura rendu plus petite la pression extérieure.

D'autre part, plus la température est basse, plus petite est, en général, la quantité de matière décomposée, car la vitesse de cette décomposition, comme celle de tous les phénomènes chimiques, augmente avec la température. On emploie donc la distillation sous pression diminuée toutes les fois qu'il s'agit de distiller une substance qui est instable à sa température ordinaire d'ébullition.

En traitant de cette manière une solution riche en eau oxygénée, et en maintenant toujours la température au-dessous de 80°, on obtient d'abord de l'eau qui distille avec un peu d'eau oxygénée, puis de l'eau oxygénée presque pure. On recueille ce second produit dans un récipient particulier, et l'on a ainsi de l'eau oxygénée très pure. Ce procédé, fondé sur l'inégalité des tensions de vapeur, est ce qu'on appelle la *distillation fractionnée*. Il est extrêmement employé en chimie.

État naturel. — Le peroxyde d'hydrogène existe en très petites quantités dans la nature. La pluie et la neige en contiennent des traces. Il se produit aussi de petites quantités d'eau oxygénée dans beaucoup de combustions et d'autres oxydations. Il existe, pour déceler cette eau oxygénée, un certain nombre de réactions très délicates dont nous ne pouvons parler pour le moment, parce qu'elles supposent connues diverses autres substances. Elles seront exposées en temps utile.

Action catalytique. — Comme l'eau oxygénée peut se décomposer spontanément en eau et oxygène, nous nous retrouvons en présence de la question que nous nous étions posée, page 78, à propos de la combustion des matières dans l'oxygène de l'air; pourquoi l'eau oxygénée ne se décompose-t-elle pas? La réponse est la même que pour la combustion; la décomposition a lieu, en effet, mais avec une vitesse qui varie beaucoup suivant les cas. Pour éclaircir la chose par une comparaison, qu'on se figure, à la place de l'eau oxygénée, de l'oxygène comprimé dans un récipient qui n'est pas complètement fermé. Cet oxygène, lui non plus, ne se trouve pas dans un état d'équilibre durable, il s'échappe du récipient; mais, quoiqu'il soit en rapport avec des régions où la pression est plus

faible, cependant sa propre pression tombe à cette valeur plus faible non pas tout d'un coup, mais lentement; d'une manière plus précise, avec une vitesse qui dépend des dimensions de l'ouverture et du frottement qui a lieu suivant cette ouverture. Si l'ouverture est très petite, il peut se passer beaucoup de temps avant que l'échappement d'oxygène devienne seulement appréciable. Toute circonstance qui rendra plus facile le passage par l'ouverture accélérera la diminution de pression; toute circonstance qui le rendra plus difficile prolongera l'état actuel.

Dans le cas de l'eau oxygénée, on connaît effectivement des circonstances très variées qui agissent dans le sens, soit d'un élargissement, soit d'un rétrécissement de l'ouverture, en d'autres termes, qui font varier la vitesse avec laquelle la décomposition spontanée a lieu. Ainsi les substances poreuses et pulvérulentes accélèrent fortement le dégagement d'oxygène. Mais leur action n'est pas purement mécanique, car différentes poudres, de finesse comparable, agissent de façon très différente suivant leur nature chimique. Une substance particulièrement active est le bioxyde de manganèse, qui accélère de la même façon la décomposition du chlorate de potassium à la chaleur (p. 75), phénomène tout à fait analogue. En agitant une solution d'eau oxygénée avec du bioxyde de manganèse, dans un appareil permettant de recueillir et de mesurer l'oxygène dégagé, on mesure vite et facilement la concentration de la solution.

Si l'on examine le bioxyde de manganèse après l'expérience, on trouve qu'il n'a pas changé. Du platine finement divisé exerce une action analogue, et reste également intact. D'autres métaux, comme le cuivre et le cadmium, réduits en fins fragments, n'activent pas sensiblement la décomposition.

Nous avons cité déjà antérieurement (p. 125) les substances qui agissent comme font ici le bioxyde de manganèse et le platine, c'est-à-dire qui modifient la vitesse d'un phénomène chimique sans être elles-mêmes altérées par ce phénomène; on les appelle *catalyseurs*, et leur action, *action catalytique*.

On peut dire d'une manière générale au sujet des actions catalytiques qu'*elles sont incapables de produire des phénomènes qui ne puissent avoir lieu aussi d'eux-mêmes et spontanément, bien qu'avec une vitesse plus petite*. Si le contraire avait lieu, c'est-à-dire si un catalyseur pouvait déterminer un phénomène inverse de celui qui a lieu quand les matières réagissent seules par elles-mêmes, on pourrait faire réagir ces matières alternativement avec et sans catalyseur,

et réaliser ainsi une alternance indéfiniment renouvelée des phénomènes inverses. On pourrait faire servir ces phénomènes à produire du travail, et constituer ainsi un *perpetuum mobile* de seconde espèce (p. 159), ce qui est contraire à l'expérience. Il ne faut donc pas croire qu'on puisse jamais trouver un catalyseur dont l'action amènerait l'oxygène et l'eau à se combiner de manière à donner de l'eau oxygénée (1). Découvrir une substance de ce genre équivaldrait à réfuter expérimentalement la loi de l'impossibilité d'un *perpetuum mobile* de seconde espèce.

Propriétés explosives du peroxyde d'hydrogène. — Le peroxyde d'hydrogène à l'état presque pur est une substance dangereuse, car elle fait facilement explosion en se décomposant. Cela tient à ce que, quand elle se scinde en eau et oxygène, de la chaleur est mise en liberté. Quand la réaction a commencé à un endroit quelconque, l'espace environnant s'échauffe, la décomposition s'accélère, de nouvelles quantités de chaleur se dégagent, et les deux phénomènes se renforcent l'un l'autre jusqu'à ce qu'intervienne la réaction brusque qu'on appelle *explosion*.

Ce cas est exceptionnel, car le plupart des phénomènes chimiques ont lieu de telle manière qu'ils se limitent eux-mêmes (p. 156). Par exemple, quand de l'eau se vaporise, le liquide qui reste se refroidit et la tension de la vapeur diminue. Si l'eau oxygénée se comporte d'une manière opposée, c'est parce que cette substance ne réalise pas, pour les éléments qu'elle contient, un état d'équilibre, mais seulement un état transitoire, observable pendant un certain temps, parce que les éléments se rapprochent de leur état d'équilibre avec une certaine lenteur.

Quand de l'eau oxygénée en solution diluée se décompose sous l'action du platine ou du bioxyde de manganèse, il est facile d'observer, au moyen d'un thermomètre, le dégagement de chaleur, car la température s'élève d'une façon très considérable. La solution ordinaire, qui dégage un volume d'oxygène décuple du sien, en se décomposant brusquement, élèverait sa température de 20° en chiffres ronds, à condition qu'on évitât les pertes de chaleur.

Phénomènes calorifiques. — La connaissance de ces phénomènes calorifiques qui accompagnent les phénomènes chimiques est une

(1) Ceci ne s'applique qu'à l'eau oxygénée pure ou aux solutions assez concentrées. Dans les solutions très diluées, les conditions deviennent différentes, et il peut se former spontanément de faibles traces d'eau oxygénée.

partie importante de la science, car elle intervient dans la solution de beaucoup de questions générales. L'importance de ces phénomènes consiste en ce que les quantités de chaleur perdues ou gagnées mesurent les *variations d'énergie* liées aux phénomènes chimiques. L'intérêt de ces mesures est facile à comprendre, étant donné que les phénomènes chimiques sont la source de l'énergie dont tous les êtres vivants, plantes et animaux, ont besoin pour entretenir leur vie, et que, d'un autre côté, les quantités d'énergie dépensées dans l'industrie sont, pour la plus grande part, de provenance chimique. Nous allons exposer brièvement les principes de l'étude de ces phénomènes.

Nous avons vu que la chaleur est une forme de l'énergie. Elle présente ce caractère spécial d'être engendrée avec une facilité particulière par les autres formes de l'énergie. Quand des phénomènes chimiques quelconques ont lieu, en général l'énergie des matières obtenues est différente de l'énergie des matières d'où l'on est parti, et la différence entre ces deux valeurs de l'énergie se manifeste sous forme de *chaleur*, pourvu qu'on évite la production d'autres formes de l'énergie, ce qui ne présente aucune difficulté. D'une manière plus précise, il y a dégagement de chaleur quand l'énergie des produits de la réaction est moindre que celle des matières dont on est parti; dans ce cas, la température du système s'élève. Si, au contraire, les matières primitives se transforment en d'autres matières qui contiennent plus d'énergie, l'énergie nécessaire à cette transformation est empruntée, sous forme de chaleur, au système des matières qui réagissent, et la température de ces matières s'abaisse. Les deux cas peuvent se présenter, mais le premier est de beaucoup le plus fréquent.

Si l'on entoure d'une grande quantité d'eau le système qui est le siège des phénomènes chimiques, la plus grande partie de la chaleur dégagée passe dans cette eau, ou, s'il y a absorption, c'est à l'eau qu'est empruntée la chaleur. Si l'on connaît le poids de cette masse d'eau, et qu'on mesure la variation de sa température, le produit de ces deux nombres donne la quantité de chaleur en calories. En effet, l'unité de chaleur appelée *calorie* est, par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau. Si la température de n grammes d'eau a varié de t degrés, la quantité de chaleur correspondante est nt calories, ce qui équivaut à $4,18 nt$ joules.

Or, la quantité de chaleur dégagée varie avec la quantité de matière et lui est proportionnelle. Pour que les nombres aient un sens

déterminé, il faut donc qu'ils se rapportent à des quantités de matière déterminées. C'est ce qu'on obtient en général par le procédé suivant :

On exprime le phénomène par une équation chimique, et l'on suppose que chacune des matières intervient par un nombre de grammes égal au nombre qu'indiquent la valeur et le coefficient de son poids de combinaison. Une quantité telle que son poids en grammes soit égal à la somme des poids de combinaison représentés dans la formule de la substance considérée, est ce que nous avons appelé *molécule-gramme* (p. 186). Nous pouvons donc dire plus brièvement qu'on rapporte les quantités de chaleur en jeu dans les relations chimiques aux molécules-grammes des matières qui réagissent.

Chaleur de formation de l'eau. — Pour prendre un exemple, considérons le dégagement de chaleur qui a lieu lors de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène. Il faut évidemment qu'il soit considérable pour provoquer des élévations de température comme celles que l'on observe dans les expériences mentionnées page 121.

D'après les recherches faites à ce sujet, il se dégage $68\,400^{\text{cal}}$ pour une molécule-gramme (soit $18^{\text{g}},02$) d'eau formés à partir des éléments. On peut se faire une idée de la valeur de ces chiffres en réfléchissant qu'ainsi la combustion de 3^{g} d'hydrogène dégage assez de chaleur pour porter à l'ébullition plus d'un litre d'eau à 0° .

Nous pouvons utiliser immédiatement ce nombre pour un calcul intéressant. Si l'on suppose que la chaleur dégagée par la combustion du gaz tonnant sert exclusivement à élever la température de la vapeur d'eau produite, on obtient la température de la flamme du gaz tonnant en divisant la quantité de chaleur $68\,400^{\text{cal}}$ par la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de $18^{\text{g}},02$ de vapeur d'eau (cette quantité est ce qu'on appelle la *capacité calorifique* de cette masse de vapeur d'eau). Comme pour élever d'un degré la température de 18^{g} de vapeur d'eau, il faut en chiffres ronds 9^{cal} , le calcul indique que la température de la flamme donnée par le gaz détonant devrait s'élever à $\frac{68\,400}{9}$, soit 7600° . Or on trouve que ce nombre est bien trop élevé, car les mesures ont donné des nombres qui ne dépassent pas beaucoup 2500° .

Cet écart s'explique par des raisons de deux ordres différents. D'abord la capacité calorifique de la vapeur d'eau n'a la valeur que nous avons indiquée que pour les basses températures; aux températures plus élevées elle devient plus grande, et c'est là une raison

pour que la température s'élève moins que ne l'indique notre calcul. De plus, et c'est là le point le plus important, aux températures élevées l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent pas intégralement, et, plus la température est haute, plus sont grandes les quantités qui n'entrent pas en combinaison. La combustion élève la température de la flamme seulement jusqu'au point à partir duquel toute élévation de température déterminerait la décomposition de l'eau formée en ses éléments. A partir de cette température, la combustion n'a plus lieu que dans la mesure où il se perd de la chaleur par conduction et par rayonnement : une combustion nouvelle sert à remplacer la quantité de chaleur ainsi perdue. Cette température est la vraie température de la flamme ; pour le gaz tonnant elle est, comme nous l'avons dit, voisine de 2500°.

En vertu de la loi de la conservation de l'énergie, nous pouvons dire dès à présent que, comme la formation de 1^{mol} d'eau s'accompagne d'un dégagement de 68 400^{cal}, il faut dépenser la même quantité de chaleur pour décomposer en ses éléments la même quantité d'eau. En effet, s'il n'en était pas ainsi, on pourrait, par formation et décomposition alternatives d'une quantité d'eau donnée, faire apparaître ou disparaître des quantités d'énergie aussi grandes que l'on voudrait.

On peut affirmer encore qu'il doit toujours se dégager pour 1^{mol} d'eau la même quantité de chaleur, de quelque manière que l'eau se soit formée à partir de ses éléments, que ce soit par combustion avec flamme ou par tout autre procédé. Cette proposition se déduit elle aussi de la loi de la conservation de l'énergie ; la démonstration suppose qu'il n'apparaît et ne disparaît, au cours des phénomènes, aucune autre forme d'énergie.

Au contraire, la quantité de chaleur dégagée ne doit pas être la même quand l'eau se forme non à partir de ses éléments gazeux, mais aux dépens de substances quelconques aptes à fournir de l'hydrogène et de l'oxygène. La différence doit être exactement égale aux quantités de chaleur libérées ou absorbées lors de l'entrée des éléments de l'eau dans les composés en question. Cette proposition repose, elle aussi, sur la loi de la conservation de l'énergie.

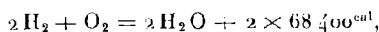
D'une manière générale, dans cet ordre de recherches, le principe de la conservation de l'énergie prend la forme suivante :

Toute matière prise dans un état déterminé peut être considérée comme contenant une certaine quantité d'énergie proportionnelle à sa masse, et ayant pour 1^{mol} une valeur déterminée. La valeur absolue de cette énergie nous est inconnue, parce qu'il nous est impossible d'enlever à une substance toute l'énergie qu'elle contient. Mais nous

pouvons mesurer les différences entre l'énergie des matières avant les réactions chimiques et leur énergie après ces réactions, car ces différences sont égales aux quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les réactions. On peut exprimer ces rapports d'énergie par des équations où l'énergie de chaque matière est représentée en ce sens qu'aux variations qu'elle subit correspondent des valeurs numériques déterminées.

Équations thermochimiques. — Il y a donc un procédé pour énoncer les résultats des mesures calorimétriques d'une façon qui se prête au calcul. On donne à la formule chimique de chaque substance un sens plus étendu ; on lui fait exprimer non seulement la composition de la substance, mais aussi la quantité d'énergie qu'elle contient. Les formules ayant ce sens, l'équation d'un phénomène chimique, pour être complète, ne doit pas seulement contenir les mêmes éléments en même quantité dans ses deux membres (p. 174), il faut encore que les quantités d'énergie soient égales de part et d'autre. Les quantités exprimées représentent la différence entre l'énergie des matières avant la réaction et leur énergie après la réaction, en d'autres termes, la quantité de chaleur dégagée par la réaction.

Par exemple, pour exprimer par une équation de ce genre la variation d'énergie qui a lieu lors de la formation de l'eau à partir de ses éléments, nous écrirons



ce qui veut dire que l'énergie de 2 molécules-grammes d'hydrogène et de 1 molécule-gramme d'oxygène est supérieure de $2 \times 68\,400^{\text{cal}}$ à l'énergie de 2^{mol} d'eau ; en d'autres termes, que, quand de l'hydrogène et de l'oxygène se combinent en donnant de l'eau, il en résulte de l'eau, et, en outre, le dégagement d'une quantité d'énergie égale à $68\,400^{\text{cal}}$ par molécule-gramme d'eau.

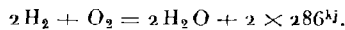
L'équation ainsi écrite exprime d'une façon immédiate et non ambiguë les résultats des mesures. Elle a, de plus, ce grand avantage qu'elle permet de calculer les quantités de chaleurs qui entrent en jeu dans des réactions où l'on ne peut les mesurer directement. Nous expliquerons bientôt, à l'occasion d'un cas particulier, la méthode qu'on emploie dans ce but.

Relativement à la forme des calculs, remarquons que dorénavant, à l'unité arbitraire de quantité de chaleur, la petite calorie, nous substituerons l'unité absolue d'énergie, à savoir l'erg (p. 28). Cependant,

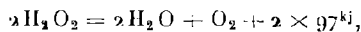
comme cette unité est trop petite relativement à la précision actuelle des mesures thermochimiques, nous nous servons de son multiple le kilojoule kj, qui vaut 10^{10} ergs. Pour transformer les calories en kilojoules on applique l'équation

$$1^{\text{cal}} = 0,004183^{\text{kj}} \quad \text{ou} \quad \text{kj} = 239,1^{\text{cal}}.$$

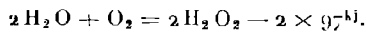
L'équation de la formation de l'eau à partir de ses éléments prend ainsi la forme



Phénomènes calorifiques dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène. — On peut représenter d'une manière analogue le dégagement de chaleur qui a lieu quand le peroxyde d'hydrogène se transforme en eau et gaz oxygène (p. 190). D'après les mesures exécutées, il se dégage dans cette décomposition une quantité de chaleur de 97^{kj} par mol de H_2O_2 . Il faut donc écrire

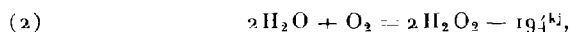
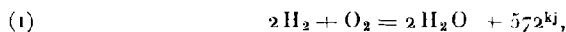


d'où l'on tire, en transposant les termes,

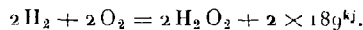


Cette équation présente par rapport à celle de la formation de l'eau une différence frappante. A la formation de l'eau correspond un dégagement de chaleur, et ainsi cette combinaison possède moins d'énergie que ses parties constitutives; ici les choses se passent d'une façon inverse. Il n'est donc pas légitime d'admettre que *tout* phénomène de combinaison a lieu avec dégagement de chaleur. L'inverse est également possible, bien qu'il se produise plus rarement.

Écrivons l'une après l'autre les deux équations



et additionnons-les; nous obtenons

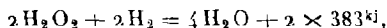


Cette équation signifie que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau oxygénée donne lieu à un dégagement de 189^{kj} par molécule-gramme.

Nous obtenons ainsi la chaleur de réaction pour un phénomène qui ne peut être réalisé expérimentalement, et que, par suite, on ne peut étudier directement. La légitimité de ce calcul se fonde sur ce

que, dans une équation thermochimique, chaque formule représente une quantité d'énergie déterminée, et qu'il est permis, sans restriction, d'additionner des quantités d'énergie. Ce calcul suppose donc uniquement la loi de la conservation de l'énergie.

Si l'on soustrait l'équation (1) de l'équation (2), on obtient



ce qui signifie que dans l'oxydation de l'hydrogène au moyen de l'eau oxygénée, avec formation d'eau comme résultat, il se dégage 383 kJ par molécule-gramme d'eau oxygénée. Ici encore on calcule l'effet calorifique d'un phénomène qui ne peut être l'objet de mesures directes.

Comme on le voit par ces exemples, on peut, en se fondant sur quelques mesures, calculer les quantités de chaleur dégagées dans tout un groupe de réactions qui ont lieu ou pourraient avoir lieu entre les mêmes matières. Le nombre des calculs possibles croît très vite avec le nombre des mesures directes. Ces questions constituent l'objet d'une partie importante de la chimie scientifique, celle qu'on appelle *thermochimie*.

On rend le résultat des calculs aussi clair que possible en indiquant pour chaque composé le dégagement de chaleur (positif ou négatif) que produit ou que produirait la formation de ce composé *à partir des éléments*. Cette quantité est ce qu'on appelle la *chaleur de formation*. La chaleur de formation de l'eau est égale à 286 kJ, celle de l'eau oxygénée à 189 kJ.

On indiquera dorénavant pour chacune des substances importantes sa chaleur de formation si elle est connue. Au moyen de ces chaleurs de formation on pourra calculer les phénomènes calorifiques dans les autres réactions auxquelles ces substances prennent part.



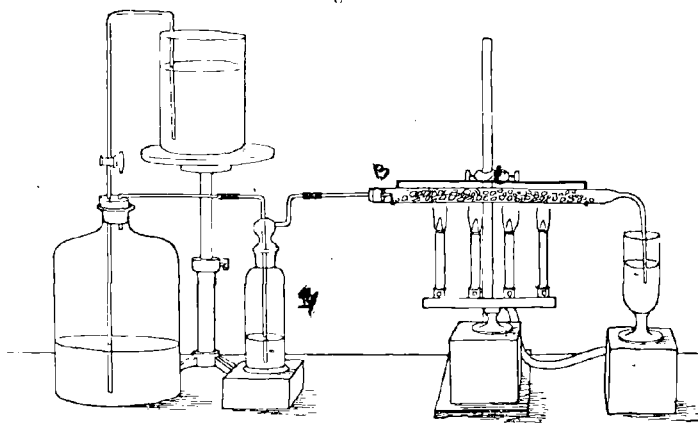
CHAPITRE IX.

CHLORE.

Préparation par l'acide chlorhydrique et l'oxygène. — Occupons-nous de nouveau de l'acide chlorhydrique, dont nous nous sommes servis page 102 pour la préparation de l'hydrogène. D'après nos expériences, il entre de l'hydrogène dans cette substance. Elle contient en outre un autre élément, le chlore, dont nous n'avons pu, à ce moment, constater l'existence parce qu'il entrerait en combinaison avec le zinc; c'est précisément cette circonstance qui permettait à l'hydrogène de se dégager.

Pour obtenir ce second élément, il nous faut opérer de la manière inverse : faire entrer l'hydrogène en une combinaison isolable, et mettre ainsi le chlore en liberté. Il est possible que nous obtenions ce résultat en faisant agir sur l'acide chlorhydrique l'*oxygène*. Si cette expérience produisait l'effet souhaité, nous aurions, au lieu de

Fig. 58.



l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, de l'eau et du chlore, et notre but serait atteint.

En fait, cette réaction est réalisable. Faisons passer (*fig. 58*) un

courant d'air à travers un flacon rempli d'acide chlorhydrique concentré et légèrement chauffé; il se produit par vaporisation un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Ce mélange passe dans le tube B, qu'on a rempli de pierre ponce. Pour une raison que nous indiquerons dans un instant, cette pierre ponce a été imbibée d'une solution de sulfate de cuivre, puis calcinée. L'appareil étant mis en marche, il sort du tube un mélange d'air, de vapeur d'eau et d'une nouvelle matière, qui révèle sa présence par son odeur extrêmement désagréable. Elle possède en outre la propriété de colorer instantanément en brun foncé une solution d'iodure de potassium (p. 56). Elle décolore des papiers imprégnés de couleurs végétales, comme le tournesol; et, sous son action, les surfaces métalliques polies, même le mercure et l'argent, sont altérées. Cette substance nouvelle est l'élément que nous cherchons, le chlore.

Les quantités de chlore que l'on peut obtenir de cette façon sont faibles. De plus le chlore obtenu est impur, puisqu'il est mélangé avec l'air en excès. Aussi ce procédé n'est-il pas propre à la préparation du chlore destiné aux recherches de laboratoire, et nous ne l'avons exposé qu'à cause de la simplicité de la réaction.

L'application du sulfate de cuivre sur la pierre ponce a pour but d'accélérer la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'air, car le sulfate de cuivre joue dans ce phénomène un rôle catalytique analogue à celui du platine placé dans le mélange tonnant (p. 124).

Ce procédé de préparation du chlore par l'acide chlorhydrique et l'air est employé en grand dans l'industrie; on l'appelle *procédé Deacon*, du nom du chimiste qui l'a mis en œuvre.

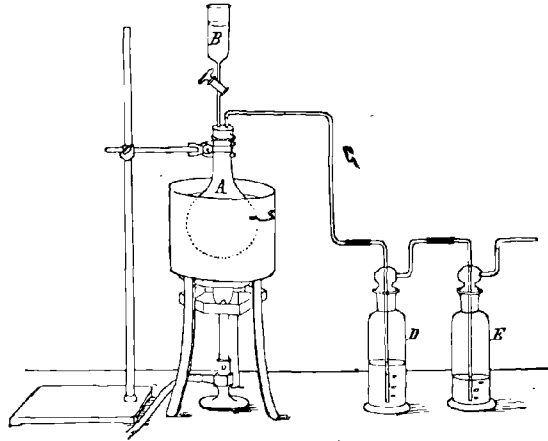
Autre procédé de préparation du chlore. — On obtient un meilleur rendement et un produit plus pur en employant, pour transformer l'acide chlorhydrique, non plus l'oxygène gazeux de l'air, mais des composés de l'oxygène mieux appropriés à cet usage. On peut prendre à cet effet la plupart des matières que nous avons eu l'occasion de signaler comme sources d'oxygène. La plus commode est le bioxyde de manganèse, composé riche en oxygène du manganèse, métal analogue au fer (p. 65). Ce bioxyde existe en abondance dans la nature et sert à des usages industriels variés.

Le ballon A (*fig. 59*) contient du bioxyde de manganèse en gros morceaux; on le chauffe doucement au bain-marie. L'acide chlorhydrique est contenu dans l'entonnoir B; un robinet permet de le faire couler à volonté sur le bioxyde. Le gaz qui se dégage sort par le tube C, traverse le flacon laveur D qui retient l'acide chlor-

hydrique mélangé au chlore, et se dessèche en E sous l'action de l'acide sulfurique.

Un procédé encore plus commode pour obtenir le chlore consiste à employer la chaux chlorée. Cette substance, quand on l'arrose à froid d'acide chlorhydrique, fournit un abondant dégagement de chlore.

Fig. 59.



On se sert d'un simple flacon rempli en partie de chlorure de calcium et pourvu d'un entonnoir à robinet où l'on met l'acide chlorhydrique concentré. A mesure que l'on fait couler l'acide sur le chlorure, le gaz se dégage.

Nous ne pourrions donner que plus tard la théorie de cette réaction; indiquons seulement pour le moment qu'il s'agit ici encore d'une oxydation de l'acide chlorhydrique, dont l'hydrogène donne de l'eau par combinaison avec l'oxygène.

Propriétés du chlore. — On obtient ainsi une matière à l'état gazeux, de couleur jaune verdâtre, et qui se distingue par des caractères très frappants de tous les gaz que nous avons étudiés jusqu'ici. Il possède à un haut degré l'odeur désagréable que nous avons déjà remarquée; il exerce sur la muqueuse de la bouche et celle du nez une action caustique; aussi est-ce un gaz toxique et dangereux. On ne peut le recueillir sur l'eau comme l'oxygène et l'hydrogène, car il est assez soluble dans l'eau. Pour d'autres gaz solubles dans l'eau, on se sert du mercure, mais on ne peut employer le mercure dans le cas du chlore, car il se combine instantanément avec ce gaz. Pour le recueillir, on tire parti de sa grande densité : si on l'envoie au fond d'un flacon bien desséché, il reste dans le bas du flacon et peu à peu il en expulse l'air qu'il contenait. On peut suivre la marche de l'opération au moyen d'un papier blanc qu'on met derrière le flacon, car le chlore, avec sa couleur verte, se distingue nettement de l'air incolore. Quand un flacon est plein, on le ferme au moyen d'un bouchon de verre rodé et enduit de vaseline, et l'on passe à un autre flacon.

Comme il s'échappe toujours un peu de chlore dans l'air au cours de l'opération, il faut l'exécuter, soit dans un endroit où la circulation des gaz soit bien assurée, soit à l'air libre. On peut aussi fermer le flacon que l'on remplit par un bouchon percé de deux ouvertures, l'une pour le tube d'arrivée du chlore, l'autre pour un tube de sortie; il est facile alors d'éviter l'action nocive du chlore qui s'échappe en le conduisant dans un flacon laveur rempli de lessive de soude.

Comme le suppose l'emploi de ce procédé, la densité du chlore gazeux est sensiblement plus grande que celle de l'air. Le poids molaire du chlore, d'après les mesures effectuées, est 71. Ce gaz est donc à peu près 2,3 fois plus lourd que l'oxygène (dont le poids molaire est 32) et 2,5 fois plus lourd que l'air.

Le chlore diffère encore des gaz précédemment étudiés en ce qu'il suit beaucoup moins exactement les lois des gaz. Comme tous les gaz de grande densité, il présente par rapport à ces lois des écarts notables, même dans les conditions ordinaires; l'accroissement de la pression ou l'abaissement de la température augmentent la densité du chlore plus que ne l'indiqueraient les lois générales.

A cela se rattache ce fait que le chlore passe à l'état liquide assez facilement. A 0°, il suffit d'une pression de 3^{atm}, 7; à la température ordinaire d'un laboratoire (18°), la pression nécessaire est 16^{atm}, 5; et c'est seulement à 146° qu'on arrive à la température critique, au-dessus de laquelle le chlore ne se liquéfie sous aucune pression. La pression la plus élevée sous laquelle le chlore peut exister comme gaz auprès de chlore liquide, en d'autres termes sa pression critique, est 94^{atm}.

Ces propriétés du chlore permettent de le liquéfier, de le conserver et de l'expédier dans des récipients de fer à l'épreuve de pressions beaucoup plus fortes. Quoique, dans les conditions ordinaires, grâce à l'humidité, le chlore se combine vivement avec tous les métaux, cependant le chlore *desséché avec soin* est si inactif qu'il n'y a aucune difficulté à le conserver dans des récipients métalliques. On peut placer sur ces récipients un robinet permettant d'en faire sortir un courant gazeux réglable à volonté (*fig.* 37, p. 122); on s'épargne ainsi la peine de préparer du chlore, ce qui est onéreux quand on en veut de grandes quantités.

Le cas du chlore n'est pas le seul où l'eau joue un rôle de ce genre; dans beaucoup de réactions, c'est seulement en présence d'un peu d'eau que la vitesse devient assez grande pour qu'on obtienne des résultats observables au bout d'un temps assez court. Tous ces faits se rangent parmi les phénomènes *catalytiques* (p. 124).

Le chlore liquide présente la couleur vert jaune du chlore gazeux avec une intensité encore bien plus marquée. C'est un liquide huileux dont la densité est 1,56.

A basse température, le chlore liquide se transforme en une substance solide, cristalline, qui a la même coloration vert jaune que le chlore liquide ou gazeux.

Solubilité dans l'eau. — Le chlore est assez soluble dans l'eau; dans les conditions ordinaires, 1^l d'eau dissout environ 3^l de chlore. Cette solution présente l'odeur et le goût du chlore gazeux, ainsi que ses propriétés caustiques et décolorantes; on l'appelle *eau de chlore* et elle sert à divers usages en chimie et en médecine. Comme il est de règle pour les gaz, le chlore se dissout en plus grandes quantités aux basses températures qu'aux températures élevées.

Des recherches précises sur le chlore en solution aqueuse ont montré qu'il n'y a pas simplement solution, mais qu'il se produit des réactions chimiques entre le chlore et l'eau. Nous ne pourrions entrer dans plus de détails à ce sujet qu'après avoir décrit les composés du chlore.

Décomposition de l'eau de chlore à la lumière. — L'eau de chlore demande à être conservée à l'obscurité, car, sous l'influence de la lumière, elle subit une décomposition remarquable. Le chlore se combine alors avec l'hydrogène de l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique, et de l'oxygène est mis en liberté. Sous la lumière intense du soleil et en solution saturée, le phénomène est si rapide que l'oxygène se dégage en pétillant comme l'acide carbonique de l'eau de seltz. Si l'on recueille le gaz, il est facile de s'assurer de sa nature chimique en l'employant à rallumer un bout de bois en ignition.

Les cas de ce genre, où l'action de la lumière détermine ou accélère des réactions chimiques, constituent ce qu'on appelle des *phénomènes photochimiques*, et la science dont ils font l'objet est la *photochimie*. Ils jouent un grand rôle dans la nature et dans l'industrie. D'une part, la vie des plantes vertes repose sur des phénomènes photochimiques, comme le prouve le fait que ces plantes ne peuvent pousser quand elles sont privées de lumière; d'autre part, les phénomènes photochimiques sont la base de la photographie, dont dépendent plusieurs arts et qui a aujourd'hui des applications importantes dans les ordres d'étude les plus variés.

L'action de la lumière sur l'eau de chlore consiste vraisemblablement à accélérer une décomposition qui spontanément se produit avec lenteur. En effet, même dans l'obscurité, cette décomposition

est appréciable, et les conditions d'équilibre chimique sont telles que de l'acide chlorhydrique dilué et de l'oxygène constituent un système plus stable que de l'eau contenant du chlore en solution.

Les différentes sortes de lumière n'exercent pas une action égale sur l'eau de chlore. Les rayons rouges sont à peu près sans action, tandis que les rayons bleus et violets, ainsi que les radiations de longueur d'onde encore plus petite, celles qu'on appelle *rayons ultra-violet*s, produisent des effets beaucoup plus intenses. On observe dans beaucoup de phénomènes photochimiques des inégalités analogues. Ce serait cependant une erreur de considérer les rayons de courte longueur d'onde comme les radiations chimiques par excellence. Le domaine de rayons qui exerce le plus d'action chimique est absolument variable avec le phénomène chimique étudié. En particulier pour le plus important des phénomènes photochimiques, l'assimilation chez les plantes vertes, c'est sous l'influence de la lumière jaune et rouge qu'elle a lieu avec le plus d'intensité.

Si l'on rapproche de la décomposition de l'eau de chlore le phénomène décrit page 197, dans lequel du chlore et de l'eau se forment aux dépens de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, il semble qu'il y ait contradiction avec notre avant-dernier paragraphe; en effet, dans le phénomène de la page 197, la transformation inverse avait lieu, et le système chlore et eau était plus stable que le système acide chlorhydrique et hydrogène. La différence consiste en ce qu'il s'agissait alors d'acide chlorhydrique *gazeux*, tandis que, dans le cas présent, nous avons une *solution aqueuse diluée* d'acide chlorhydrique. La stabilité d'un composé est généralement beaucoup plus grande à l'état de solution qu'à l'état pur, et par suite les réactions peuvent avoir lieu dans un sens ou dans l'autre, selon que l'un ou l'autre de ces états se trouve réalisé.

Hydrate de chlore. Loi des phases. — Quand on amène du chlore à l'état gazeux sur de l'eau à la température de la glace (il convient qu'il nage quelques morceaux de glace dans le liquide), on voit bientôt se séparer une matière verdâtre, cristalline, composée de chlore et d'eau. Elle répond à la formule $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ et on l'appelle *hydrate de chlore*. Sous la pression atmosphérique, elle n'est stable que jusqu'à $+9^{\circ},6$; portée à une température plus élevée, elle se décompose en donnant du chlore gazeux, qui s'échappe, et de l'eau saturée de chlore, qui reste dans le récipient. En augmentant la pression, on peut conserver l'hydrate de chlore à des températures plus élevées. Si, au contraire, on diminue la pression, la température

maxima de stabilité s'abaisse : à chaque température correspond donc une pression déterminée du chlore gazeux pour laquelle l'hydrate de chlore est encore stable.

Ces relations présentent la plus grande analogie avec celles qu'on observe dans le cas d'un liquide et de sa vapeur (p. 142). Dans ce cas, à l'existence simultanée du liquide et de la vapeur correspond une certaine pression maxima, qui croît quand la température s'élève, mais qui est indépendante des quantités relatives ou absolues des deux phases en présence. Dans le cas actuel, la stabilité de l'hydrate de chlore, en présence du chlore gazeux et de la solution, dépend d'une certaine relation entre la pression et la température, et les rapports de quantité n'ont aucune importance.

La seule différence consiste en ce que, dans cet équilibre, ce ne sont pas deux phases qui sont en présence (p. 153), mais trois phases, savoir l'hydrate de chlore, l'eau saturée de chlore et le chlore gazeux. Cela tient à ce qu'il ne s'agit pas de l'équilibre d'une matière unique, comme dans le cas de l'eau, mais de l'équilibre de deux matières, l'eau et le chlore. Le nombre des phases qui peuvent subsister simultanément croît en même temps que le nombre des matières en présence.

Nous avons vu que soit de l'eau liquide et de la glace, soit de l'eau liquide et de la vapeur d'eau, ce qui fait toujours *deux* phases de l'eau, peuvent subsister simultanément à *diverses* températures, mais que les trois phases, eau, glace et vapeur, ne peuvent exister ensemble qu'à une température *unique*. De même ici, trois phases peuvent exister ensemble à des températures diverses, et il doit exister un point unique pour lequel *quatre* phases peuvent subsister à la fois. On trouve un point de ce genre en prenant la glace comme quatrième phase. A la température $-0^{\circ},24$, on peut avoir à la fois de la glace, de l'hydrate de chlore, de l'eau de chlore et du chlore gazeux. Mais cette réunion n'est possible qu'à cette température; si l'on élève la température, la glace disparaît, et nous n'avons plus que trois phases; si on l'abaisse, l'eau de chlore disparaît en donnant de la glace et de l'hydrate de chlore, et il ne reste de nouveau que trois phases.

De même que la température, la pression est déterminée en ce point : elle est de $24^{\text{cm}},4$. Si on l'augmente, le chlore gazeux disparaît; si on la diminue, c'est une des autres phases qui disparaît.

Tout se passe donc comme dans le cas d'une seule matière, sauf que le nombre des phases est supérieur d'une unité, de même que le nombre des parties constitutives du système. C'est là un cas d'une

loi tout à fait générale, qui a été établie par W. Gibbs. Cette *loi des phases* s'exprime par l'équation suivante :

$$P + F = B + 2.$$

P représente le nombre des phases, F le nombre des libertés (au sens expliqué p. 153), B est le nombre des parties constitutives du système considéré. Quand il n'y a qu'une partie constitutive, la somme des phases et des libertés est égale à 3, c'est-à-dire que des systèmes composés d'une phase ont deux libertés, les systèmes composés de deux phases ont une liberté, les systèmes composés de trois phases n'ont aucune liberté; ce qui se vérifie dans le cas de l'eau et de toute substance qui se présente dans plusieurs états physiques. Dans les systèmes où entrent deux parties constitutives, il faut quatre phases pour qu'il ne subsiste plus aucune liberté, et chaque système de trois phases possède une liberté; exemple : le système formé par l'eau et le chlore. Nous appliquerons souvent dans la suite cette loi importante.

Propriétés chimiques du chlore. — Le chlore possède une grande activité chimique et la manifeste dès la température ordinaire, en quoi il diffère de l'oxygène. Cette différence ne tient pas à ce que l'action du chlore sur les autres substances rend disponibles des quantités d'énergie beaucoup plus grandes qu'il ne s'en dégage dans les réactions correspondantes de l'oxygène; au contraire, l'énergie dégagée est, dans les deux cas, sensiblement égale. L'excès d'activité du chlore se réduit à ce que ses réactions sont beaucoup plus rapides que celles de l'oxygène à la température ordinaire.

On peut se rendre compte de cette action immédiate par des expériences de combustion qui ont la même allure que les expériences analogues faites avec l'oxygène, sauf qu'il est inutile d'enflammer préalablement les substances qui réagissent avec le chlore : elles s'enflamment d'elles-mêmes.

Par exemple, des feuilles métalliques composées principalement de cuivre (fausses feuilles d'or) entrent immédiatement en incandescence quand on les jette dans un flacon qui contient du chlore, et il se forme une combinaison de chlore et de cuivre.

L'antimoine donne une pluie de feu quand on le jette en poudre fine dans le chlore. Le phosphore qu'on introduit dans du chlore s'enflamme spontanément et brûle avec une flamme pâle en donnant une matière solide, d'un blanc verdâtre, qui se dépose sur les parois du flacon.

Combustions sans oxygène. — Ces phénomènes présentent les mêmes caractères essentiels que les combustions dans le gaz oxygène. Il faut conclure de là que la combustion au sens large du mot ne suppose pas la combinaison avec l'oxygène. D'autres réactions chimiques peuvent donner lieu aux mêmes phénomènes, pourvu qu'elles soient assez rapides et qu'elles s'accompagnent d'un dégagement de chaleur assez grand pour que les produits de ces réactions soient portés à l'incandescence, c'est-à-dire au moins à 500°.

Quand, dans ces conditions, il se forme des gaz, on a le phénomène de la flamme, qui résulte de l'incandescence des gaz. Dans le cas contraire, on voit seulement des masses solides ou liquides en incandescence, comme dans la combustion du fer (p. 77).

En se rappelant ce qui a été dit, page 78, au sujet des combustions rapides, on comprend tout de suite que les caractères particuliers des réactions du chlore tiennent à ce que leur vitesse est déjà considérable à la température ordinaire.

Chlorures. — Le chlore se combine avec la plupart des éléments de la même manière qu'avec ceux que nous avons cités.

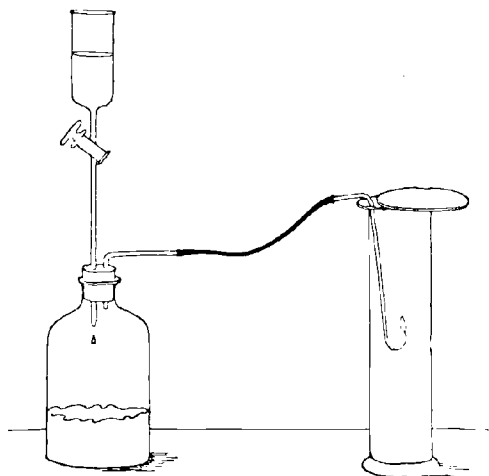
Ce sont surtout les métaux qui donnent des combinaisons avec le chlore. Si un élément s'unit avec des quantités différentes de chlore, on nomme la combinaison la plus connue *chlorure*. S'il y en a une qui contient moins de chlore, on la nomme *sous-chlorure*; s'il y en a une qui contient plus de chlore, on l'appelle *perchlorure*, etc.

Parmi les divers composés que peut donner le chlore, nous citerons encore un exemple. Quand on met dans un tube du métal appelé *sodium*, et que, dans ce tube chauffé, on fait passer un courant de chlore, les deux éléments se combinent d'une manière très vive et avec un grand dégagement de chaleur. Le produit de cette réaction est une matière blanche, cristalline, qui se dissout facilement dans l'eau. Elle a un goût salé et ne diffère à aucun égard du *sel marin* ordinaire. Le nom chimique du sel marin est donc *chlorure de sodium*, puisque ce produit a pour éléments le chlore et le sodium.

Chlore et hydrogène. — Un des plus importants composés du chlore est celui qu'il forme avec l'hydrogène. Si l'on enflamme un courant d'hydrogène et qu'on fasse arriver la flamme dans une éprouvette contenant du chloré (*fig. 60*) l'hydrogène continue à brûler, mais la couleur de la flamme passe du bleu au vert blanchâtre. La combustion se poursuit un certain temps, puis la flamme s'éteint, et, à ce moment, on ne voit plus dans l'éprouvette la couleur verdâtre

du chlore. A sa place on trouve un gaz incolore, qui forme d'épaisses fumées blanches au contact de l'air humide, et qui est absorbé par

Fig. 60.



l'eau beaucoup plus facilement que le chlore. En mettant un peu d'eau dans l'éprouvette, on obtient un liquide de saveur fortement acide. Ce liquide ne décolore pas le papier bleu de tournesol, comme fait le chlore, mais il le fait virer au rouge.

Il est facile de deviner ce qu'a produit cette combustion de l'hydrogène dans le chlore. Nous avons vu précédemment que l'acide chlorhydrique donne du

chlore et de l'hydrogène; il faut donc s'attendre à ce que le produit de la réaction du chlore et de l'hydrogène soit de l'acide chlorhydrique.

En fait, la solution dans l'eau du produit obtenu présente les mêmes propriétés que l'acide chlorhydrique. Diluée, elle a une saveur fortement acide et rougit le papier bleu de tournesol. Il est vrai qu'un grand nombre d'autres substances ont les mêmes propriétés; mais on peut se convaincre par des réactions propres à l'acide chlorhydrique que c'est bien cette substance seule qui résulte de la combustion de l'hydrogène dans le chlore.

Formation indirecte d'acide chlorhydrique. — Il n'est pas nécessaire que l'hydrogène se trouve à l'état libre pour que le chlore entre en combinaison avec lui; dans un grand nombre de réactions il y a formation d'acide chlorhydrique par action du chlore sur des composés de l'hydrogène.

La décomposition de l'eau par le chlore à la lumière (p. 201) nous a déjà fourni un exemple de ce genre de réactions. Une expérience plus frappante consiste à placer un papier aspergé d'essence de térébenthine dans un flacon où il y a du chlore. Cette substance est un composé de l'hydrogène et du carbone; au bout de quelques instants le chlore se combine à l'hydrogène avec grande élévation de température et en donnant une flamme rouge sombre; en même temps le

carbone se dépose sous forme de noir de fumée. Il s'est formé de l'acide chlorhydrique, car, si l'on arrose d'eau le contenu du flacon, la solution présente exactement les mêmes propriétés que le produit de la combustion de l'hydrogène dans le chlore.

La combustion de la cire à bougie dans le chlore repose sur le même phénomène. Cette cire, elle aussi, est formée essentiellement d'hydrogène et de carbone (elle contient, en outre, un peu d'oxygène). Quand on introduit dans un flacon rempli de chlore une bougie allumée, elle continue à brûler, mais la flamme devient rouge sombre et projette de grandes quantités d'une fumée noire, qui est du charbon, parce que dans ces conditions le chlore ne peut se combiner avec le carbone. Dans ce cas également, il est facile de vérifier qu'il s'est bien produit de l'acide chlorhydrique.

La propriété que possède le chlore d'enlever leur hydrogène aux matières qui en contiennent, et par suite de les détruire, c'est-à-dire de les transformer en d'autres substances, donne lieu à diverses applications industrielles importantes.

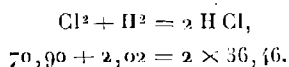
D'une part, le chlore est employé comme décolorant. Les fibres végétales dont on fait des tissus et du papier ne sont généralement pas incolores, et l'on a besoin de les avoir incolores, soit pour les employer dans cet état, soit pour leur donner d'autres colorations. Pour les débarrasser de leurs colorants naturels, on les traite par le chlore, qui retire à ces colorants leur hydrogène et les transforme ainsi en substances non colorées.

En même temps qu'il enlève l'hydrogène, le chlore exerce une action *oxydante*, grâce à l'eau qui, comme nous l'avons déjà vu, est décomposée par le chlore avec dégagement d'oxygène. Si ce phénomène a lieu en présence de substances aptes à former des composés oxygénés, ces composés se forment beaucoup plus facilement; en d'autres termes les matières sont oxydées.

D'un autre côté, on emploie le chlore pour désinfecter et pour stériliser. Cette application repose, elle aussi, sur la perte d'hydrogène ou l'oxydation qu'éprouvent, sous l'action du chlore, certaines matières nuisibles par leur odeur, ou à d'autres points de vue.

En particulier le chlore est un poison violent pour les micro-organismes, dont l'action produit la putréfaction, la décomposition, etc., et qui jouent un rôle dans la propagation de certaines maladies. Ce qui, malheureusement, limite beaucoup cet emploi du chlore, c'est qu'il est aussi très nocif pour les organismes supérieurs et que l'action énergétique du chlore peut avoir des conséquences très fâcheuses.

Composition de l'acide chlorhydrique. — A la combinaison du chlore et de l'hydrogène s'applique la loi de Gay-Lussac sur la simplicité des rapports de volume dans les réactions des gaz entre eux (p. 165). En fait, le chlore et l'hydrogène se combinent à volumes égaux, et l'acide chlorhydrique gazeux ainsi formé occupe le même volume qu'occupait auparavant le mélange des deux gaz. Tandis que pour l'eau la formation avait lieu avec diminution de volume dans le rapport de 3 à 2, nous avons ici une combinaison sans changement de volume. On aura donc le poids molaire du gaz chlorhydrique en divisant par 2 la somme des poids molaires du chlore et de l'hydrogène. Voici les nombres que l'on obtient :



On peut se convaincre de l'exactitude de ces résultats soit par *analyse*, en décomposant l'acide chlorhydrique, soit par *synthèse*, en formant l'acide chlorhydrique à partir de ses éléments.

Si l'on fait passer, au moyen de deux lames de platine, un courant dans un récipient rempli d'acide chlorhydrique, il apparaît à l'une des plaques du chlore, à l'autre de l'hydrogène. Le courant fournit autant d'énergie qu'il en avait été dégagé par la formation de l'acide chlorhydrique au moyen de l'hydrogène et du chlore, et par la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau; il permet ainsi aux deux éléments de se séparer et de revenir à l'état libre. Nous étudierons plus tard de plus près les détails de ce phénomène; pour le moment, retenons seulement le fait que sous l'action du courant électrique l'acide chlorhydrique est décomposé et que ses éléments se dégagent.

On exécute l'expérience dans l'appareil représenté par la figure 56 (p. 165). Au commencement de l'expérience, quand après avoir rempli l'appareil d'acide concentré on ferme le courant, on voit d'abord se dégager à une électrode un gaz qui est de l'hydrogène. A l'autre électrode on voit seulement apparaître une teinte jaune verdâtre, parce que le chlore se dissout dans l'acide chlorhydrique. Peu à peu la solution arrive à être saturée de chlore, et les gaz se dégagent régulièrement sur les deux lames de platine qu'on appelle *électrodes*.

Si l'on a retiré, en ouvrant les robinets, les gaz qui se sont dégagés pendant la première période, on reconnaît aisément que, dans un temps donné, les deux branches de l'appareil se remplissent également de gaz, et qu'ainsi, dans la décomposition de l'acide chlorhydrique, il se dégagent bien des volumes égaux des deux gaz.

L'un de ces gaz est bien de l'hydrogène, comme on le voit par la flamme bleue qu'il donne en brûlant dans l'air. Quant à l'autre gaz, sa couleur particulière indique déjà que c'est du chlore, ce que confirment son odeur et la décoloration du papier de tournesol.

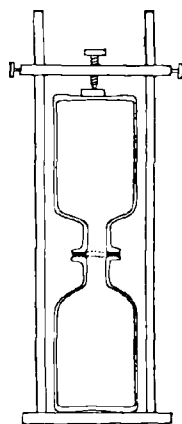
Formation de l'acide chlorhydrique à partir des éléments. — Si l'on a un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène préparés séparément, on peut enflammer ce mélange, de la même manière que le gaz tonnant, par une étincelle électrique, et il se transforme intégralement et avec explosion en acide chlorhydrique. Ce phénomène présente plusieurs points remarquables.

Le mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, qu'on peut appeler *gaz tonnant au chlore* en raison de l'analogie que nous avons signalée, n'a pas besoin d'une élévation de la température pour se transformer en acide chlorhydrique; la lumière jouit aussi de la propriété de produire cette combinaison. Un éclaircissement faible, comme la lumière diffuse d'un laboratoire, a une action assez lente; un fort éclaircissement, comme les rayons solaires, agit au contraire si rapidement qu'il se produit une explosion violente.

On peut réaliser l'expérience sous la forme suivante : on remplit de chlore, par le procédé habituel, un flacon de verre, et l'on remplit d'hydrogène un flacon d'égale contenance. Dans une chambre faiblement éclairée par une bougie placée à l'écart, on enlève les bouchons des deux flacons et l'on place le flacon d'hydrogène, l'ouverture en bas, sur le flacon de chlore. Pour que la fermeture soit plus hermétique, on peut mettre entre les deux flacons un anneau de caoutchouc; et, pour que le système soit plus maniable, on peut le serrer dans un cadre (*fig. 61*). Après avoir opéré le mélange des deux gaz en retournant plusieurs fois l'appareil, on sépare les deux flacons, on les bouche et on les enveloppe de papier noir ou de carton bien opaque.

Si l'on expose l'un des deux flacons directement à la lumière du soleil (après avoir pris des précautions pour que les débris de verre qui se disperseront ne causent aucun dégât), il se produit une explosion violente. Si on laisse l'autre flacon découvert dans un coin d'une pièce modérément éclairée, il ne s'y passe en apparence aucune réaction. Mais, au bout d'un certain temps, qui dépend de l'intensité de la lumière, la couleur verte du chlore a disparu et le contenu du flacon est

Fig. 61.

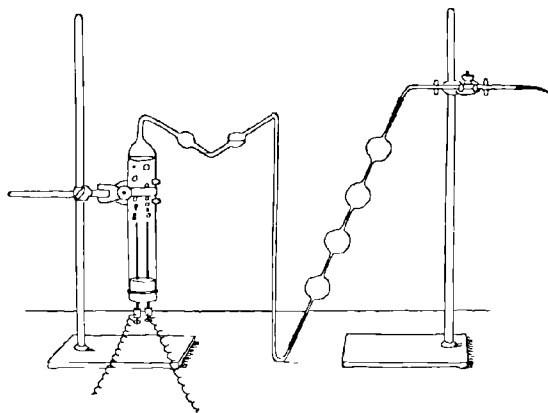


devenu incolore. Si l'on engage sous le mercure le col du flacon et qu'on enlève le bouchon, il ne sort pas de gaz et il n'entre pas de mercure dans le flacon, ce qui prouve que la combinaison des deux gaz a eu lieu sans changement de volume (1).

Si l'on place alors le flacon sur l'eau, l'eau y pénètre avec une grande vitesse en dissolvant l'acide chlorhydrique. Il reste d'ordinaire un petit résidu gazeux, parce que les conditions de l'expérience ne permettent d'avoir les gaz ni parfaitement purs, ni en proportions rigoureusement exactes. On reconnaît la présence de l'acide chlorhydrique dans l'eau à ce qu'elle a pris un goût acide et à ce qu'elle colore en rouge le papier bleu de tournesol.

Préparation par électrolyse du gaz tonnant chloré. — Il existe, pour constater ces relations, un procédé plus commode et indépendant de la lumière solaire. Dans le récipient de la figure 62, qui est muni de deux électrodes de platine ou de charbon (on se sert des

Fig. 62.



charbons minces pour lampes à arc), on décompose par le courant électrique de l'acide chlorhydrique concentré. Les gaz ainsi produits se mélangent immédiatement, et, quand le dégagement dure déjà depuis 1 demi-heure ou 1 heure, ils se dégagent à volumes exactement égaux. Le tube

à dégagement est muni de deux boules qu'on y a soufflées; elles contiennent quelques gouttes d'eau qui servent à débarrasser le gaz de l'acide chlorhydrique entraîné. On a relié à ce tube une série de petites sphères en verre mince, réunies par de minces tubes capillaires; ces sphères peuvent avoir de 4^{cm} à 6^{cm} de diamètre. Le gaz tonnant au chlore y est refoulé; comme ce mélange est

(1) Quelquefois il pénètre un peu de mercure dans le flacon parce que les gaz n'étaient pas secs et qu'une partie de l'acide chlorhydrique produit s'est dissoute dans l'eau. Aussi faut-il avoir soin que les gaz soient secs. Le moyen le plus simple pour remplir le flacon d'hydrogène est de procéder par déplacement, en mettant le flacon à l'envers et en introduisant le gaz par un tube qui va jusqu'en haut.

plus lourd que l'air, on place cette série de boules verticalement et l'on fait arriver les gaz à l'extrémité inférieure. Tous ces préparatifs doivent avoir lieu à l'abri de la lumière du jour et sous un faible éclaircissement; le plus commode est de se servir d'une lampe à verre jaune, comme celles qu'on emploie en photographie. Au bout d'une demi-heure au moins d'écoulement des gaz (on s'est débarrassé des gaz en excès), on bouche avec de la cire les deux extrémités de la suite de sphères, puis on fond à la lampe les tubes capillaires pour séparer les boules.

Quoique la chaleur fasse faire explosion au mélange, on peut sans danger ramollir les tubes à la chaleur d'une petite flamme de gaz et les fermer en les étirant. Le gaz directement chauffé brûle en donnant de l'acide chlorhydrique; mais, comme la chaleur dégagée est absorbée par les parois des tubes, la combustion ne se propage pas dans les boules.

Avec les sphères ainsi obtenues, on peut réaliser parfaitement les expériences que nous avons décrites; leur explosion est absolument sans danger, des débris de verre aussi légers ne pouvant produire aucun dégât. Au lieu de la lumière solaire, on peut employer, pour provoquer l'explosion, la lumière produite par la combustion du magnésium; dans ce but, on verse de la poudre de magnésium dans un tube de verre de 1^{cm} de largeur et l'on souffle cette poudre sur une flamme; ou bien on emploie une lampe comme celles qui servent en photographie pour produire des éclairs.

Actions photochimiques. — Des expériences que nous avons décrites, il résulte que l'action de la lumière sur le mélange tonnant au chlore, comme son action sur l'eau de chlore (p. 201), consiste à augmenter la vitesse de combinaison des deux parties constitutives. Comme nous l'avons plus d'une fois expliqué, il y a des raisons d'admettre que, dans tout système où pourrait avoir lieu une réaction chimique, cette réaction se produit effectivement, mais souvent avec une vitesse trop petite pour être mesurable. Il est permis de faire la même hypothèse pour le mélange en question, et l'action de la lumière consiste à élever jusqu'à une valeur mesurable cette vitesse extrêmement petite.

En fait, des recherches appropriées ont établi que la vitesse de la transformation du mélange en acide chlorhydrique est proportionnelle à l'intensité de la lumière qui agit sur ce mélange.

La nature de cette action est assez mystérieuse. On ne peut admettre qu'il faille une dépense d'énergie lumineuse pour que le phé-

nomène devienne possible. La combinaison de ces gaz n'exige aucunement une dépense d'énergie; au contraire, elle met en liberté une quantité d'énergie assez considérable, comme le prouvent les phénomènes d'explosion et la propagation spontanée de l'inflammation à travers un tube quand on l'a provoquée à une de ses extrémités. On a observé qu'un mélange tout à fait sec est à peine sensible à l'action de la lumière; ce fait, joint à certains autres, rend vraisemblable que la combinaison est un phénomène assez compliqué auquel prennent part les éléments de l'eau.

Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique qu'on trouve dans le commerce est un liquide semblable à l'eau par son aspect. A l'état pur, il est incolore; grossièrement préparé, il est d'ordinaire teinté de jaune par le fer qui est une de ses impuretés. Cet acide n'est pas le composé du chlore et de l'hydrogène à l'état pur, mais une solution de ce composé dans l'eau. Le composé pur est un gaz, et, par suite, difficile à employer et à transporter. C'est pourquoi l'on se sert d'une solution dans l'eau qui contient, de ce composé pur, un peu plus du tiers de son poids. Les solutions aussi concentrées ou plus concentrées fument à l'air en perdant du gaz chlorhydrique; les solutions qui contiennent moins de 20 pour 100 du composé pur ne fument pas à la température ordinaire.

Pour préparer le gaz chlorhydrique pur au moyen de sa solution, l'acide chlorhydrique du commerce, il faut débarrasser ce produit de l'eau qu'il contient. Nous savons déjà que pour cette opération on peut se servir d'acide sulfurique concentré. Notre appareil consiste en un flacon rempli d'acide sulfurique concentré et par le bouchon duquel passent un entonnoir à gouttes et un tube de dégagement. Le tube de l'entonnoir a été étiré et se termine en une pointe fine qui aboutit au fond du flacon. L'entonnoir est rempli d'acide chlorhydrique fumant. Quand, en ouvrant le robinet, on fait arriver lentement l'acide chlorhydrique sur l'acide sulfurique, ce dernier retient l'eau et l'acide chlorhydrique s'échappe à l'état gazeux.

La partie supérieure du flacon de dégagement ne se colore pas; le gaz chlorhydrique est donc incolore. On ne peut le recevoir sur l'eau, et par déplacement on le recueille mal, car il n'est guère plus lourd que l'air. Mais on peut le recueillir sur le mercure, car il n'attaque pas ce métal, pourvu que les deux substances soient bien pures.

L'emploi du mercure pour recueillir les gaz que l'eau dissout en trop grandes quantités a été imaginé par Priestley (1780). Ce fut à l'époque une invention importante, car elle amena immédiatement la

découverte de tout un groupe de gaz dont on n'avait rien pu savoir jusqu'alors parce qu'ils sont solubles dans l'eau. La cuve à mercure qui sert à cette opération est ordinairement en porcelaine. On lui donne une forme telle qu'il faille pour la remplir une petite quantité de mercure, car ce métal est assez cher.

Propriétés du gaz chlorhydrique pur. — Le gaz chlorhydrique est incolore; sa densité, qui correspond à la formule HCl , est 36,5. Il est donc un peu plus lourd que l'air. La pression et le froid le transforment en un liquide; à -113° , il se solidifie. Le liquide bout sous la pression atmosphérique à -80° ; il bout à 0° sous une pression de 2^{atm}, 8.

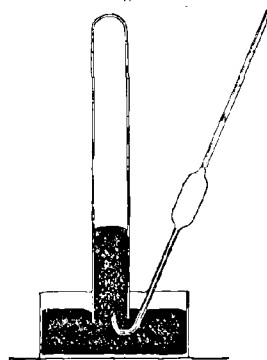
Le gaz chlorhydrique pur donne par liquéfaction un liquide incolore, assez indifférent au point de vue chimique; ce liquide ne présente guère de traces de l'activité chimique qu'on observe dans la solution aqueuse. Il n'agit pas sur les métaux, ne rougit pas le papier de tournesol, et, quand on évite soigneusement la présence de l'eau, il ne présente aucune des propriétés des acides. Ce contraste remarquable entre les propriétés du liquide pur et celles de la solution dans l'eau est d'une grande importance; nous en donnerons plus tard l'explication.

Parmi les autres propriétés du gaz chlorhydrique, la plus frappante est sa grande solubilité dans l'eau. A la température ordinaire, 1^{vol} d'eau absorbe 450^{vol} de gaz chlorhydrique (*fig. 63*). Cette dissolution met en liberté une grande quantité de chaleur, ce qui indique une réaction chimique entre l'eau et le gaz chlorhydrique. Ce phénomène est d'une nature particulière et sera plus tard l'objet d'explications précises.

Pour prouver la grande solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau, on peut insuffler à travers le mercure, au moyen d'une pipette à pointe recourbée, un peu d'eau dans le gaz chlorhydrique d'une éprouvette placée sur la cuve à mercure. Instantanément, le mercure s'élève dans le cylindre et le remplit bientôt tout entier si le gaz est pur. D'ordinaire, il reste une bulle de gaz au-dessus du mercure, car il est très difficile de chasser les dernières traces des gaz étrangers.

L'eau qu'on a introduite en dissolvant le gaz chlorhydrique s'est transformée en acide chlorhydrique. Si l'on introduit sous le mercure

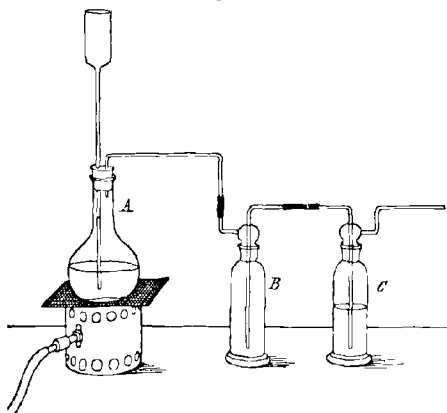
Fig. 63.



un morceau de magnésium métallique et qu'on le fasse arriver jusqu'à cet acide, il le décompose en s'unissant au chlore et en mettant l'hydrogène en liberté. Quand le dégagement de gaz a pris fin, on vérifie aisément que le gaz restant est de l'hydrogène, et que son volume est la moitié de celui du gaz chlorhydrique (1).

Dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau. — Quand on fait arriver dans l'eau de grandes quantités de gaz chlorhydrique afin de préparer de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, il y a certaines précautions à prendre en raison de la vivacité de la réaction. L'appareil dont on se sert est représenté par la figure 64. A est le récipient

Fig. 64.



où se dégage du gaz chlorhydrique, B est un flacon laveur vide, C un flacon à moitié rempli d'eau. Les deux flacons sont disposés de telle façon que le gaz entre en B par le tube court et en sorte par le tube long, tandis qu'en C il arrive par le tube long. Quand le gaz se dégage, il commence par remplir le flacon vide B, puis il passe en C, où il se dissout dans l'eau; l'air qui lui est mélangé s'échappe par le tube court qui aboutit en C. Le dégagement de gaz peut être arrêté par un accident quelconque; alors, si le flacon B n'existait pas, l'eau pourrait refluer jusque dans le récipient A par suite de la dissolution d'une partie du gaz produit dans ce récipient et l'action de l'eau sur l'acide sulfurique concentré pourrait déterminer une explosion; à tout le moins l'expérience serait manquée. C'est ce que le flacon B permet d'éviter: l'eau en refluant ne peut revenir que jusqu'à ce flacon, et, si la pression diminue davantage en A, de l'air passe de C en A à travers le liquide contenu en B. Si

(1) Pour que l'expérience réussisse, il faut que l'appareil ait été préalablement desséché avec soin; autrement, on trouve pour le gaz chlorhydrique un volume trop petit, à cause de sa grande solubilité dans l'eau. Il ne faut pas négliger non plus de ramener le gaz à la pression primitive. Le moyen le plus simple pour cela est de fermer l'éprouvette sous le mercure, puis de la transporter dans un grand récipient rempli d'eau, et de l'enfoncer jusqu'à ce que l'eau soit au même niveau à l'intérieur qu'à l'extérieur. Ceci suppose que, quand on a mesuré le volume du gaz chlorhydrique sur le mercure, ce gaz se trouvait à la pression de 1^{atm}.

la pression s'élève de nouveau en A, le liquide est refoulé de B en C, et la dissolution reprend sa marche régulière.

Outre cette disposition, il en existe beaucoup d'autres qu'on peut employer pour prévenir le reflux du liquide dans le récipient où se dégage le gaz chlorhydrique. Une des plus simples consiste à placer un tube à entonnoir ouvert dans le bouchon de ce récipient (*fig. 64*). Il est facile de se représenter ce qui se produit dans ces conditions si la pression diminue.

Quand on dissout dans l'eau des quantités un peu considérables de gaz chlorhydrique, la chaleur qui se dégage élève la température de la solution d'une façon excessive. Pour la modérer, on place le flacon dans l'eau froide ou on l'entoure de glace,

Dans la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique, on se sert de gaz chlorhydrique obtenu par des procédés différents de nos procédés théoriques. On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, phénomène dont nous exposerons plus tard la théorie.

L'eau et le gaz chlorhydrique. — La plupart des gaz se dissolvent dans l'eau moins abondamment que le gaz chlorhydrique. De plus, leur dissolution a lieu suivant une loi découverte par *Henry*, et d'après laquelle le poids de gaz dissous est proportionnel à la pression. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, cette loi ne se vérifie pas même d'une manière approximative; au contraire, la plus grande partie du gaz se dissout quelle que soit la pression, et l'augmentation de la pression ne détermine qu'une faible augmentation de la concentration.

La façon dont se comporte l'acide chlorhydrique indique qu'il intervient lors de sa dissolution un phénomène chimique particulier. Ce phénomène consiste en ce que *les éléments de l'acide chlorhydrique passent à un nouvel état quand il y a dissolution dans l'eau*. C'est un fait très remarquable que le composé du chlore et de l'hydrogène, à l'état liquide et non mélangé d'eau, ne présente pas de propriétés acides (p. 213), quoiqu'il contienne les éléments d'un acide; ce fait tient à ce que les parties constitutives de cette substance n'exercent leurs propriétés acides caractéristiques que quand, en se dissolvant dans l'eau, elle est passée à un état particulier.

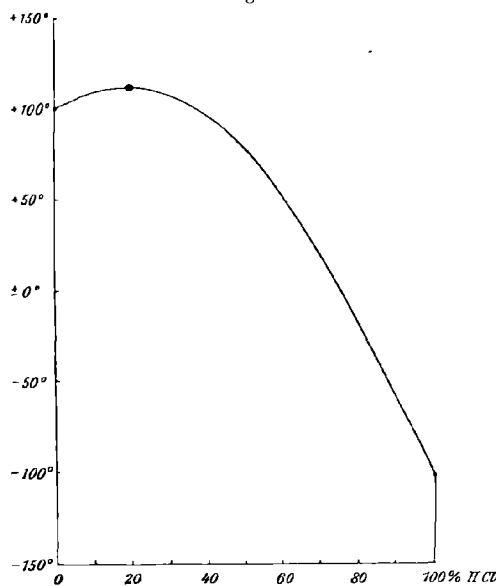
Ainsi, quand du gaz chlorhydrique se dissout dans de l'eau, il se produit deux phénomènes. Une partie de l'acide, d'autant plus considérable que la solution est plus diluée, passe dans le nouvel état en question, une autre partie se dissout sans éprouver de modification. La première de ces parties ne suit pas la loi de *Henry* sur la dissolu-

tion des gaz; la seconde se dissout conformément à cette loi. C'est pourquoi la quantité de matière dissoute croît beaucoup moins vite que la pression.

A cela se rattache un autre phénomène remarquable. L'acide chlorhydrique pur bout sous la pression atmosphérique à -102° ; l'eau bout à $+100^{\circ}$. On doit s'attendre à ce que les points d'ébullition des solutions d'acide chlorhydrique dans l'eau se trouvent entre ces deux températures. Or cela n'a lieu que pour les solutions très concentrées; celles qui sont assez diluées bouillent à une température plus élevée que l'eau, de telle sorte que l'addition à l'eau de cette substance très volatile n'augmente pas, mais au contraire diminue la volatilité de l'eau.

La courbe de la figure 65 représente les rapports existant entre la composition du liquide et son point d'ébullition; on a porté horizontalement les pourcentages d'acide chlorhydrique, et, verticalement,

Fig. 65.



les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique. Comme on le voit sur cette courbe, à la proportion d'acide 20 pour 100 correspond un maximum égal à 110° , et toutes les autres solutions ont des températures d'ébullition moins élevées que la solution à 20 p. 100.

Il en résulte, quand on distille ces solutions, le phénomène suivant. Nous admettons que, quand un mélange distille, sa température d'ébullition ne peut varier qu'*en s'élevant*; en effet, la partie qui passe d'abord est la plus volatile, et, par suite, celle qui bout à la température la plus basse; par conséquent, la partie restante doit nécessairement bouillir à une température plus élevée que le mélange primitif. Cela posé, si la concentration d'une solution est inférieure à 20 pour 100, il doit passer, par distillation, de l'acide plus dilué et à ébullition plus facile, et il doit demeurer un résidu d'acide plus fort, à point d'ébullition plus élevé. Le phénomène se poursuit

jusqu'à ce que le mélange ait atteint la concentration 20 pour 100. Cette solution ne peut pas laisser de résidu à point d'ébullition plus élevé, puisque c'est elle qui bout à la température la plus haute. *Elle ne doit donc pas être modifiée par la distillation*; et c'est ce que confirme l'expérience.

Si, au contraire, on part d'une solution qui contient plus de 20 pour 100 d'acide, il doit distiller un acide plus concentré, car le moins concentré a un point d'ébullition plus élevé et, par suite, forme le résidu. Mais, ici non plus, la séparation ne se poursuit pas indéfiniment, car, quand on est descendu à la concentration 20 pour 100, il ne peut plus se former d'acide à point d'ébullition plus élevé, et le liquide distille sans se modifier.

Ainsi, quelle que soit la concentration de l'acide dont on part, on obtient toujours, comme résidu final de la distillation, l'acide à 20 pour 100; et la partie distillée se compose d'acide plus dilué ou plus concentré, selon qu'on était parti d'un acide de concentration inférieure ou supérieure à 20 pour 100.

On a souvent commis l'erreur de considérer cet acide à température d'ébullition constante comme une combinaison chimique déterminée. Ce n'en est pas une, car la concentration de l'acide qui bout à température constante dépend de la pression sous laquelle on pratique la distillation. Pour 2^{atm},3 la concentration est de 18 pour 100, et pour 0^{atm},066 elle est de 23 pour 100.

Les considérations qui précèdent permettent, au contraire, d'affirmer d'une manière générale que toute solution dont le point d'ébullition est plus élevé que ceux des solutions de concentration voisine conservera en distillant une composition constante. Par un raisonnement tout à fait analogue, on établit que les solutions dont le point d'ébullition est *plus bas* que ceux des solutions qui l'avoisinent de part et d'autre ne peuvent être divisées par distillation en parties de composition différente. Seulement, dans ce cas, la solution de composition constante à laquelle on aboutit n'est pas un résidu, mais un liquide distillé.

Ces propriétés de l'acide chlorhydrique fournissent enfin l'explication d'un phénomène très frappant que présente le gaz chlorhydrique, et qu'on remarque également dans l'acide chlorhydrique concentré; il s'agit du fait que ces substances fument à l'air. On sait que l'eau chaude fume ou forme des nuages dans l'air, parce qu'en raison de sa température plus élevée que celle du milieu, elle émet plus de vapeur qu'il n'en peut subsister à la température de l'air ambiant. Mais l'eau qui se trouve à la température de l'air ne forme

pas de nuages, parce qu'il lui est absolument impossible d'émettre plus de vapeur que l'air n'en peut contenir. Au contraire, l'acide chlorhydrique concentré fume même sans qu'on le chauffe.

La cause en est que l'acide chlorhydrique qui se vaporise forme, avec la vapeur d'eau contenue dans l'air, un liquide dont la tension de vapeur est beaucoup plus faible que celle de l'acide concentré. C'est pourquoi cette solution se précipite sous forme de brouillard. Au contraire, l'acide dilué ne fume pas; en effet, ces vapeurs ne peuvent pas former avec la vapeur d'eau de l'air des solutions moins volatiles qu'elles-mêmes, puisqu'elles sont plus riches en eau que l'acide le moins volatile, dont la concentration est 20 pour 100. D'ailleurs l'acide concentré ne fume qu'à l'air humide; si l'on introduit de l'acide chlorhydrique dans un flacon desséché à l'intérieur au moyen d'acide sulfurique, on n'observe aucune trace de fumée ou de brouillard.

Il résulte de ces considérations que toute matière qui forme avec l'eau une dissolution (ou une combinaison) dont le point d'ébullition est sensiblement plus élevé que le sien propre, doit fumer au contact de l'air humide, ce qui ne peut arriver aux substances qui ne présentent pas cette propriété. Nous aurons souvent, dans la suite, l'occasion d'appliquer et de vérifier cette proposition.

Propriétés des acides. — L'acide chlorhydrique, dissolution dans l'eau du gaz chlorhydrique, est un acide fort. Sous le nom d'*acide* on comprend toute une série de propriétés communes à des matières de compositions diverses. La plus anciennement connue de ces propriétés est le goût acide; nous savons déjà qu'elle se rencontre dans des matières très différentes les unes des autres. Une seconde propriété que présentent les matières de goût acide est celle de colorer en rouge la teinture de tournesol (p. 179). Une troisième propriété commune à ces matières consiste à dégager de l'hydrogène au contact de certains métaux, comme le zinc ou le magnésium.

Cette dernière propriété est, à notre point de vue, la plus importante de toutes. On peut vérifier qu'elle appartient à tous les acides, en mettant en contact avec de la poudre de magnésium des liquides acides de toute espèce, comme du vinaigre, des suc de fruits acides, de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, de l'acide citrique dissous, etc. Dans tous les cas, on observe un dégagement de gaz plus ou moins considérable, et en examinant ce gaz on reconnaît que c'est de l'hydrogène.

En réservant le nom d'*acide* aux substances qui possèdent ces

propriétés, nous pouvons dire que tous les acides contiennent de l'hydrogène et en dégagent sous l'action du magnésium. On pourrait objecter que l'hydrogène provenait de l'eau dans laquelle tous les acides considérés étaient dissous, mais nous savons déjà que l'acide chlorhydrique contient de l'hydrogène, et l'analyse chimique a montré qu'il en est de même des autres acides. D'ailleurs l'eau à la température ordinaire n'a pas d'action sensible sur le magnésium.

Tous les composés de l'hydrogène ne présentent pas les propriétés en question; elles font défaut à l'eau et de même à l'alcool, au pétrole, à la stéarine, matières qui contiennent bien de l'hydrogène, car, si on les allume et si l'on tient au-dessus de la flamme un verre propre et sec, il s'y précipite immédiatement une buée de gouttes d'eau. L'hydrogène des acides doit donc se trouver dans l'état particulier dont nous avons parlé page 215, et qui leur confère leurs propriétés caractéristiques. Nous expliquerons prochainement en quoi consiste cet état particulier.

Acides et bases. — Les propriétés qui nous ont servi à caractériser les acides disparaissent quand on ajoute aux liquides acides de la soude (p. 180). Le meilleur signe de ce phénomène est le changement de coloration du tournesol. Une goutte de teinture de tournesol colore en rouge l'acide chlorhydrique dilué; si l'on verse dans cet acide ainsi coloré une solution de soude, au début la couleur ne change pas; puis il apparaît, aux endroits où tombe la soude, des taches bleues qui s'effacent quand on agite le liquide; puis, tout d'un coup, la totalité du liquide devient bleue. Il est facile, si l'on procède avec précaution, de voir que c'est une goutte unique de la solution de soude qui détermine la coloration bleue.

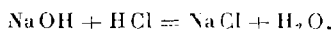
En même temps ont disparu toutes les autres propriétés des acides. Le liquide n'a plus le goût acide et ne dégage plus d'hydrogène sous l'action du magnésium. On peut faire avec tous les acides les mêmes expériences.

Il doit alors s'être produit une réaction chimique entre l'acide chlorhydrique et la soude. Pour connaître ce qu'a produit cette réaction, il suffit d'évaporer le liquide; on obtient un résidu qui présente tous les caractères du *sel marin*.

Or nous savons que le sel marin est composé de chlore et de sodium (p. 205). Quand la soude et l'acide chlorhydrique donnent du sel marin, il faut que les autres matières qu'ils contenaient se soient transformées en d'autres produits. Ces matières sont : l'hydrogène qui provient de l'acide, l'hydrogène et l'oxygène qui proviennent de

la soude. La réunion de ces éléments donne la formule de l'eau et, en effet, l'eau est le second produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude.

On exprime plus clairement ces relations en écrivant l'équation chimique du phénomène



On peut vérifier expérimentalement qu'il se forme bien de l'eau dans cette réaction. Si l'on fait passer sur un peu de soude en morceaux du gaz chlorhydrique sec, et qu'on chauffe fortement, il se produit de la vapeur d'eau que l'on peut condenser, et, si la réaction dure assez longtemps, il reste un dépôt de sel marin.

Il y a beaucoup d'autres matières qui, comme la soude, enlèvent aux acides leurs propriétés, et forment avec eux des substances nouvelles en même temps que l'eau. Elles sont faciles à reconnaître (du moins celles qui sont solubles dans l'eau) à ce qu'elles rendent sa couleur bleue à la teinture du tournesol rougie par les acides, et à ce qu'elles enlèvent aux acides la propriété de dégager de l'hydrogène en présence du magnésium ou d'autres métaux. Ce sont les mêmes matières que nous avons déjà rencontrées comme combinaisons des métaux avec le groupe hydroxyle, et auxquelles nous avons donné le nom de *bases*.

Ce nom provient de ce que les matières en question constituent la partie non volatile des sels, tandis que la plupart des acides peuvent être plus ou moins chassés de leurs combinaisons par l'action de la chaleur. La partie qui reste relativement stable sous cette action était considérée autrefois comme la plus importante; de là son nom de *base*, c'est-à-dire partie fondamentale.

Rapports de poids dans les réactions entre acides et bases. — La réaction entre acide et base qui aboutit à la formation d'un sel et d'une certaine quantité d'eau a lieu suivant des rapports de poids bien déterminés. Si nous versons une base sur un acide, il disparaîtra autant d'hydrogène qu'il en faut pour former de l'eau avec l'hydroxyle de la base, soit 1^g,01 d'hydrogène pour 17^g,01 d'hydroxyle. Tant qu'il restera de l'hydrogène en excès, le liquide gardera sa réaction acide qui, en effet, n'est pas supprimée par la présence d'autres matières. En ajoutant progressivement de nouvelles quantités de base, on finira par arriver à un moment où tout l'acide aura disparu et où il n'y aura pas encore de base en excès. A ce moment le liquide ne présentera ni les réactions des acides, ni celles

des bases; en particulier, il ne colorera le tournesol ni en rouge, ni en bleu, mais lui laissera simplement sa couleur violette. Un tel liquide s'appelle *liquide neutre*. L'eau pure et les solutions de la plupart des sels sont des liquides neutres; le sel marin, par exemple, forme des solutions neutres.

On peut tirer de ces phénomènes un grand nombre d'applications. Quand on veut former des sels en combinant des acides et des bases, on se sert du tournesol (dont le mode d'emploi le plus commode est le papier de tournesol) pour vérifier si les proportions des matières employées sont exactes; tant que le papier bleu passe au rouge, il n'y a pas assez de base; si le papier rouge se colore en bleu, il n'y a pas assez d'acide.

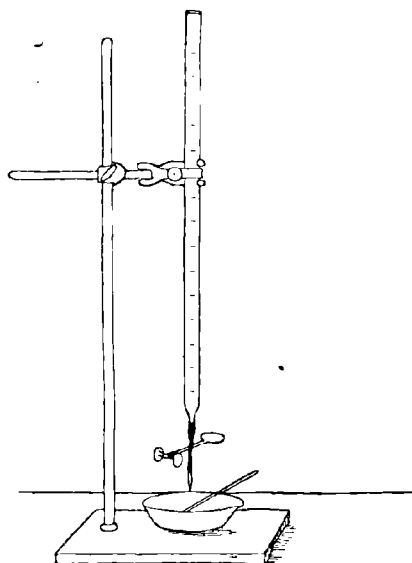
Le papier de tournesol peut aussi servir à montrer si un sel donné est mélangé d'impuretés acides ou basiques.

Titrage des acides et des bases. — L'application la plus importante de ces phénomènes est la mesure des concentrations des acides et des bases. Si l'on emploie toujours la même solution de soude, la quantité de cette solution nécessaire pour neutraliser diverses solutions d'un acide sera proportionnelle à la quantité d'acide contenue dans chaque solution.

Les mesures fondées sur ce principe s'exécutent de la façon suivante. On place la solution de soude dans un tube de 1^{cm} à 2^{cm} de diamètre, divisé par des traits gravés en centimètres cubes et fractions de centimètre cube, et fermé en bas par un robinet. On emploie généralement comme fermeture un petit tube de caoutchouc comprimé par une pince de laiton; pour mieux régler l'écoulement on y ajuste un tube de verre étiré. Cet appareil porte le nom de *burette* (*fig. 66*).

Pour mesurer la quantité d'acide contenue, par exemple, dans un échantillon donné d'acide chlorhydrique, on verse dans cet acide une goutte de teinture de tournesol; on remplit la burette de solution de soude jusqu'au zéro

Fig. 66.



de la graduation, en prenant soin qu'il n'y ait pas de bulle d'air dans le robinet ni dans le petit tube d'écoulement. Puis on fait couler la soude sur l'acide jusqu'à ce que la couleur rouge de l'acide fasse brusquement place à la couleur bleue. On peut prévoir l'approche de ce moment, car peu de temps avant il commence à se produire, aux endroits où tombe la soude, des taches bleues qu'on fait disparaître en agitant le liquide. A partir de ce moment, on verse la soude goutte à goutte, et l'on peut mesurer à une goutte près la quantité pour laquelle apparaît la coloration bleue. La graduation de la burette permet de lire la quantité de soude employée et de calculer d'après cette quantité la quantité d'acide.

Pour faire ce calcul il faut connaître la teneur de la solution de soude. D'ordinaire on la prépare de telle façon qu'il y ait la valeur en grammes d'un poids de combinaison de soude, soit 40^g,06, dissoute dans 1^l d'eau. Cette solution s'appelle solution *normale*; il en faut exactement 1^l pour neutraliser la quantité d'acide qui contient 1^g,01 d'hydrogène, soit pour l'acide chlorhydrique 36^g,46. Si l'on a employé n centimètres cubes de la solution de soude, il doit y avoir dans le liquide étudié $\frac{n \times 36,46}{1000}$ grammes d'acide chlorhydrique.

D'ordinaire, on se propose de déterminer, non pas des quantités absolues d'acide, mais la concentration de solutions données.

Fig. 67.



Pour la connaître, il faut doser l'acide contenu dans une quantité de solution déterminée. Cette quantité peut être évaluée par pesée, mais il est plus commode de la mesurer volumétriquement. On se sert pour cela d'appareils qui portent le nom de *pipettes* (fig. 67). Ce sont de fins tubes de verre, élargis à leur partie moyenne. Ils sont construits de manière que le volume compris entre une extrémité et une marque gravée sur le col soit égal à un nombre rond de centimètres cubes. On les remplit au-dessus de la marque en aspirant le liquide, puis on ferme avec l'index et l'on fait couler le liquide jusqu'à ce qu'il s'arrête à la marque. Alors on vide la pipette dans le récipient où l'on veut faire la mesure.

En neutralisant le liquide avec la soude de la burette, ce qui s'appelle *titrer*, on obtient la quantité d'acide contenue dans le volume mesuré, et il est facile d'en conclure la quantité d'acide par unité de volume, c'est-à-dire la concentration. Si, par exemple, nous avons mesuré s^{cm^3} d'acide avec la pipette, et employé n^{cm^3} de soude normale, la concentration est de $\frac{n}{s}$ poids de combinaison par litre, autrement dit $\frac{n}{1000 s}$ par centimètre cube. Soit M le poids de combinaison

de l'acide; alors $\frac{Mn}{1000s}$ représente la quantité d'acide par centimètre cube.

Analyse quantitative. — Ce procédé de mesure chimique au moyen de liquides de concentration connue est ce qu'on appelle l'*analyse quantitative*; faire l'analyse quantitative d'un liquide, c'est le *titrer*. Cette méthode n'a pas pour unique application le dosage réciproque des acides et des bases; il y a un certain nombre de réactions qui ont lieu en solution aqueuse et s'accompagnent de changements de couleur ou d'autres phénomènes frappants. Chacune d'elles peut servir de principe à une méthode d'analyse quantitative.

Les solutions qui contiennent par litre la valeur en grammes d'un poids de combinaison du réactif, s'appellent *solutions normales*. Celles qui contiennent $\frac{1}{10}$ de ce poids s'appellent *décinormales*, etc. Pour préparer les solutions on pèse les quantités de matière nécessaires et on les met dans des récipients du volume que l'on veut avoir. Une marque annulaire au col du récipient limite exactement le volume (*fig. 68*). On appelle ces récipients *ballons jaugés*.

Enfin, on se sert encore dans l'analyse quantitative d'*éprouvettes graduées* (*fig. 69*), quand on a à mesurer de grandes quantités de liquide dont le volume ne s'exprime pas en nombres ronds. Ce sont des éprouvettes à pied, munies d'une graduation gravée.

Fig. 68.

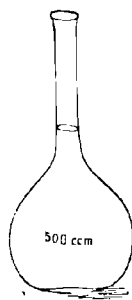
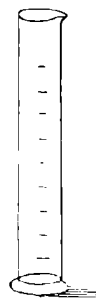


Fig. 69.



Les ions. — Nous avons déjà plusieurs fois remarqué que l'hydrogène des acides diffère essentiellement, par ses propriétés, de l'hydrogène des autres composés. Il présente des réactions qui sont toujours les mêmes, quelles que soient les autres parties constitutives des acides. En particulier, il peut toujours être remplacé par des métaux, et c'est de lui que vient la propriété, commune à tous les acides, de rougir le tournesol.

De même, l'hydroxyle des différentes bases présente des propriétés constantes. C'est à cause de lui que les bases bleussent le tournesol rouge et forment sous l'action des acides, avec production d'eau, des composés nouveaux, des sels. Ces propriétés n'appartiennent qu'à l'hydroxyle des bases; les autres composés qui contiennent le groupe hydroxyle, et l'on en connaît un grand nombre, ne les présentent pas.

Enfin, dans les sels également, les parties constitutives présentent des propriétés chimiques indépendantes des combinaisons où elles sont comprises. C'est ce que montre, par exemple, le fait suivant :

Quand on ajoute, à une solution diluée d'acide chlorhydrique, une certaine quantité d'un sel d'argent soluble, par exemple l'azotate d'argent (pierre infernale), il se produit aussitôt un précipité blanc; ce précipité, quand on l'agite, se rassemble en flocons qui ont l'aspect du lait caillé; il a la propriété de se colorer en gris sous l'action de la lumière.

Si, maintenant, on prépare différents sels au moyen de l'acide chlorhydrique, soit en le décomposant par des métaux, soit en le saturant avec des bases, tous ces sels possèdent la même propriété; tous donnent avec les sels d'argent le même précipité, et le métal qui a formé le sel, en réagissant avec l'acide chlorhydrique, est sans influence sur la formation et sur la nature de ce précipité.

Cette indépendance des propriétés n'est pas du tout un fait général. L'eau et l'eau oxygénée sont des exemples de combinaisons qui contiennent l'hydrogène ou l'hydroxyle sans présenter les propriétés des acides ou des bases; de même il y a beaucoup de composés du chlore qui ne donnent pas de précipité avec les sels d'argent.

Pour mieux embrasser l'ensemble des phénomènes chimiques, il est utile de comprendre dans une classe spéciale les matières qui présentent ainsi des réactions communes. Nous l'appellerons *classe des sels*; le mot *sel*, employé dans ce sens large, s'applique aux acides et aux bases comme aux sels proprement dits.

La propriété caractéristique de ces matières est qu'une partie constitutive d'un sel en solution présente des réactions propres, indépendantes de l'autre partie constitutive. Cette relation est réciproque : l'autre partie constitutive a aussi ses réactions propres, indépendantes de la première.

Ainsi, l'acide chlorhydrique présente, d'une part, les propriétés de sa partie chlore, puisqu'il donne avec les solutions de sels d'argent le précipité que nous avons décrit. D'autre part, il présente les propriétés de sa partie hydrogène, puisque sous l'action du magnésium il dégage de l'hydrogène. La première de ces propriétés lui est commune avec tous les composés salins du chlore; la seconde lui est commune avec toutes les combinaisons salines de l'hydrogène, c'est-à-dire avec tous les acides.

On appelle *ions* ces parties constitutives des sels qui réagissent indépendamment les uns des autres. Ce nom d'*ion* leur a été donné

à propos de leurs propriétés électriques, que nous expliquerons incessamment. L'hydrogène existe donc dans les acides à l'état d'ion hydrogène, et le chlore existe dans les sels du chlore à l'état d'ion chlore. La propriété de rougir le tournesol appartient à l'ion hydrogène, la propriété de précipiter les sels d'argent appartient à l'ion chlore.

Les ions se distinguent donc des parties constitutives ordinaires des autres combinaisons chimiques en ce qu'ils ont toujours les mêmes propriétés, quel que soit l'autre ion avec lequel ils sont associés; ils se distinguent également des éléments libres ou des combinaisons de même composition, d'abord en ce qu'ils ont des propriétés différentes, ensuite en ce qu'ils se présentent toujours par couples. Ainsi l'ion hydrogène des acides est absolument différent du gaz hydrogène ordinaire; tandis qu'il présente les réactions acides que nous avons plusieurs fois expliquées, le gaz hydrogène n'en possède aucune; et, tandis que l'hydrogène libre est gazeux et faiblement soluble dans l'eau, l'ion hydrogène ne nous est connu qu'en solution. De plus, on ne trouve l'ion hydrogène que dans les solutions aqueuses des acides; et dans ces solutions existe en même temps l'autre partie constitutive des acides, laquelle présente aussi les propriétés des ions. Ainsi l'autre ion de l'acide chlorhydrique doit être le chlore, puisque cet acide ne contient aucun autre élément (p. 206). Cet ion chlore a, de son côté, des propriétés qui sont identiques dans tous les sels dont il fait partie (p. 224) lui aussi, l'ion chlore est absolument différent de l'élément chlore à l'état ordinaire; il n'a ni sa couleur, ni son odeur, ni ses propriétés décolorantes; il n'existe pas à l'état de gaz, mais seulement en solution.

Nous avons déjà étudié un cas où deux matières ont la même composition chimique et cependant manifestent des propriétés toutes différentes: c'est celui de l'oxygène et de l'ozone (p. 97). Nous avons donné à ce phénomène le nom d'*allotropie*. De même, nous considérerons le gaz hydrogène et l'ion hydrogène comme deux états allotropiques du même élément; la même remarque s'applique au chlore. Il y a aussi des ions complexes qui, tout en ayant la même composition chimique que d'autres matières qui ne sont pas des ions, présentent des propriétés toutes différentes. Tel est, par exemple, le cas de l'hydroxyle par rapport à l'eau oxygénée. Dans le cas des matières composées le phénomène analogue à l'allotropie s'appelle *isomérisation*; les ions complexes sont donc des isomères des matières de même composition qui ne sont pas des ions.

La différence essentielle que nous avons trouvée entre les états allotropiques d'une même matière (p. 97), et qui consiste en ce

qu'ils ne contiennent pas la même quantité d'*énergie*, existe également entre les ions et les matières de même composition, mais qui ne sont pas des ions. Entre le chlore à l'état d'ion et le chlore à l'état gazeux la différence d'énergie est considérable : le gaz chlore contient beaucoup plus d'énergie que l'ion chlore. Dans le cas de l'hydrogène, la différence est petite. Il y a aussi des cas où c'est, au contraire, l'ion qui contient plus d'énergie.

Les sels sont les électrolytes. — Les propriétés chimiques des sels nous ont conduit à les regarder comme une catégorie spéciale de matières composées, caractérisée par l'indépendance réciproque de leurs parties constitutives. Nous avons maintenant à nous demander si à ces traits caractéristiques se rattachent encore d'autres propriétés communes. Les faits donnent une réponse affirmative ; les sels présentent encore beaucoup d'autres propriétés communes que nous étudierons plus tard en détail. Cependant, il en est une si importante et qui demande des explications si développées qu'il convient d'en traiter dès à présent. Il s'agit de la façon dont les sels se comportent sous l'action du courant électrique.

On sait que les matières diffèrent les unes des autres par leurs propriétés électriques : il y a des corps conducteurs et des corps non conducteurs. Les métaux sont conducteurs, le soufre est un exemple de non conducteur (p. 8).

Les conducteurs se divisent eux-mêmes en deux classes. La première est formée par les métaux. Le passage d'un courant électrique ne leur fait pas éprouver d'autres modifications qu'une élévation de leur température.

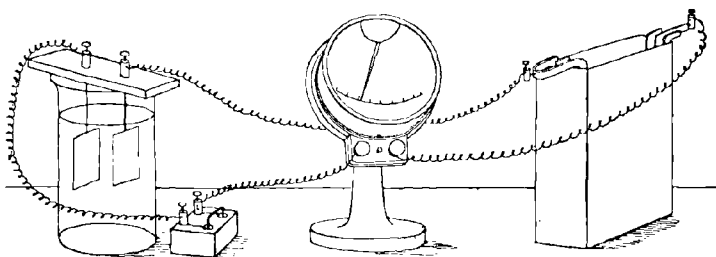
La seconde classe de conducteurs comprend principalement les solutions dans l'eau de certaines substances. En même temps qu'elles sont traversées par le courant, elles subissent un changement chimique : elles sont chimiquement décomposées en leurs parties constitutives, qui se déposent séparément sur les *électrodes*, c'est-à-dire aux endroits où aboutissent les conducteurs métalliques.

On appelle *électrolyse* ce phénomène de décomposition chimique sous l'action du courant électrique ; et les matières qui présentent ce phénomène, c'est-à-dire les conducteurs de seconde espèce, portent le nom d'*électrolytes*. Les extrémités métalliques par lesquelles le circuit aboutit à l'électrolyte sont les *électrodes*. Nous avons déjà plus d'une fois fait usage des phénomènes d'électrolyse pour séparer et caractériser par un procédé simple les parties constitutives d'un électrolyte (p. 165, 208).

L'étude approfondie des matières qui possèdent la propriété électrolytique a montré que ce sont justement les matières composées d'ions, autrement dit les sels, et seulement les sels. *Les sels sont les électrolytes*, c'est-à-dire que la propriété de conduire le courant électrique en se décomposant sous son action, est inséparablement liée à l'existence d'ions, c'est-à-dire de parties constitutives réciproquement indépendantes dans leurs réactions.

Ainsi l'eau, par exemple, n'est pas un électrolyte (¹). On peut vérifier ce fait à l'aide de l'appareil à électrolyse de la figure 70. Cet appareil se compose d'un gobelet de verre qu'on remplit de liquide à étudier, et auquel on fait arriver par deux électrodes de platine le

Fig. 70.



courant d'une pile (ou d'un accumulateur). On choisit le platine parce qu'il n'est pas attaqué par les substances qui se dégagent aux électrodes; la plupart des autres métaux ne sont pas aussi résistants. Pour reconnaître si le courant passe dans le liquide on se sert d'un signal quelconque, par exemple d'une sonnerie électrique. On peut en même temps mesurer le courant en employant comme indicateur un instrument de mesure des courants, un ampèremètre (l'instrument doit indiquer les centièmes d'ampère).

Si l'on remplit le récipient d'eau pure et qu'on ferme le courant, l'ampèremètre n'indique pas de déviation. Mais, si l'on ajoute au liquide un peu d'acide chlorhydrique, de soude ou de sel marin, immédiatement il passe un courant, l'ampèremètre indique une déviation et il se dégage des gaz aux électrodes.

(¹) À strictement parler l'eau est un électrolyte, mais un électrolyte extraordinairement faible. Un cube d'eau d'un centimètre carré de section conduit moins l'électricité qu'un prisme de mercure d'un centimètre carré de section et d'un million de kilomètres de longueur. Nous étudierons plus tard les propriétés de l'eau qui dérivent de cette faible conductibilité; pour le moment, nous en faisons abstraction afin de ne pas trop compliquer notre exposé.

Anions et cations. — L'étude approfondie de ce qui se passe dans les électrolytes sous l'action du courant électrique a conduit aux résultats suivants :

L'hydrogène des acides se dégage toujours à l'électrode qu'on appelle *négative*, c'est-à-dire à celle où le courant quitte l'électrolyte pour passer dans le conducteur métallique. A la même électrode se déposent les métaux des sels. Il est facile de le voir quand on décompose un sel d'argent ou de cuivre dans l'appareil que nous venons de décrire : l'argent forme de longs cristaux en forme d'aiguilles, le cuivre recouvre l'électrode d'une couche métallique rouge, qui a la couleur du cuivre pur.

Les ions qui viennent se déposer sur l'électrode négative sont appelés *cations* ⁽¹⁾ et cette électrode porte le nom de *cathode*. L'hydrogène est le cation des acides ; dans les sels et les bases, les cations sont les métaux.

A l'autre électrode, dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique et des composés métalliques salins du chlore, se dépose le chlore, qu'il est facile de reconnaître à sa couleur et à ses réactions. Les ions qui se meuvent dans ce sens, opposé à celui des cations, s'appellent *anions*. Le chlore est donc l'anion de l'acide chlorhydrique et des chlorures métalliques. L'électrode où se déposent les anions s'appelle l'*anode*.

Pour la brièveté, nous avons donné jusqu'ici le nom d'*ions* aux produits qui se déposent aux électrodes. Mais il faut se bien souvenir que les ions ne conservent leur nature que tant qu'ils sont en solution. Aux électrodes le courant électrique passe dans les conducteurs métalliques en même temps que les ions s'y déposent. Il se produit donc aux électrodes une transformation des ions en leurs formes allotropiques ou isomères (p. 225) ; à cette transformation se rattache un changement dans leur état électrique, que nous allons maintenant étudier.

Première loi de Faraday. — Par une série de mesures précises, Faraday a établi la loi suivante (1833) : la quantité des matières qui se déposent aux électrodes est rigoureusement proportionnelle à l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyte. Cette constatation conduit à penser que le passage de l'électricité dans les électrolytes est lié au déplacement simultané des ions, de telle sorte qu'il ne peut se produire dans les électrolytes de courant qui ne soit pas transporté par les ions.

(1) Ce nom signifie que ces ions se déplacent dans le sens du courant électrique.

D'après la relation que nous avons énoncée entre la direction du courant et la nature chimique des matières qui se séparent, il faut considérer les cations (c'est-à-dire l'hydrogène et les métaux à l'état d'ions) comme les véhicules de l'électricité positive, tandis que l'ion chlore transporte l'électricité négative. Aux électrodes le courant quitte les ions et se propage dans le conducteur métallique sans déplacement de matière.

On peut donc se représenter la différence entre les ions et les éléments, ou les combinaisons qu'ils constituent, en considérant les ions comme des matières chargées d'électricité, tandis que les matières à l'état ordinaire ne sont pas électrisées. Cette notion correspond bien aux faits observés, et l'on peut s'en servir sans déterminer d'une façon plus précise les rapports qui existent dans les ions entre la charge électrique et la matière. Cette nouvelle conception des ions n'est pas contradictoire avec la première idée que nous en avons donnée (p. 226), savoir que les ions diffèrent des non-ions de même composition par la quantité d'énergie qu'ils contiennent. En effet, un corps chargé d'électricité contient nécessairement, en raison de cette charge, une autre quantité d'énergie que le même corps non électrisé.

Unités électriques. — Pour exprimer clairement les rapports des phénomènes chimiques avec les phénomènes électriques, il faut rappeler ici quelques lois fondamentales de l'électricité.

Différents appareils, comme les piles galvaniques, les dynamos, les piles thermoélectriques, etc., permettent de produire dans les corps conducteurs de l'électricité le phénomène qu'on appelle *courant électrique*. Ce phénomène permet d'obtenir dans toutes les régions du conducteur des travaux de toute sorte : des effets mécaniques, des décompositions chimiques, de la chaleur, de l'énergie sous toute autre forme. Ainsi le courant électrique représente une forme particulière de l'énergie.

On peut mesurer le courant électrique en appliquant la loi de Faraday que nous venons d'énoncer, et d'après laquelle la *quantité d'électricité* qui traverse un électrolyte est dans un temps donné proportionnelle à la *quantité de matière* décomposée dans le même temps. Si l'on intercale sur le trajet du courant une cuve à électrolyse, la quantité de gaz qui se dégage mesure la quantité d'électricité qui traverse le récipient. On entend par *intensité* du courant la quantité d'électricité qui passe divisée par le temps que dure son passage, autrement dit la quantité d'électricité qui passe dans l'unité

de temps; la quantité de gaz qui se dégage dans l'unité de temps mesure donc l'intensité du courant.

L'unité de quantité d'électricité est le *coulomb*; elle a été choisie pour des raisons que nous n'exposerons pas ici. Pour rapprocher le coulomb d'une quantité qui nous soit familière, nous indiquerons que le dégagement de 1^g,01 d'hydrogène nécessite le passage de 96 540 coulombs à travers l'électrolyte.

L'intensité d'un courant qui fait passer 1 coulomb par seconde à travers le conducteur est égale à un *ampère*. Pour qu'un courant de 1 ampère produise le dégagement de 1^g,01 d'hydrogène, il faut donc qu'il traverse l'électrolyte pendant 96 540 secondes, ce qui fait 26 heures 49 minutes.

Le nombre d'ampères ne suffit pas à définir un courant : des courants de même nombre d'ampères peuvent produire des effets très variés selon la nature des conducteurs. Il en est d'un courant électrique comme d'un courant d'eau, qui, à quantité d'eau constante, peut fournir des travaux très différents suivant la pression ou la hauteur de chute. Dans le cas du courant électrique, la quantité analogue à la pression s'appelle *tension*, et l'unité de tension est le *volt*. Pour le moment, nous n'avons pas à nous occuper de cette quantité.

Les courants très faibles se mesurent en millièmes d'ampère (milliampères).

On trouve dans le commerce des appareils, fondés sur l'action magnétique des courants, et qui donnent l'intensité des courants directement en ampères. Dans les recherches chimiques, le type d'appareil le plus commode est celui sur lequel on peut lire immédiatement le milliampère; quand il s'agit de mesurer des courants plus forts, on associe à ces appareils des instruments auxiliaires (shunts) qui réduisent l'intensité à une fraction (ordinairement $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{100}$) de sa valeur primitive.

Deuxième loi de Faraday. — De la loi suivant laquelle les ions des électrolytes sont liés à des quantités d'électricité déterminées, on peut immédiatement tirer des conséquences importantes, qui augmentent considérablement la portée de l'électrochimie.

Une solution d'acide chlorhydrique est un corps neutre au point de vue électrique; par suite, quand l'ion hydrogène y prend une charge positive de cette importance, il faut qu'il existe d'autre part de l'électricité négative en quantités égales. Ces quantités sont attachées au chlore, qui passe ainsi à l'état d'ion chlore. D'après la loi

des poids de combinaison, il y a, pour 1^g,01 d'hydrogène, 35^g,46 de chlore; par suite, 1 molécule-gramme, autrement dit 35^g,46 d'ion chlore, sont liés à une quantité d'électricité négative égale à 96540 coulombs.

D'autre part, toutes les solutions de sels quelconques sont aussi électriquement neutres. Si donc on considère, par exemple, des quantités de différents chlorures, telles que chacune contienne 35^g,46 de chlore, il faut que les quantités correspondantes des différents métaux, quelle que soit leur nature, contiennent toutes 96540 coulombs d'électricité positive. Or ces quantités sont égales aux poids de combinaison des métaux considérés qui s'unissent à un poids de combinaison du chlore. Nous arrivons donc à cette conclusion générale :

Les quantités de différents ions qui sont liées à des quantités d'électricité égales sont entre elles dans le même rapport que les poids de combinaison des ions considérés.

La loi n'est valable sous cette forme que si l'on choisit les poids de combinaison de telle manière qu'ils correspondent à 1^g,01 d'hydrogène ou à 35^g,46 de chlore. Il y a des métaux dont un poids de combinaison s'unit à deux, trois ou plusieurs poids de combinaison du chlore. La quantité d'électricité attachée à ces métaux est un multiple convenable de la quantité correspondant à un poids de combinaison du chlore. On appelle ces métaux *plurivalents*; il y a aussi des anions plurivalents. Nous reviendrons plus tard à l'étude de ces faits.

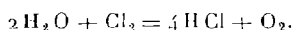
La loi que nous venons d'énoncer a été également découverte par Faraday et porte le nom de *loi de Faraday*. La loi de Faraday comprend donc deux lois qui sont liées entre elles, mais qui, néanmoins, expriment deux choses distinctes. En résumant le tout, on peut l'énoncer sous la forme suivante :

Dans les électrolytes, l'électricité ne se meut qu'avec leurs parties constitutives, les ions. Les quantités d'électricité transportées sont proportionnelles aux quantités des ions; elles sont en valeur absolue égales à 96540 coulombs, ou à un multiple de ce nombre, par molécule-gramme.

La loi de Faraday a une certaine analogie avec la loi de Gay-Lussac, relative aux volumes des gaz dans les combinaisons chimiques. De même que les quantités de gaz d'égal volume sont entre elles comme les poids de combinaison correspondants ou leurs multiples, de même les quantités d'ions chargées de la même quantité d'électricité sont entre elles comme les poids de combinaison ou leurs fractions.

Produits primaires et produits secondaires de l'électrolyse. — Si l'on soumet à l'électrolyse de l'acide chlorhydrique très dilué, il se dégage à la cathode de l'hydrogène comme auparavant, mais, à l'anode, il apparaît, au lieu de chlore, une quantité d'oxygène équivalente.

Cela provient de ce que l'eau est décomposée par le chlore, avec formation d'acide chlorhydrique et dégagement d'oxygène, suivant l'équation (p. 201)



Ce phénomène n'a lieu avec une vitesse mesurable qu'à la lumière; mais nous avons le droit d'admettre, comme dans les autres cas analogues, qu'il se produit aussi sans intervention de la lumière, mais alors très lentement. En fait, à l'aide du platine ou d'autres matières catalytiques, on peut rendre cette réaction assez rapide pour être mesurable même dans l'obscurité.

Pour s'expliquer la production de l'oxygène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique dilué, on admet donc d'ordinaire qu'il se dégage d'abord du chlore, mais que ce chlore agit sur l'eau et donne avec elle de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique. Aussi dit-on de l'oxygène ainsi obtenu que c'est un *produit secondaire* de l'électrolyse.

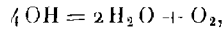
Il y a contre cette manière de voir des objections qui se ramènent à ceci : après que le courant a *décomposé* l'acide chlorhydrique, cet acide devrait se *former* de nouveau, dans les mêmes conditions, aux dépens de l'eau présente. On peut éviter cette hypothèse par des considérations que nous n'exposerons pas ici; nous nous en tiendrons à cette conception dont l'emploi n'offre aucun désavantage et qui facilite le raisonnement.

Il y a souvent, dans l'électrolyse, formation de produits secondaires; cela arrive quand les ions, une fois déchargés de leur électricité, ne constituent pas des substances stables dans les conditions où ils se trouvent.

Ainsi le cuivre et l'argent se séparent de leurs sels, comme nous l'avons dit, à l'état de métaux; ce sont donc des produits primaires. Au contraire, dans l'électrolyse du chlorure de sodium, il apparaît bien du chlore à l'anode (pourvu qu'on opère en solution concentrée), mais à la cathode on obtient, au lieu du sodium, de l'hydrogène. Cela tient à ce que le sodium, *produit primaire* de l'électrolyse, n'est pas stable en présence de l'eau de la solution : il faut qu'il passe immédiatement à l'état de soude avec dégagement d'hydrogène (p. 100). Dans ce cas encore, on peut admettre qu'il se sépare bien du sodium, mais que, au moment même où il passe de l'état d'ion à l'état métal-

lique, il réagit sur l'eau avec formation de produits secondaires. De fait, on trouve aussi de la soude à la cathode, car, si l'on verse dans le liquide de la teinture rouge de tournesol, elle se colore aussitôt en bleu.

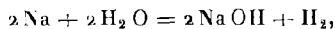
Si l'on soumet à l'électrolyse une solution de soude, c'est-à-dire d'hydrate de sodium, il se dégage à la cathode de l'hydrogène, pour les mêmes raisons que nous venons de donner. A l'anode se décharge l'ion hydroxyle OH. Cet ion ne subsiste pas isolé, mais on connaît le composé qui contient 2OH, l'eau oxygénée O_2H_2 . Cette matière elle-même, par suite de son instabilité, ne se forme pas ou ne subsiste qu'à l'état de traces. Il se produit la réaction



et il apparaît de l'oxygène libre. Cet oxygène doit donc être, lui aussi, considéré comme un produit secondaire.

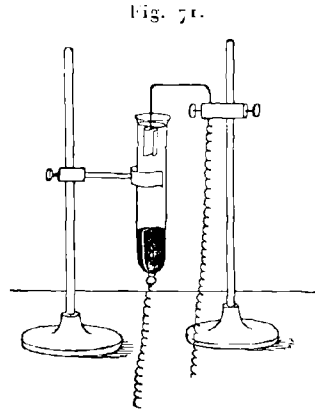
Que les produits de l'électrolyse soient primaires ou secondaires, la loi de Faraday se vérifie nécessairement. En effet, les quantités des produits secondaires sont liées aux quantités des produits primaires par des équations chimiques simples, et, par suite, chacun d'eux se forme nécessairement en quantités proportionnelles et chimiquement équivalentes aux quantités des produits primaires.

Il arrive que, par de petits changements dans les conditions de l'expérience, on puisse obtenir à volonté soit les produits primaires, soit les produits secondaires. Si, par exemple, dans l'électrolyse de l'hydrate ou du chlorure de sodium, on remplace la cathode de platine par une cathode de mercure (*fig. 71*), il ne se dégage pas d'hydrogène, et le sodium lui-même se dissout dans le mercure. Si, ensuite, on transporte dans de l'eau pure ce mercure qui contient le sodium en solution, il se produit lentement la transformation suivante :



de l'hydrogène se dégage, et le liquide obtenu réagit comme une base.

Dissociation des électrolytes. — Voici un autre fait important, qui jette une lumière nouvelle sur la différence entre les électrolytes et



les non électrolytes. Nous avons expliqué plus haut qu'on peut déterminer le poids molaire des substances solubles dans l'eau en se fondant sur le déplacement qu'elles font subir au point de congélation de l'eau. 1 molécule-gramme d'une matière quelconque, dissoute dans 1^l d'eau, abaisse le point de congélation de 1°,85. Si l'on mesure la quantité d'acide chlorhydrique qui produit cet abaissement, on trouve qu'il suffit d'environ 19^g. Or le plus petit poids molaire qu'on puisse admettre pour l'acide chlorhydrique est 36,46, somme des poids de combinaison du chlore et de l'hydrogène; c'est du reste cette valeur du poids molaire qui correspond à la densité du gaz chlorhydrique (p. 208). Nous sommes donc en présence de phénomènes nouveaux, qui demandent une interprétation spéciale.

Cette explication nous est fournie par les faits que nous venons d'exposer au sujet de l'indépendance des ions. Dans les autres composés de l'hydrogène, par exemple dans le pétrole, l'alcool, l'eau, le sucre, etc., on ne trouve pas de propriété commune qu'on puisse rattacher à la présence de l'hydrogène. Quand on détruit ces matières et qu'on obtient de l'eau par leur combustion, alors seulement se révèle la présence de l'hydrogène qu'elles contenaient. Il en est tout autrement des matières qui contiennent l'ion hydrogène; elles ont précisément pour caractère de présenter toujours les propriétés qui proviennent de l'hydrogène. L'hydrogène, à l'état d'ion, a donc dans ces matières une existence indépendante; on y discerne nettement la présence et les propriétés de cet ion.

Nous concluons de là que la solution d'acide chlorhydrique contient en réalité deux substances distinctes, l'ion hydrogène et l'ion chlore, tandis que l'acide chlorhydrique gazeux ne contient, d'une façon certaine, que la combinaison, et non ses parties séparées. Une solution de 36^g,46 d'acide chlorhydrique ne contient donc pas 1^{mol} de composé, mais 2 molécules-grammes, une de chaque espèce d'ions. C'est pour cela qu'elle abaisse doublement le point de congélation. Cette dernière constatation, elle aussi, nous conduit à cette conclusion que les ions doivent être considérés comme des matières indépendantes.

La théorie atomique peut fournir de ces faits une représentation intuitive assez fidèle. Des recherches faites sur la conductibilité des électrolytes il résulte que le déplacement de l'électricité s'accomplit dans ces liquides absolument comme dans les conducteurs métalliques et, en particulier, qu'il a lieu sans dépense de travail, tant que les matières ne viennent pas, aux électrodes, se déposer séparément et se transformer. En d'autres termes l'électricité se meut

librement dans les électrolytes. Comme, d'autre part, l'électricité ne se meut qu'avec les ions (p. 228), il faut en conclure que les ions, véhicules des charges électriques dans les électrolytes, sont à l'état libre.

De ces considérations générales se tire immédiatement une conséquence importante : l'écart, par rapport à la loi de l'abaissement du point de congélation, et la conductibilité sont deux phénomènes qui doivent aller parallèlement l'un à l'autre; quand l'un d'eux se produit, il faut que l'autre ait lieu également, et cette dépendance réciproque doit être régulière. L'expérience a montré que ces conclusions sont parfaitement fondées. On doit au savant suédois *Arrhénius* (1887) la découverte de cette importante relation.

On désigne du nom de *dissociation électrolytique* le fait que certaines substances (celles que nous continuerons à appeler du nom générique *de sels*), quand elles se trouvent en solution aqueuse, se divisent en parties indépendantes, les ions. Cette expression a été formée d'après le mot *dissociation*, depuis longtemps en usage pour désigner la décomposition particelle des matières en parties plus simples. L'adjectif *électrolytique* se rapporte au phénomène concomitant, à la conductibilité électrique qui existe dans tous les cas où se produit cette sorte de dissociation.

Solutions électrolytiques. — Les propriétés électrolytiques que nous venons de décrire ne s'observent que dans des solutions, et nous devons nous demander s'il existe un lien entre la dissociation électrolytique et l'état de solution. En réalité les deux choses sont liées dans une très large mesure. A la température ordinaire les sels *dissous* sont les seules substances qui présentent une conductibilité électrolytique assez marquée; quant aux matières pures, ou bien elles ne conduisent pas du tout l'électricité, ou elles la conduisent extrêmement mal. Cela est vrai pour les trois états physiques, et spécialement pour les liquides. A des températures plus élevées les matières pures, par exemple les sels ordinaires en fusion, commencent à devenir conductrices.

D'autre part, la conductibilité électrolytique appartient principalement aux solutions aqueuses. Les solutions des sels dans d'autres liquides ont parfois une certaine conductibilité, mais elle est en général beaucoup moindre que celle des dissolutions des mêmes matières dans l'eau. Ainsi l'eau occupe, à ce point de vue, une position exceptionnelle.

Ces différents faits apparaissent clairement dans le cas de l'acide

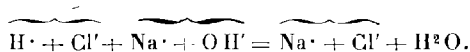
chlorhydrique. On peut transformer le gaz chlorhydrique pur en un liquide pur (p. 213), qui ne présente pas de propriétés acides tant qu'il n'est pas additionné d'un peu d'eau. Ce liquide ne dégage pas d'hydrogène sous l'action des métaux et il est plutôt indifférent au point de vue chimique. C'est seulement quand on dissout le HCl pur dans l'eau que se manifestent les propriétés caractéristiques des acides; elles tiennent à la présence de l'ion hydrogène, qui n'apparaît que dans la solution aqueuse.

Comme la plupart des réactions chimiques, et en particulier les réactions analytiques, c'est-à-dire celles qui servent à caractériser les diverses substances, ont lieu en solution aqueuse, il est très important de savoir que les sels s'y trouvent à l'état d'ions. Aussi dirons-nous dans la suite, à propos de tous les composés dont nous parlerons, s'ils forment des ions et quels sont ces ions.

Pour désigner les substances à l'état d'ions on fait précéder, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, du mot *ion* le nom de la substance dont il s'agit.

On aura quelquefois besoin de distinguer des autres matières celles qui sont à l'état d'ions. Dans ce but, on affectera les cations d'un point et les anions d'un trait. Ainsi H⁺ représente l'ion hydrogène, Cl⁻ représente l'ion chlore. Comme, dans toute solution, il doit y avoir des quantités d'anions et de cations chimiquement équivalentes (p. 231), chacun des deux membres d'une équation chimique complète où se trouvent des ions doit contenir autant d'anions qu'il contient de cations.

Par exemple, si l'on veut mettre en évidence le rôle des ions dans la formation du chlorure de sodium au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique, on le représentera par l'équation suivante :

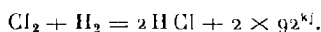


Cette formule exprime que, dans cette transformation, l'ion chlore et l'ion sodium ne subissent pas de changement; et, en effet, dans la solution de sel marin obtenue, ils conservent leurs réactions primitives. Cette solution donne avec les sels d'argent le précipité caractéristique de l'ion chlore, et, d'autre part, si on l'électrolyse avec une cathode de mercure, elle donne comme la soude (p. 233) une solution de sodium dans le mercure.

Les ions hydroxyle et hydrogène, au contraire, ont disparu en se réunissant à l'eau non dissociée (p. 227). Par suite, la réaction de l'ion hydrogène n'existe plus; le liquide n'a plus la réaction acide.

De même pour la réaction de l'hydroxyle : on ne constate pas non plus dans la solution obtenue les propriétés basiques de la soude.

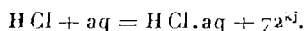
Thermochimie de l'acide chlorhydrique. — Comme le chlore brûle dans l'hydrogène, on peut mesurer directement la chaleur que dégage leur combinaison. Les mesures donnent l'équation suivante :



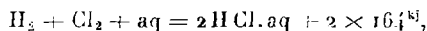
Ce nombre s'applique à la formation du gaz chlorhydrique ; quand on dissout ce gaz dans l'eau, il se dégage une nouvelle et très considérable quantité de chaleur. Il est nécessaire de distinguer l'acide chlorhydrique dissous du gaz chlorhydrique, car il y a entre ces deux états de la même substance une différence d'énergie, correspondant à la différence des propriétés.

L'usage s'est établi d'ajouter au nom des matières le symbole aq (aqua) pour indiquer qu'elles sont en solution aqueuse. Le dégagement de chaleur qui accompagne la dissolution du gaz chlorhydrique est variable suivant que la solution obtenue est plus ou moins diluée. C'est ce que démontre le simple fait que, quand on dilue une solution concentrée d'acide chlorhydrique, il se dégage encore une assez considérable quantité de chaleur. Si l'on pousse plus loin la dilution, les nouvelles quantités qui se dégagent sont de plus en plus faibles, et l'on arrive finalement à un état à partir duquel il n'y a plus de dégagement de chaleur appréciable. C'est cet état que désigne le symbole aq.

Quand on dissout 1^{mol} de gaz chlorhydrique dans beaucoup d'eau, il se dégage 72^{kJ}. Nous avons donc l'équation



En ajoutant à l'équation précédente cette équation multipliée par 2, on obtient



équation qui donne la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique dissous à partir de ses éléments et de l'eau.

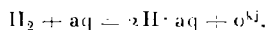
Thermochimie des sels. — Quand on neutralise par une base forte, la soude par exemple, un acide fort, l'acide chlorhydrique par exemple, il se dégage une quantité de chaleur de 57^{kJ}. Cette quantité de chaleur est la même quels que soient l'acide ou la base employés, pourvu que l'un et l'autre soient « forts », et se trouvent à l'état de solutions aqueuses diluées.

La raison de cette loi apparaît immédiatement si nous nous souvenons que le phénomène de la formation d'un sel à partir de son acide et de sa base, pris en solution aqueuse diluée, consiste en ce que l'hydrogène et l'hydroxyle se réunissent pour donner de l'eau, tandis que les deux autres ions subsistent simultanément sans être modifiés (p. 236). Le dégagement de chaleur égal à 57^{kJ} n'est rien autre chose que la chaleur de formation de l'eau à partir des ions hydrogène et hydroxyle. Comme c'est toujours la même formation d'eau qui a lieu quand des sels quelconques se forment au moyen de bases et d'acides forts (c'est-à-dire presque entièrement dissociés), le dégagement de chaleur correspondant doit avoir toujours la même valeur.

On voit du même coup que, d'une manière générale, il doit se produire des écarts par rapport à cette loi toutes les fois qu'une des conditions énoncées ne se trouve pas remplie, c'est-à-dire quand l'acide, la base ou le sel sont peu dissociés. A la chaleur de formation de l'eau, égale à 57^{kJ} , s'ajoute alors la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par la décomposition de l'acide ou de la base en ses ions, ou par la formation de la partie non dissociée du sel. La chaleur de neutralisation que l'on constate est la somme de ces diverses quantités. Nous aurons plus tard l'occasion de citer des cas de ce genre.

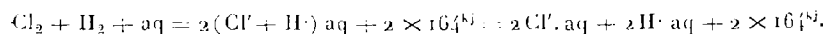
Nous avons indiqué page 226 que les éléments à l'état d'ions ne contiennent pas la même énergie que ces éléments à l'état libre. On peut se demander s'il est possible de mesurer la différence.

En fait, on a trouvé pour la mesurer un procédé que nous ne pouvons décrire ici, et dont les résultats n'ont pu être contrôlés, parce qu'on n'avait pas d'autre moyen de parvenir au même but. Le résultat obtenu est que la transformation du gaz hydrogène en ion hydrogène dissous ne détermine pas de variation d'énergie appréciable. On peut donc écrire l'équation chimique suivante :

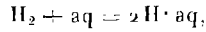


En prenant cette équation pour point de départ, il est possible de déterminer les chaleurs de formation de tous les autres ions.

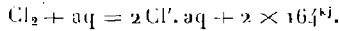
Nous avons vu, par exemple (p. 237), que la formation d'une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique à partir de ses éléments et de l'eau a lieu avec un dégagement de chaleur égal à 164^{kJ} . En tenant compte de ce que cette solution contient le chlore et l'hydrogène à l'état d'ions, on écrit l'équation de la façon suivante :



En soustrayant, de cette équation, l'équation



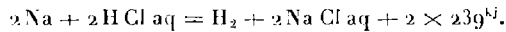
on obtient



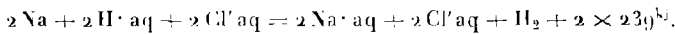
En d'autres termes, la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique dilué est égale à la chaleur de formation de l'ion chlore, puisque la formation de l'ion hydrogène a lieu sans phénomène calorifique.

Ce raisonnement peut être généralisé. Comme la même équation s'applique à l'ion hydrogène de tous les acides à l'état de dissociation électrolytique, il est vrai pour tous les acides que la chaleur de formation de leurs solutions aqueuses diluées est égale à la chaleur de formation de leur anion.

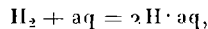
Si nous dissolvons du sodium dans de l'acide chlorhydrique, l'hydrogène de cet acide se dégage, et il se produit du chlorure de sodium. Le dégagement de chaleur correspondant est très considérable. On a pu mesurer la chaleur par une méthode indirecte et on l'a trouvée égale à 239^{kJ} ; ce qui s'exprime par l'équation



En écrivant les ions, on donne à cette équation la forme



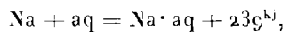
Si l'on en retranche l'équation



et qu'on supprime dans les deux membres le terme égal



on obtient



ce qui signifie que la transformation du métal sodium en ion sodium est liée à un dégagement de chaleur de 239^{kJ} . C'est la même quantité de chaleur que met en liberté l'action du sodium sur l'acide chlorhydrique, car la transformation, qui se produit en même temps, de l'ion hydrogène en hydrogène gazeux ne donne lieu à aucun changement calorifique.

Cette proposition, elle aussi, peut se généraliser. Elle est également valable pour tout autre acide dissocié et pour tout autre métal. Nous pouvons donc énoncer la loi générale suivante :

Quand un métal agit sur un acide avec formation d'un sel et

mise en liberté d'hydrogène, il se dégage une quantité de chaleur qui dépend uniquement de la nature du métal, et non de la nature de l'acide; cette quantité est égale à la chaleur de transformation du métal en son cation.

La première partie de cette proposition est un fait expérimental, que l'on connaissait bien avant qu'on ne l'eût déduit de la théorie de la dissociation électrolytique.

Dans le cas où une des substances intéressées n'est pas ou est peu dissociée, les faits s'écartent de la loi simple qui vient d'être énoncée. Ces écarts s'expliquent de la même manière que les dérogations à la loi de la chaleur de neutralisation constante (p. 238).

Le chlore et le sodium dégagent donc des quantités de chaleur très considérables quand ils passent de l'état ordinaire à l'état d'ions. La variation que subit dans le passage l'énergie totale de ces éléments ne mesure pas directement la tendance qu'ils ont à passer à l'état d'ions; néanmoins ces deux qualités varient jusqu'à un certain point parallèlement, et, quand le dégagement de chaleur est considérable, on peut en conclure que cette tendance est également très intense. En fait, nous avons plusieurs fois remarqué que le chlore et le sodium ont une activité chimique très grande. En examinant de près la nature de leurs réactions, on constate que la plupart d'entre elles donnent naissance à des *sels*, c'est-à-dire qu'elles manifestent la tendance du chlore et du sodium à quitter l'état d'éléments ordinaires pour passer à l'état d'ions (1).

(1) Même dans les sels *solides*, qui ne sont pas en dissociation électrolytique, les parties constitutives sont beaucoup plus près de l'état d'ions que de l'état d'éléments libres. Cela résulte de ce fait que, quand on dissout des sels solides dans l'eau, leur passage à l'état d'ions ne donne lieu en général qu'à des effets calorifiques insignifiants (la plupart du temps il y a même absorption de chaleur).

CHAPITRE X.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

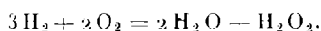
Composés oxygénés du chlore. — Tandis que l'hydrogène et le chlore ne s'unissent que d'une seule façon, le chlore forme avec l'oxygène plusieurs composés. Plus nombreuses encore sont les substances qui, outre le chlore et l'oxygène, contiennent encore de l'hydrogène.

Il existe entre tous ces composés et l'acide chlorhydrique une différence essentielle. Ils s'opposent à lui comme le peroxyde d'hydrogène s'oppose à l'eau. L'acide chlorhydrique se forme à partir de ses éléments avec dégagement d'énergie, et, par suite, il ne se décompose pas spontanément en ses éléments. Au contraire, pour obtenir les composés oxygénés du chlore, il faut fournir de l'énergie. Par suite, ils présentent la propriété de se décomposer spontanément, c'est-à-dire sans le concours d'aucune énergie étrangère. Quelques-uns sont même d'une instabilité si prononcée qu'ils se décomposent avec explosion, phénomène qui s'explique de la même manière que dans le cas du peroxyde d'hydrogène (p. 190).

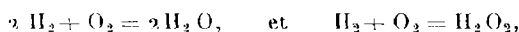
La façon dont doit être fournie l'énergie nécessaire à la formation de ces composés varie suivant les cas. Le cas le plus fréquent, et aussi, pour des raisons d'ordre général, le plus important pour nous, est celui où cette énergie est d'origine *chimique*. Si l'on dispose les expériences de telle manière qu'il puisse se former à la fois la substance que l'on veut et d'autres substances qui, en se formant, mettent en liberté de grandes quantités d'énergie, l'énergie ainsi dégagée peut servir à la production du composé instable. Mais, pour que ce transport d'énergie réussisse, il ne suffit pas de provoquer, à côté de la réaction que l'on vise, une réaction quelconque fournissant de l'énergie; on n'obtiendrait ainsi rien de plus qu'en élevant la température d'une quantité équivalente, et l'effet de cette réaction serait

nul ou même nuisible. *Il est essentiel que les deux réactions dépendent l'une de l'autre, qu'elles forment un couple, de telle manière que l'une ne puisse avoir lieu sans que l'autre se produise.* L'équation chimique permet de reconnaître si cette condition est remplie. Si l'on peut la décomposer en deux équations indépendantes l'une de l'autre, les deux phénomènes ne forment pas un couple; si, au contraire, il est impossible de la décomposer, la condition est remplie.

Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que le dégagement considérable d'énergie, auquel donne lieu la formation de l'eau à partir de ses éléments, fût apte à produire la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène en peroxyde d'hydrogène; la quantité d'énergie nécessaire pour cette seconde réaction serait fournie par la première, et le phénomène serait représenté par une équation comme celle-ci :



L'expérience montre que ce phénomène ne se produit pas, ce qui est bien conforme à la règle que nous venons d'énoncer, car on peut décomposer l'équation en deux équations indépendantes



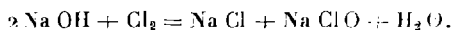
et, par conséquent, les deux réactions ne sont pas condition l'une de l'autre, elles ne forment pas un couple.

Quant au cas contraire, nous allons en avoir de nombreux exemples dans les réactions par lesquelles on obtient les composés oxygénés du chlore.

Acide hypochloreux. — Nous avons signalé, page 200, que le chlore est absorbé par la soude en solution. Ce qui se forme alors ne peut pas être exclusivement du chlorure de sodium, puisqu'on obtient cette substance par l'action de l'*acide chlorhydrique* sur la soude. En fait, la réaction donne bien du chlorure de sodium, mais en même temps un autre produit.

La solution qu'on obtient n'a pas le goût purement salin du sel marin, elle a un goût caustique. Elle agit sur les couleurs végétales; elle décolore le tournesol comme le fait le chlore en liberté. Elle est un désinfectant énergique, et quand on y verse de l'acide chlorhydrique elle dégage du chlore, immédiatement reconnaissable à sa couleur et à son odeur. Au contraire, le sel marin ne donne pas de réaction perceptible avec l'acide chlorhydrique.

Le phénomène qui se produit répond à l'équation

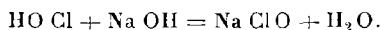


Il se forme donc du sel marin et une autre substance qui contient de l'oxygène.

Si l'on sépare ce composé du chlorure de sodium, on constate que sa solution est un électrolyte, mais qui ne présente pas les réactions de l'ion chlore, car on n'obtient pas de précipité avec les sels d'argent. La solution primitive qui contient le chlorure de sodium donne ce précipité, mais en quantités correspondant à la moitié du chlore qu'elle renferme.

Il résulte de là que la nouvelle substance est bien un sel, mais ne contient pas d'ion chlore. Le chlore doit donc s'y trouver combiné d'une autre manière. La première hypothèse qui se présente est qu'il forme avec l'oxygène un ion ClO' , le sodium étant l'autre ion de sel. Cette hypothèse est confirmée par les faits.

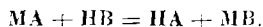
Il doit donc exister un acide HClO , résultant de la combinaison de l'hydrogène avec l'ion ClO' ; et si l'on neutralise cet acide avec de la soude, il doit reproduire le sel primitif suivant l'équation



On peut effectivement obtenir cet acide: Il porte le nom *d'acide hypochloreux*, et ses sels sont appelés *sels hypochloreux* ou *hypochlorites*. Le sel de sodium, dont nous venons de parler, est l'hypochlorite de sodium.

Préparation des acides au moyen de leurs sels. — Il y a pour préparer les acides un procédé général qu'on peut définir de la façon suivante : *pour obtenir l'acide correspondant à un sel donné il faut décomposer ce sel au moyen d'un autre acide.*

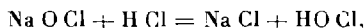
Pour expliquer d'une manière générale la possibilité de ce mode de préparation, désignons l'acide que l'on veut obtenir par HA , A représentant un anion simple ou composé quelconque, et le sel donné par MA , M étant un ion métallique. Soit HB un autre acide; les deux substances mises en présence peuvent donner la réaction suivante :



Si cette réaction avait lieu réellement, on obtiendrait l'acide cherché et le sel correspondant à l'acide ajouté. Il resterait alors à séparer ces deux substances, pour avoir l'acide à l'état pur.

Pour appliquer cette règle au cas actuel, il faudrait décomposer le

sel de sodium Na O Cl par l'acide chlorhydrique; on obtiendrait ainsi le sel cherché et du chlorure de sodium, suivant l'équation



et l'on aurait à séparer ces deux substances.

L'expérience a montré que la réaction qu'exprime l'équation générale a toujours lieu, mais que la transformation n'est jamais complète. Elle ne porte jamais que sur une partie des quantités de matière en présence, et le reste ne subit pas de changement. En d'autres termes, ici aussi les réactions aboutissent à des états d'*équilibre chimique* (p. 119). Pour que l'équilibre se produise il faut que les concentrations des matières qui réagissent soient dans un certain rapport, dont la valeur dépend de la nature de ces matières, de la température, et de diverses autres circonstances.

Si l'on enlève une des matières en présence, l'équilibre est rompu et il doit se produire une réaction qui reconstitue la matière enlevée. Si l'on retire encore la nouvelle quantité qui vient de se former, le même phénomène se produit, et l'on peut recommencer ainsi jusqu'à ce qu'il se soit formé autant de cette matière que les corps en présence peuvent en fournir.

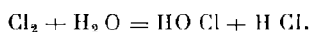
C'est là-dessus que repose le procédé de préparation de l'acide hypochloreux. On applique la réaction que nous avons indiquée. Quand on ajoute au sel de sodium de l'acide chlorhydrique dilué, une partie de ce sel se transforme en chlorure de sodium et acide hypochloreux, une autre partie reste intacte. Si l'on distille le mélange, l'acide hypochloreux, qui, des quatre matières en présence, est la plus volatile, se vaporise, et sa concentration dans le résidu devient plus faible. Il en résulte qu'il se forme une nouvelle quantité d'acide hypochloreux; si on l'enlève également par distillation, et ainsi de suite, tout l'acide que peuvent former les quantités en présence finira par se former effectivement et se trouvera dans la partie distillée. C'est en effet ce qui arrive.

Pour réaliser l'expérience, il faut procéder avec précaution et ajouter moins d'acide chlorhydrique que ne l'indique l'équation; il faut aussi l'employer dilué et le verser de telle manière qu'il ne soit jamais en excès. Cela est nécessaire dans le cas présent, parce que l'acide chlorhydrique agit sur l'acide hypochloreux, comme nous l'expliquerons prochainement. Dans les cas où il n'est à craindre aucune réaction de ce genre, ces précautions sont inutiles.

Propriétés de l'acide hypochloreux. — La solution aqueuse d'acide hypochloreux que l'on obtient par ce procédé présente, outre les

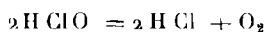
réactions communes à tous les acides, certaines réactions particulières qui souvent dissimulent les réactions générales. Elle est incolore, mais elle a une odeur forte, analogue à celle du chlore. Elle décolore énergiquement les matières organiques; elle se rapproche du chlore par ses propriétés désinfectantes et sa toxicité pour les micro-organismes.

La grande analogie que présente la solution d'acide hypochloreux avec une solution aqueuse de chlore tient à ce que la solution de chlore se transforme partiellement en acide hypochloreux et acide chlorhydrique, suivant l'équation

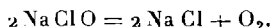


Cette transformation, elle aussi, est incomplète et se produit suivant des proportions qui dépendent de la concentration et de la température. Inversement, l'acide chlorhydrique et l'acide hypochloreux réagissent l'un sur l'autre en donnant du chlore et de l'eau (1), mais cette réaction, elle non plus, ne va pas jusqu'à la transformation intégrale. Dans ce cas aussi s'applique la règle ci-dessus énoncée; on peut rendre la réaction complète dans un sens ou dans l'autre en enlevant les produits qu'on veut obtenir.

Décomposition des hypochlorites. — Les plus importants des caractères propres de l'acide hypochloreux dérivent de l'extrême facilité avec laquelle il perd son oxygène et se transforme en acide chlorhydrique. Ses sels se transforment de même en chlorures. On a les équations



et



Si l'on met l'acide ou les sels en contact avec des substances qui peuvent s'emparer de l'oxygène, elles s'unissent avec cet oxygène, en d'autres termes, elles s'oxydent. Les hypochlorites sont donc des oxydants énergiques et l'emportent à cet égard sur le peroxyde d'hydrogène.

Cette facilité à perdre l'oxygène se manifeste dans les hypochlorites par un dégagement d'oxygène. Dans les conditions ordinaires

(1) C'est pour cette raison qu'il faut décomposer l'hypochlorite de soude par l'acide chlorhydrique avec précaution et en évitant la présence d'un excès d'acide, même en un point particulier, pendant toute la durée de l'expérience. Si l'on néglige cette précaution, il se forme du chlore qui distille avec l'acide hypochloreux et le rend impur.

ce dégagement a lieu avec une vitesse très faible, de sorte qu'il est à peine observable. Mais, comme toutes les réactions lentes, celle-ci peut être rendue beaucoup plus rapide et d'une observation bien plus facile par l'action de certaines substances.

Les substances qui accélèrent ce dégagement sont les sels de *cobalt*, métal qui appartient au groupe du fer (p. 66). Si, à la solution d'hypochlorite de sodium qu'on obtient en faisant passer du chlore dans une solution de soude, on ajoute un peu d'un sel de cobalt quelconque, il se forme un précipité noir qui est un oxyde de cobalt riche en oxygène, et bientôt se dégage un gaz qui est de l'oxygène, car il rallume un bout de bois en ignition.

On peut rassembler en une réaction unique la formation de l'hypochlorite et sa décomposition en chlorure et en oxygène : il suffit pour cela de mettre un peu de cobalt dans la solution de soude, et ensuite d'y faire arriver le chlore. Alors l'hypochlorite n'existe que d'une façon passagère et se décompose immédiatement en chlorure et oxygène. Le phénomène paraît alors répondre à l'équation



D'après la loi qui s'applique à tous les phénomènes catalytiques, il faut considérer, dans le cas présent, la formation d'oxygène comme un phénomène spontané, que l'action du catalyseur ne fait qu'accélérer. Ce phénomène a lieu même quand on prépare de l'hypochlorite en faisant passer du chlore dans la soude pure, et il y a aussi dans ces conditions un faible dégagement d'oxygène. On pourrait se demander pourquoi est possible la formation d'hypochlorite, pourquoi la totalité des matières en présence ne tend pas immédiatement vers l'état le plus stable, celui du système chlorure et hydrogène, que représente la dernière équation.

Loi des degrés de réaction. — La réponse à cette question nous est fournie par une loi générale qui s'énonce ainsi : *dans tous les phénomènes chimiques, l'état qui se réalise d'abord n'est pas le plus stable, mais le plus voisin, c'est-à-dire le moins stable entre tous les états possibles.* A partir de cet état se réalisent par degrés successifs les états plus stables, et la transformation ne s'arrête qu'à un état qui ne comporte pas de transformation nouvelle, et qui est, par conséquent, le plus stable de tous.

Pour bien comprendre cette loi, il faut se représenter clairement de quoi dépend la stabilité d'un système. Nous avons touché à cette question à propos des oxydants (p. 184); il s'agit maintenant de la traiter à un point de vue plus général.

L'énergie libre. — Les phénomènes qui s'accomplissent spontanément ont pour propriété caractéristique de pouvoir fournir, en s'accomplissant, un travail de nature quelconque. Aucun phénomène de ce genre n'a lieu spontanément en sens inverse, les conditions restant les mêmes; pour produire le phénomène inverse, il faut au contraire fournir du travail. Ainsi l'eau descend spontanément d'amont en aval et peut en descendant fournir du travail; mais pour la ramener d'aval en amont il faut la porter ou la pomper, ce qui demande un certain travail.

Les états les plus instables d'un système sont donc ceux qui contiennent en puissance le plus de travail, et les états les plus stables sont ceux qu'on obtient quand on a tiré du système autant de travail qu'il peut en fournir. Le mot *travail* est pris ici dans son sens le plus général, il représente une énergie de nature quelconque (p. 25).

On pourrait conclure de là que les états les plus stables correspondent à la quantité d'énergie la plus petite, et que les états les plus instables correspondent à la quantité d'énergie la plus grande. Cette conclusion serait exacte si toute l'énergie, sans exception, d'un système pouvait être transportée à un autre système, en d'autres termes, transformée en travail. Mais il n'en est pas ainsi. Qu'on se propose, par exemple, d'employer à un travail quelconque la pression atmosphérique. L'air, sous la pression normale, pourrait fournir un travail considérable si le récipient qui le renferme était placé dans une enceinte où régnaît une pression beaucoup plus faible. Mais quand le milieu ambiant est soumis à la même pression, on ne peut tirer de cet air aucun travail.

Il faut donc distinguer dans chaque système, d'une part l'énergie qui peut être transmise à d'autres systèmes, et d'autre part l'énergie qui n'est pas disponible. On appelle la première énergie *libre*, et l'autre énergie *liée*. *L'énergie totale d'un système est donc la somme de son énergie libre et de son énergie liée*. Tous les phénomènes spontanés entraînent une diminution de l'énergie libre, car un phénomène quelconque se ramène en définitive à un transport d'énergie d'un système à un autre.

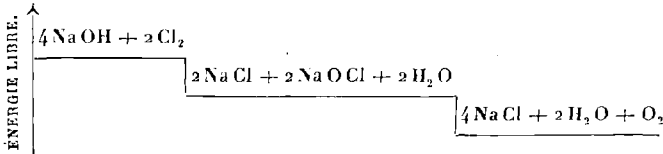
Ces notions établies, nous pouvons dire que les phénomènes chimiques, eux aussi, ne peuvent avoir lieu qu'avec diminution de l'énergie *libre*. La forme la plus instable sera donc celle pour laquelle la quantité d'énergie libre est la plus grande; la forme la plus stable, celle pour laquelle la quantité d'énergie libre est la plus petite.

L'énergie totale ne varie pas nécessairement dans le même sens que l'énergie libre; quand l'énergie libre diminue, il est parfaitement

possible que l'énergie liée augmente d'une quantité plus grande, de telle manière que l'énergie totale augmente. Dans un cas de ce genre, le système se refroidira, car l'énergie dépensée provient presque toujours de la chaleur que le système contient. Tous les phénomènes spontanés qui s'accompagnent de refroidissement appartiennent à cette catégorie. Les exemples n'en sont pas rares. Un liquide volatil, placé dans un récipient qui ne contient pas de ses vapeurs, se vaporise en refroidissant; certains sels se dissolvent dans l'eau en la refroidissant; beaucoup de phénomènes chimiques proprement dits ont lieu spontanément avec abaissement de la température. Tous ces cas montrent que, dans les phénomènes spontanés, malgré la diminution de l'énergie libre, il peut y avoir augmentation de l'énergie totale.

Nous ne pouvons expliquer ici comment on procède pour mesurer l'énergie libre d'un système. Il suffira de savoir que la spontanéité d'une réaction est le signe d'une diminution dans l'énergie libre, du système considéré.

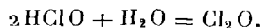
Pour appliquer ces considérations à notre cas particulier, le système chlore + soude est celui dans lequel l'énergie libre est la plus grande; le système qui en dérive, chlorure de sodium + hypochlorite de sodium, possède une moins grande quantité d'énergie libre, et le système chlorure de sodium + oxygène est celui dont l'énergie libre est la plus petite. On peut représenter ces faits par la figure suivante, où les ordonnées correspondent aux quantités d'énergie libre :



L'aspect de la figure montre pourquoi la transition du degré le plus élevé au degré le plus bas a lieu non pas directement, mais avec une étape intermédiaire. Elle répond ainsi à la question de la page 246.

Anhydride hypochloreux. — On ne connaît pas l'acide hypochloreux à l'état libre, c'est-à-dire non dissous dans l'eau. Quand on cherche à le préparer, les éléments de l'eau s'en séparent, et il reste un composé du chlore et de l'oxygène. Ce composé n'est plus un acide puisqu'il ne contient pas d'hydrogène.

La réaction a lieu suivant l'équation

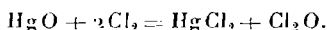


Cette nouvelle substance s'appelle *protoxyde de chlore*, parce

qu'elle contient 1 poids de combinaison de l'oxygène. Comme elle dérive de l'acide hypochloreux par perte d'eau, on l'appelle aussi *anhydride hypochloreux*. Cette dénomination est la plus généralement employée; on appelle *anhydrides* d'une substance les substances qui en dérivent par élimination des éléments de l'eau.

On avait adopté ce nom parce qu'on supposait que la substance primitive contenait, non seulement les éléments de l'eau, mais de l'eau véritable toute formée. Cette hypothèse reposait sur le fait que certaines substances donnent de l'eau avec une facilité et une rapidité extrêmes. Un examen plus rigoureux des faits a montré que l'on passe, par une série continue d'intermédiaires, des substances qui donnent de l'eau très facilement à celles dont on ne peut tirer de l'eau qu'au moyen de réactifs particulièrement énergiques. Il est donc plus scientifique de n'admettre dans aucun cas la préexistence de l'eau, d'autant plus que cette hypothèse ne présente pas un sens bien déterminé.

Pour préparer l'anhydride hypochloreux, le procédé le plus commode consiste à employer la réaction par laquelle on obtient les sels hypochloreux (p. 242), mais en se servant d'un oxyde qui ne donne pas naissance à un sel. La substance la plus propre à cet usage est l'oxyde de mercure. Si l'on fait arriver sur l'oxyde de mercure (1) un courant de chlore sec, il se produit la réaction suivante :



Hg est le symbole du mercure; son oxyde contient un poids de combinaison de mercure pour un poids de combinaison d'oxygène. Le composé de chlore et de mercure (chlorure de mercure) est à l'état solide et forme le résidu; l'anhydride, qui est gazeux à la température ordinaire, se dégage et l'on peut le recueillir.

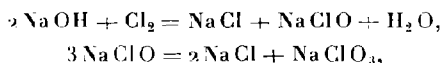
L'anhydride hypochloreux est un gaz jaune brun d'odeur forte et désagréable; il peut être liquéfié à la température de 5°. Il se dissout dans l'eau et s'y transforme lentement en acide hypochloreux. Il est très instable à l'état gazeux, plus instable encore à l'état liquide; il se décompose facilement avec explosion en chlore et oxygène. Cette décomposition s'accompagne d'un dégagement de chaleur, ce qui en

(1) L'oxyde de mercure qui sert dans cette expérience doit être dans un état particulier pour que la réaction s'effectue bien. S'il est trop finement divisé, la réaction va trop vite et il peut se produire une explosion; s'il est en trop gros morceaux, la réaction est trop lente et le gaz qu'on recueille est mélangé de chlore. On l'obtient dans l'état convenable en précipitant du chlorure de mercure par de la soude en solution aqueuse, et en chauffant faiblement l'oxyde ainsi préparé.

explique bien le caractère explosif (p. 190). Sous l'action de la lumière, ce gaz se décompose en ses éléments, mais généralement sans explosion.

Acide chlorique. Formation des chlorates. — Les trois degrés qu'indique le tableau de la page 248 dans la transformation du système chlore et soude ne sont pas les seuls degrés possibles; il en est encore deux autres, intermédiaires entre le degré moyen et le plus bas. Si l'on conserve assez longtemps la solution $\text{NaCl} + \text{NaClO}$, obtenue en mettant du chlore en contact avec une solution de soude, ses propriétés subissent un changement. Le changement est plus rapide à la chaleur et en présence d'un faible excès de chlore. La solution perd peu à peu ses propriétés décolorantes et son odeur; au bout d'un certain temps, elle ne contient plus d'hypochlorite, car si l'on fait agir sur elle à froid de l'acide chlorhydrique dilué, il n'y a pas de dégagement de chlore.

Par évaporation on obtient deux sels : du chlorure de sodium, et un autre sel qui contient de l'oxygène. En l'analysant, on trouve que sa composition répond à la formule NaClO_3 . On l'appelle *chlorate de sodium*. Les phénomènes sont donc représentés par les équations suivantes :



ou, en supprimant les produits intermédiaires,

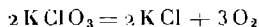


Le chlorate de sodium est un sel très soluble, et il est difficile de le séparer du sel marin qui se forme en même temps. Aussi est-il préférable de préparer le sel de potassium correspondant, en faisant arriver du chlore dans une solution d'hydrate de potassium. Comme le potassium est extrêmement analogue au sodium dans toutes ses propriétés chimiques, les réactions qui se produisent sont tout à fait semblables à celles que donne la soude; il est donc inutile de les exposer. Elles donnent finalement du chlorate de potassium mélangé à du chlorure de potassium; et, comme le chlorate est beaucoup moins soluble à froid que le chlorure, il se dépose quand on fait refroidir la solution.

Le sel ainsi préparé est pour nous une vieille connaissance; c'est au moyen de cette substance qu'on prépare l'oxygène dans les laboratoires (p. 74). Le chlorure de potassium qu'on obtient en même temps est un sel très analogue au chlorure de sodium.

Nous savons déjà que le chlorate de potassium se décompose sous

l'action de la chaleur en oxygène et chlorure de potassium (le chlorate de sodium se décompose de la même manière). La réaction a lieu suivant l'équation



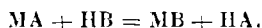
(K est le symbole du potassium).

Elle aboutit, comme on le voit, au dernier degré de l'action du chlore sur les hydrates. Aux trois degrés que nous avons indiqués (p. 248), il en faut donc ajouter un quatrième, qui se place entre le degré de l'hypochlorite et le degré terminal. Nous verrons bientôt qu'il y a encore un degré à intercaler, ce qui porte le nombre total des degrés à cinq.

Comme il n'y a qu'une faible chute d'énergie entre le degré du chlorate et le degré de l'oxygène, la transition de l'un à l'autre n'a pas lieu si aisément ni si rapidement que la transformation du chlore en hypochlorite et de l'hypochlorite en chlorate. A la température ordinaire, les chlorates sont des substances pratiquement stables, et ce n'est qu'à une température assez élevée que la réaction devient assez rapide pour qu'on puisse l'observer. Elle peut être accélérée par des actions catalytiques, comme nous l'avons déjà signalé (p. 75); outre le bioxyde de manganèse que nous avons cité, l'oxyde de fer active considérablement la décomposition.

Préparation de l'acide chlorique. — Il n'est pas très facile d'obtenir l'acide chlorique au moyen du chlorate de potassium ou de sodium. La solution aqueuse de ce sel est bien décomposée partiellement par les acides, conformément à la règle générale (p. 243), mais l'acide chlorique ne distillant pas, on ne peut séparer les produits de la réaction comme dans le cas de l'acide hypochloreux. Il faut donc recourir à un autre procédé.

Considérons l'équation de la page 243,

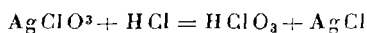


Il n'est pas nécessaire, pour avoir l'acide que l'on cherche HA, de le retirer du milieu où se passe la réaction; on peut aussi l'obtenir isolé en éloignant la totalité du sel MB. Il est vrai que les sels n'étant généralement pas volatils, on ne peut se servir de la distillation, procédé qui réussit généralement pour les acides; mais d'autre part beaucoup de sels sont insolubles, et en se précipitant ils permettent à la réaction de s'achever aussi bien qu'elle s'achève par la distillation des acides.

Pour mettre en pratique cette méthode, il suffit de choisir les par-

ties M et B de telle manière qu'elles forment en se combinant un sel insoluble. En d'autres termes, il faut se servir, pour préparer l'acide cherché, d'un sel qui se transforme en un sel insoluble sous l'action d'un autre acide, et le décomposer précisément par cet acide.

Nous connaissons déjà un métal qui donne avec l'acide chlorhydrique un sel insoluble : c'est l'argent. Le chlorure d'argent est insoluble à un si haut degré que même des solutions très diluées de chlorures donnent un précipité avec les sels d'argent (p. 224). On peut donc remplacer, dans l'équation générale, M par l'argent et B par le chlore. Si l'on prépare du chlorate d'argent et qu'on le décompose par l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure d'argent et de l'acide chlorique suivant l'équation



(Ag est le symbole de l'argent).

Le chlorate d'argent peut être préparé de la même manière que le chlorate de sodium ou de potassium, en faisant agir le chlore sur l'hydrate d'argent.

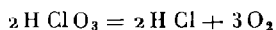
On peut appliquer la même méthode de beaucoup d'autres manières, car chaque sel insoluble fournit un procédé. En fait, pour préparer pratiquement l'acide chlorique, on emploie généralement d'autres substances, à savoir le chlorate de baryum et l'acide sulfurique. Le résultat obtenu est le même, car le sulfate de baryum est également un sel très peu soluble.

Quand on se sert de ce mode de préparation, il faut mesurer exactement les quantités qui réagissent, pour éviter que l'acide chlorique obtenu ne soit mélangé d'un excès de l'une ou de l'autre des deux substances. La réaction elle-même fournit le moyen de s'assurer que les proportions sont exactes. A l'une des solutions, il faut ajouter de l'autre solution tant qu'il se produit un précipité. Puis on filtre le liquide obtenu et, en y versant un peu de la première solution, on s'assure qu'on n'y a pas introduit un excès de la seconde. On procède ainsi à des épreuves alternées jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide obtenu ne donne plus de précipité avec aucune des deux substances.

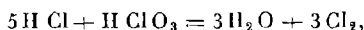
Il ne faut pas croire qu'on puisse obtenir par ce procédé une solution « absolument » pure. On n'y arriverait que si le sel qui se précipite était absolument insoluble, ce qui n'a jamais lieu. Mais si l'on connaît par des mesures indépendantes la solubilité du précipité, on peut calculer la quantité d'impureté que contient la solution.

La solution d'acide chlorique ainsi préparée est un liquide fortement acide, incolore, assez stable à l'état dilué; cependant elle se

décompose lentement en oxygène et acide chlorhydrique; cet acide, en réagissant sur le reste de l'acide chlorique, donne du chlore et de l'eau, de sorte que finalement il se forme de l'oxygène et du chlore. On a donc les équations



et



ou, en résumé,



Plus la solution est concentrée, plus la température s'élève et plus la décomposition est rapide. Le dégagement d'oxygène est considérable; aussi l'acide chlorique est-il un oxydant énergique.

L'acide chlorique lui-même n'est d'aucun usage pratique, mais les chlorates sont employés à de nombreux usages. Nous parlerons avec plus de détails des divers chlorates à propos des métaux correspondants.

Solubilité des sels. — Le procédé que nous venons d'employer pour séparer deux sels, consiste à faire cristalliser un de ces sels en mettant à profit leur différence de solubilité. Il faut donc, pour l'appliquer convenablement, connaître les lois générales relatives aux matières solides en solution. Voici les plus importantes de ces lois.

Quand une matière solide se dissout dans un liquide, pour chaque température elle a une solubilité déterminée, c'est-à-dire qu'il y a un rapport déterminé entre la quantité de matière dissoute et la quantité de dissolvant. Ce rapport peut être évalué de deux manières : on peut prendre pour unité (ou poser égale à 100), soit la totalité de la solution, soit seulement la quantité de dissolvant. Le premier procédé est préférable au point de vue scientifique, mais comme c'est le second qui est en usage, c'est de lui que nous nous servirons. La *solubilité* sera donc représentée par la quantité maximum de la matière solide considérée, qui peut se dissoudre dans 100 parties du dissolvant.

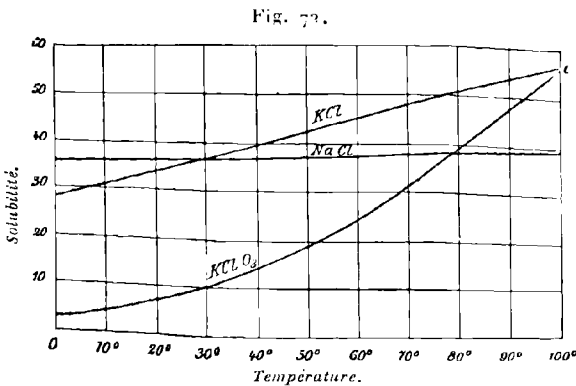
Si l'on met en contact avec le liquide une quantité de solide inférieure à la quantité soluble, elle se dissout tout entière, et l'on dit que le liquide est *non saturé*, parce qu'il peut encore absorber de nouvelles quantités du solide. Si, au contraire, on met une quantité de solide trop forte, la quantité qui correspond à la solubilité se dissout, et l'excès reste à l'état solide. La solubilité est absolument indépendante de la quantité d'excès non dissous; que la solution soit en contact avec un excès solide faible ou abondant, la concentration est la même.

Le degré de solubilité correspond donc à l'équilibre entre la partie

liquide et la partie solide, de la même manière que, par exemple, le point de fusion d'une matière simple correspond à l'équilibre entre sa forme solide et sa forme liquide. Dans les deux cas, l'équilibre est indépendant des quantités relatives et absolues des phases en présence. C'est là une loi générale qui s'applique à tous les équilibres entre plusieurs phases distinctes.

Quand il n'y a pas de solide en présence du liquide, il manque un des facteurs de l'équilibre, et il n'y a pas de raison qui nécessite une concentration déterminée. Une solution qui n'est pas en présence du solide correspondant n'est donc pas assujettie à avoir une concentration déterminée. Cela est évident dans le cas des solutions non saturées : on peut dissoudre, dans une quantité donnée de liquide, des quantités de solide aussi petites que l'on veut. Mais cette proposition doit s'appliquer aussi au cas des solutions concentrées : il doit y avoir des solutions qui contiennent plus de solide dissous qu'elles n'en auraient à l'état d'équilibre en présence du solide.

On parvient, effectivement, par divers procédés, à préparer des solutions de ce genre. En l'absence du solide, elles sont (du moins jusqu'à une certaine limite) aussi stables que les solutions non saturées; mais elles se comportent d'une manière inverse quand on les met en présence du solide. Tandis que les solutions non saturées dissolvent le solide qu'on met en contact avec elles, les solutions *sursaturées* (c'est ainsi qu'on les appelle) perdent l'excès de solide qu'elles tenaient dissous, et reviennent ainsi à l'état de saturation.



Influence de la température et de la pression sur la solubilité.— Quand on fait varier la température, en général la solubilité varie. Pour la plupart des matières solides elle augmente quand la température s'élève; pour cer-

taines substances elle diminue. On représente ordinairement les variations de la solubilité en fonction de la température par une courbe, en portant les températures en abscisses et les solubilités en ordonnées. La figure 72 donne les courbes de solubilité du chlorure de sodium,

du chlorure de potassium et du chlorate de potassium. Ces courbes fournissent les indications suivantes :

La solubilité du chlorure de potassium croît proportionnellement à la température, c'est-à-dire que pour des variations égales de la température, la concentration de la solution saturée varie de quantités égales. Au contraire, la solubilité du chlorate de potassium augmente avec une vitesse qui s'accélère quand la température augmente : à des différences de température égales correspondent des variations de la solubilité d'autant plus grandes que la température est plus élevée. Aussi la courbe de solubilité du chlorure est-elle une ligne droite, tandis que celle du chlorate est une courbe qui tourne sa convexité vers l'axe des abscisses.

La solubilité du chlorure de sodium a pour caractère d'être presque indépendante de la température ; elle conserve pour les diverses températures à peu près la même valeur. Cette particularité se reconnaît immédiatement à ce que la courbe est presque horizontale.

A part la température, y a-t-il d'autres conditions dont la solubilité pourrait dépendre ? A cette question la loi des phases (p. 204) nous fournit une réponse. Comme les parties constitutives sont au nombre de deux, savoir la substance solide et le dissolvant, la somme des phases et des libertés est égale à $2 + 2 = 4$. Dans le système formé par la solution en équilibre avec le solide, il y a deux phases, savoir la solution et le solide ; le système possède donc deux degrés de liberté. En fixant la température on dispose d'une de ces libertés : il en reste une autre, et il doit être possible, à une température donnée, de faire varier la solubilité en agissant sur une autre condition, par exemple la pression.

Les recherches faites sur ce sujet ont montré que la solubilité varie bien en fonction de la pression, mais d'une manière extrêmement faible. Il faut employer des pressions très considérables pour obtenir des variations tout juste mesurables de la solubilité. Aussi est-il légitime, dans l'usage courant, de tenir aussi peu de compte de cette influence de la pression que de celle qu'elle exerce sur le point de fusion.

Relation entre la solubilité et la chaleur de dissolution. — A quoi tient l'action de la température et de la pression sur la solubilité ; et, d'une manière plus précise, cette influence se rattache-t-elle à quelque autre propriété des matières considérées ? La réponse à cette question nous est fournie par un principe relatif à l'équilibre que nous avons déjà appliqué plus d'une fois à propos des diverses per-

turbations d'équilibre. Quand on exerce sur un système une certaine contrainte, il se produit le phénomène qui tend à détruire l'effet de cette contrainte. Si donc nous avons une solution saturée et que nous en élevions la température, l'équilibre se déplacera au moyen d'une réaction liée à un abaissement de la température. Dans la plupart des cas, la dissolution des matières solides a lieu avec absorption de chaleur, et, par conséquent, abaissement de température; c'est donc une dissolution qui se produira, et la solubilité s'élèvera avec la température. Mais il y a aussi des cas où le phénomène de dissolution dégage de la chaleur. Pour les matières qui présentent cette propriété, la solubilité devra diminuer quand la température s'élèvera. Enfin les matières dont la concentration ne varie pas quand leur température varie, auront une solubilité indépendante de la température.

Ces relations ont été vérifiées expérimentalement un grand nombre de fois, et l'on ne connaît pas de cas qui soit en contradiction avec elles.

Les contradictions qu'on a cru découvrir tenaient à une application inexacte des principes. Comme cela résulte de notre exposé, la chaleur dont il s'agit est celle qui est absorbée ou dégagée quand, dans une solution saturée pour la température où elle se trouve, on dissout une nouvelle quantité de sel. Il ne faut pas confondre ces phénomènes calorifiques avec ceux qui accompagnent la dissolution du solide dans le dissolvant *pur*. Ce sont ces derniers qui ont généralement été mesurés. Ces deux quantités ne diffèrent pas sensiblement pour les matières très peu solubles; mais quand les matières sont très solubles, ces deux quantités peuvent différer non seulement en valeur, mais même en signe.

Cristallisation des matières solubles. — On peut déduire de ce qui précède la façon dont se comporte une substance solide en solution. Une fois entrée en solution, elle ne pourra se séparer du liquide avant que sa concentration soit devenue supérieure à la concentration de saturation correspondant à la température du liquide. Quand cette limite a été dépassée, la précipitation *peut* avoir lieu, mais n'a pas lieu nécessairement, car la solution peut rester sursaturée. Mais quand la précipitation a commencé, elle se poursuit jusqu'à ce qu'il ne reste en solution que la quantité exactement saturante.

Dans le cas des matières dont la solubilité croît avec la température, en saturant le dissolvant à haute température et en faisant ensuite refroidir le liquide, on obtient des solutions sursaturées, et il

se dépose du solide. Comme dans ces conditions généralement les solides cristallisent bien, on peut considérer cette opération comme un procédé de « recristallisation ». Parmi les substances auxquelles se rapporte la figure 72, c'est le chlorate de potassium qui cristallise le mieux par refroidissement de la solution chaude. Sa solubilité varie en effet considérablement avec la température. Le chlorure de potassium se prête moins bien à la même opération, et le chlorure de sodium ne s'y prête pas du tout. Quand on veut faire cristalliser ces substances, il faut employer d'autres procédés pour les ramener à l'état solide.

On peut mettre ces faits en évidence par des expériences très frappantes. On jette du chlorate de potassium dans de l'eau bouillante tant qu'il s'en dissout, et ensuite on refroidit la solution; il se précipite une si grande quantité de chlorate que le liquide se transforme en une bouillie qu'il est impossible de remuer. D'une solution de chlorure de potassium, saturée à chaud, puis refroidie, il se précipite beaucoup moins de cristaux, et d'une solution de chlorure de sodium, il ne s'en précipite pour ainsi dire pas.

Au lieu de faire cristalliser les solutions en modifiant la température, on peut aussi diminuer la quantité du dissolvant. Le moyen le plus facile d'y arriver quand les liquides sont volatils est l'évaporation. Par exemple, c'est en évaporant l'eau des solutions naturelles de sel marin, qu'on obtient à l'état de cristaux le sel qu'elles contiennent. Cette *cristallisation par évaporation* est peut-être encore plus employée que la cristallisation par refroidissement.

Dissolution des mélanges de sels. - - La dissolution a lieu suivant des lois analogues quand plusieurs sels, ou d'une manière générale plusieurs matières y prennent part en même temps. Dans ce cas aussi, à chaque température correspond un état de saturation déterminé, indépendamment des rapports de quantité des différentes phases en présence. A vrai dire, quand il y a plusieurs sels, la solubilité de chacun d'eux n'est pas la même que s'il était seul : ils exercent une action les uns sur les autres. Mais cette action ne porte que sur les valeurs numériques, et non sur les caractères généraux du phénomène.

Quand la dissolution d'un mélange de deux sels dépasse l'état de saturation, ce n'est pas d'ordinaire en même temps pour les deux sels : elle est sursaturée de l'un, mais n'est pas encore saturée de l'autre. Par suite, l'un des solides qui étaient en solution se précipite, et ainsi on l'obtient séparé de l'autre.

Si, par exemple, on évapore la solution d'un mélange salin quelconque, le sel qui se déposera le premier est celui qui arrivera le premier à son point de saturation. En enlevant ce dépôt, on y trouvera ce sel à l'état de pureté. C'est seulement quand les autres matières ont atteint leur point de saturation qu'elles se précipitent avec la première; le précipité qu'on obtient alors est un mélange.

Dans des cas de ce genre on peut ordinairement pousser plus loin la séparation, en tirant parti du fait que la solubilité ne varie pas avec la température de la même façon pour une matière que pour une autre. Considérons, par exemple, la solution de chlorure et de chlorate de potassium mélangés; elle donne d'abord un dépôt de chlorate pur cristallisé. Supposons que la cristallisation ait été poursuivie jusqu'au point où les deux sels se déposeraient ensemble si l'on continuait l'évaporation. On n'a alors qu'à poursuivre la concentration à une température plus élevée; à cette température, la solubilité du chlorate a plus augmenté que celle du chlorure, et il ne se précipite que du chlorure; quand le chlorate est près de redevenir saturant, on refroidit et l'on obtient un mélange qui contient beaucoup de chlorate et peu de chlorure; en dissolvant et en cristallisant à nouveau, on peut séparer en grande partie ce qui reste de ces deux sels. En répétant l'opération on arrive à réduire la partie mélangée à un résidu négligeable.

Il faut ainsi, pour séparer les parties d'une solution donnée, se guider sur la loi de solubilité de chacune d'elles. Des relations générales que nous avons exposées, on peut déduire pour chaque cas particulier le procédé de séparation le plus pratique.

Acide perchlorique. — On trouve un degré intermédiaire entre celui des chlorates et celui de l'oxygène en chauffant avec précaution du chlorate de potassium ou quelque autre chlorate. Une partie de ce sel, plus ou moins grande suivant les circonstances extérieures, en particulier suivant la nature du récipient et les impuretés solides mélangées au sel, se décompose en oxygène et chlorure de potassium; une autre partie se transforme en un composé plus riche en oxygène.

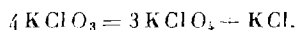
Si l'on porte le chlorate de potassium à une température un peu supérieure à son point de fusion, le dégagement d'oxygène, considérable au début, devient de plus en plus lent, et cesse tout à fait bien avant que tout l'oxygène présent ait été chassé. En même temps, des morceaux d'une matière solide se séparent du sel fondu, et quand le dégagement de gaz a cessé, le sel est redevenu solide sans pourtant que la température se soit abaissée.

Le mélange ainsi obtenu se compose de deux sels qu'il est facile de séparer par cristallisation : le chlorure de potassium, qui est très soluble, et un autre sel dont la solubilité dans l'eau est très faible. On obtient ce second sel à peu près pur en pulvérisant finement le mélange et en l'épuisant ensuite avec de l'eau froide : on enlève ainsi la plus grande partie du chlorure; en dissolvant le résidu dans de l'eau chaude, puis en refroidissant, on a le nouveau sel cristallisé.

L'analyse montre qu'il est composé de potassium, de chlore et d'oxygène, et qu'il répond à la formule KClO_4 . C'est donc le sel de potassium d'un nouvel acide HClO_4 , qu'on appelle *acide perchlorique*, et dont les sels sont des *perchlorates*.

De même que le perchlorate de potassium dérive du chlorate, il se produit de l'acide perchlorique quand on évapore par la chaleur de l'acide chlorique. Une partie de cet acide se décompose alors en eau, chlore et oxygène; une autre partie, en absorbant de l'oxygène qui se dégage, se transforme en acide perchlorique.

L'équation suivante représente la réaction dans le cas des sels de potassium :



La formule est la même pour l'acide, sauf qu'il faut remplacer K par H.

Le phénomène s'accompagne d'un dégagement d'oxygène, mais ce dégagement n'est pas essentiel à la réaction, car, si l'on chauffe avec beaucoup de précautions, la transformation peut avoir lieu sans dégagement d'oxygène.

Propriétés de l'acide perchlorique. — L'acide perchlorique est beaucoup plus stable que les autres acides oxygénés que forme le chlore. Tandis que sous l'action de l'acide chlorhydrique les hypochlorites se décomposent instantanément, et les chlorates très facilement, en chlore et en eau, les perchlorates ne présentent pas cette propriété; on peut évaporer un mélange de perchlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sans qu'il y ait décomposition et dégagement de chlore. Aussi est-il possible de distiller l'acide perchlorique et de le préparer en faisant agir des acides sur des perchlorates, puis en distillant, bien que son point d'ébullition soit assez élevé.

Les propriétés de l'acide perchlorique sont profondément différentes selon qu'il est absolument dépourvu d'eau ou qu'il en contient une certaine quantité. Celui qu'on obtient par distillation du perchlorate de potassium avec de l'acide sulfurique est un liquide qui bout au-dessus de 200° ; il est d'aspect huileux, extrêmement stable et ne

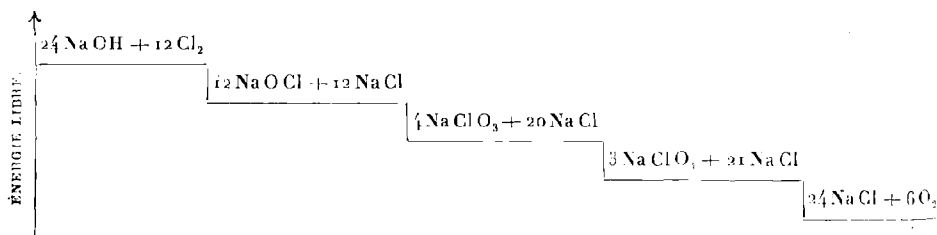
présente aucune propriété oxydante. Ce liquide contient 70 pour 100 d'acide pur et 30 pour 100 d'eau. Si on le mélange avec deux fois son volume d'acide sulfurique et qu'on distille de nouveau, l'eau est retenue par l'acide sulfurique, et il passe l'acide pur HClO_4 , qui est un liquide très fumant. Si l'on poursuit la distillation, il passe un acide chargé d'eau qui, dans le récipient, se combine avec l'acide pur en donnant un hydrate cristallisable et répondant à la formule $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. En distillant cet hydrate avec précaution, on peut obtenir de nouveau l'acide pur. L'acide pur est incolore, très volatil; sa densité est 1,78. Il est extrêmement facile à décomposer et, au contact de matières oxydables, il fait généralement explosion avec violence. Mis en présence de l'eau, il s'y dissout en bouillonnant bruyamment et en dégageant une grande quantité de chaleur; il forme ainsi une solution très stable qui, par évaporation, revient à l'état de l'acide stable et huileux à 70 pour 100.

Ces grandes différences dans les propriétés tiennent à ce que la solution aqueuse de l'acide contient des ions, tandis que l'acide pur n'en contient pas.

Les ions sont beaucoup plus stables que l'acide pur, et c'est aussi pourquoi les perchlorates n'entrent pas en décomposition avec la même facilité que l'acide perchlorique pur.

L'acide perchlorique est un nouvel exemple de solution dont le point d'ébullition varie avec la composition et passe par un maximum pour une certaine concentration. On retrouve dans le cas de l'acide perchlorique les faits décrits en détail, à propos de l'acide chlorhydrique (p. 216). L'acide perchlorique pauvre en eau fume à l'air humide, ce qui complète l'analogie.

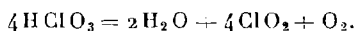
La série des produits de l'action du chlore sur la soude doit, d'après ce qui précède, être complétée de la manière suivante :



Pour abrégé, nous avons omis les $12 \text{H}_2\text{O}$ qui se forment lors du passage du premier degré au second; ils ne participent pas aux transformations ultérieures.

Autres composés oxygénés du chlore. — Nous n'avons pas encore épuisé la série des composés variés que peut former le chlore avec l'hydrogène et l'oxygène; mais les substances dont il nous reste à traiter sont moins importantes que celles que nous avons décrites.

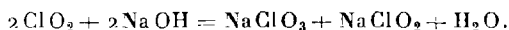
Quand on décompose un chlorate au moyen d'un acide fort, l'acide sulfurique par exemple, il se forme d'abord de l'acide chlorique, conformément à la règle générale. Mais l'acide chlorique non étendu d'eau n'est pas stable, et se décompose immédiatement suivant l'équation



En d'autres termes, aux dépens des parties constitutives de l'acide chlorique, il se forme de l'eau. Cette eau est nécessaire au passage du reste de l'acide à l'état d'ions, plus stables que l'acide pur.

Le composé ClO_2 qui se forme en même temps porte le nom de *peroxyde de chlore*: Comme aspect, c'est un gaz jaune brun qui, au-dessous de 10° , peut être liquéfié et donne un liquide de la même couleur. Le gaz et le liquide sont l'un et l'autre extrêmement explosifs. Pour le montrer, on prend un flacon à large ouverture, d'une contenance de 2^l à 3^l , et l'on place au fond une petite coupe où l'on a mis un peu de chlorate de potassium; puis on fait tomber sur ce chlorate quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il se produit une crépitation caractéristique qui provient d'une série de petites explosions, et un gaz jaune se dégage. Si, quelques instants plus tard, on introduit dans ce gaz un bâton de métal, chauffé à une température qui peut être bien inférieure à celle du rouge, le gaz se décompose avec une détonation violente, en donnant du chlore et de l'oxygène.

Le peroxyde de chlore n'est pas l'anhydride d'un acide déterminé; mais, en réagissant avec la soude, il donne du chlorate de sodium et un sel dérivant d'un autre acide. La réaction a lieu suivant l'équation

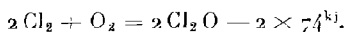


Le sel NaClO_2 est appelé *chlorite de sodium*, et l'acide correspondant *acide chloreux*. Cet acide est peu connu, et, quant à ses sels, dont la plupart sont instables, on ne leur a trouvé jusqu'à présent aucune application.

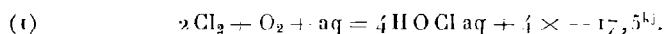
On ne sait pas encore quel rang occupent les chlorites parmi les composés du chlore, au point de vue de l'ordre des transformations et de la stabilité. Vraisemblablement leur place dans la série est assez élevée.

Thermochimie des composés oxygénés du chlore. — Comme on peut le présumer d'après les propriétés explosives de la plupart des matières de ce groupe, les composés qui en font partie contiennent généralement beaucoup plus d'énergie que leurs éléments, et, par suite, ils se transforment en leurs éléments avec dégagement de chaleur. Les variations d'énergie *totale* ainsi produites ne sont pas égales aux variations de l'énergie *libre* (p. 247), mais elles ont le même signe et leurs valeurs absolues se rangent dans le même ordre, de telle sorte qu'à défaut d'une connaissance précise des unes, on peut s'en faire une idée par ce que l'on sait des autres.

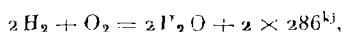
L'anhydride hypochloreux se décompose en ses éléments avec dégagement de chaleur. Il y aurait donc absorption de chaleur s'il se formait à partir de ses éléments. C'est ce qu'exprime l'équation



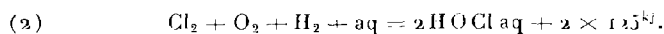
Le gaz hypochloreux se dissout dans l'eau avec un dégagement de 39^{kJ} ; la formation de l'acide hypochloreux dissous à partir de l'eau, du chlore et de l'oxygène aurait donc lieu avec absorption de 35^{kJ} . Comme pour un Cl_2O il se forme 2HOCl , à chaque HOCl correspond l'absorption de $17^{\text{kJ}},5$, et l'on a l'équation



Si l'on veut calculer au contraire la chaleur de formation de l'acide hypochloreux à partir du chlore, de l'oxygène et de l'hydrogène, il faut ajouter à la quantité précédemment trouvée la chaleur de formation de l'eau. En ajoutant à l'équation précédente l'équation

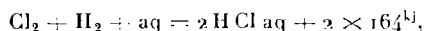


et en divisant par 2, on obtient

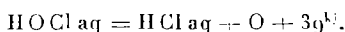


Il y a donc dans ce cas un dégagement de chaleur considérable. C'est pourquoi l'acide hypochloreux ne se décompose jamais en chlore, oxygène et hydrogène, mais seulement en chlore, oxygène et eau.

Si, de l'équation qui donne la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique,



on retranche l'équation (2) de l'acide hypochloreux, on trouve

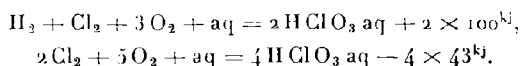


* Cette équation signifie que, quand l'acide hypochloreux se décom-

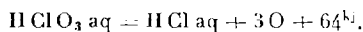
pose en acide chlorhydrique et oxygène, il se dégage 39^{kJ} . Par suite, quand on emploie l'acide hypochloreux comme oxydant, il se dégage pour un poids de combinaison d'oxygène 39^{kJ} de plus que si c'était de l'oxygène libre qui jouât le rôle d'oxydant. Il en résulte que l'acide hypochloreux, même abstraction faite de sa supériorité au point de vue de la vitesse de réaction, est un oxydant plus énergique que l'oxygène libre, et qu'il peut oxyder des matières que l'oxygène libre n'oxyde pas.

A ce propos, il faut revenir sur la question de la page 245. La transformation de l'acide hypochloreux en oxygène et acide chlorhydrique s'accompagne d'une notable diminution de l'énergie libre; on peut donc se servir de ce phénomène pour obtenir des oxydes dont la formation s'accompagnerait d'un accroissement d'énergie libre, et qu'il est par conséquent impossible de préparer directement au moyen de l'oxygène. Pour que les matières oxydables en question absorbent l'oxygène de l'acide hypochloreux, il faut que cet acide se décompose; les deux phénomènes forment donc un « couple », ce qui, comme nous l'avons indiqué page 242, est la condition nécessaire pour que l'énergie dégagée par un des phénomènes puisse servir à la réalisation de l'autre. On peut, par exemple, au moyen de l'acide hypochloreux, oxyder de l'acide chlorhydrique légèrement dilué et le transformer ainsi en chlore et en eau (p. 245); on ne peut le faire au moyen de l'oxygène, puisque au contraire la réaction entre l'eau et le chlore donne de l'oxygène libre (p. 201).

La chaleur de formation de l'*acide chlorique* est indiquée par les équations suivantes :

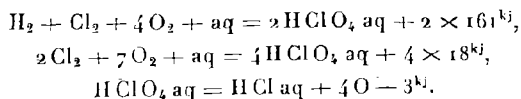


De là on conclut le dégagement de chaleur que donne l'acide chlorique employé comme oxydant :



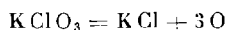
Cela fait 21^{kJ} par poids de combinaison d'oxygène. Ce nombre est sensiblement inférieur au nombre analogue relatif à l'acide hypochloreux; et en effet, l'acide chlorique possède un moindre pouvoir oxydant.

Les équations thermochimiques de l'acide perchlorique sont



Ces trois équations expriment que l'acide perchlorique est une substance plus stable et moins oxydante que l'acide hypochloreux et l'acide chlorique.

Poids de combinaison du chlore. — Pour déterminer avec une précision suffisante le poids de combinaison du chlore, il a fallu employer un procédé assez indirect. On a commencé par décomposer, en le portant au rouge, du chlorate de potassium en chlorure de potassium et oxygène. Cela fait, l'équation



permet de calculer combien il y a de parties de chlorure de potassium dans le chlorate pour $3 \times 16 = 48$ parties d'oxygène. On obtient ainsi le poids de combinaison du chlorure de potassium, rapporté à l'oxygène posé égal à 16. Un gramme de chlorate de potassium, porté au rouge, laisse un résidu de 0^g,6085; il perd donc 0^g,3915 d'oxygène. De la proportion

$$\text{KCl} : 48 = 0,6085 : 0,3915,$$

on déduit, pour le poids de combinaison du chlorure de potassium KCl, la valeur 74,59.

Cela fait, on a déterminé la quantité de chlorure d'argent qu'on peut obtenir au moyen d'une quantité donnée de chlorure de potassium. Comme chacun de ces deux sels contient un poids de combinaison de chlore, le rapport de leurs poids quand on forme l'un d'eux en partant de l'autre est égal au rapport de leurs poids de combinaison. On a trouvé que pour 1^g de chlorure de potassium on obtenait 1^g,9224 de chlorure d'argent. De là résulte la proportion

$$\text{AgCl} : 74,59 = 1,9224 : 1,$$

et, par suite,

$$\text{AgCl} = 143,39.$$

Enfin, on a transformé une quantité d'argent pesée à l'avance en chlorure d'argent. Chaque gramme d'argent donna 1^g,3284 de chlorure d'argent; 1^g d'argent s'unit donc à 0^g,3284 de chlore. A l'aide de cette relation, on peut calculer la quantité de chlore contenue dans un poids de combinaison de chlorure d'argent. La proportion

$$\text{Cl} : 143,39 = 0,3284 : 1,3284,$$

donne pour Cl la valeur 35,45.

Les mêmes mesures permettent de calculer également les poids de

combinaison de l'argent et du potassium. En retranchant de 143,39, poids de combinaison du chlorure d'argent, le poids de combinaison du chlore, on obtient celui de l'argent; on a donc

$$\text{Ag} = 107,94.$$

Le même calcul fait sur le chlorure de potassium donne

$$\text{K} = \text{KCl} - \text{Cl} = 74,59 - 35,45 = 39,14.$$

On a été obligé de recourir à ces procédés détournés, parce que les plus simples des composés oxygénés du chlore sont si décomposables qu'on ne peut les obtenir dans un état de pureté suffisante ni les analyser avec une précision rigoureuse. Au contraire, les réactions que nous venons de décrire peuvent être effectuées avec une très grande précision. C'est avant tout pour cette raison qu'on a préféré la voie indirecte au procédé direct.

CHAPITRE XI.

BROME. -- IODE. -- FLUOR.

A. BROME.

Généralités. — Le brome est un élément très voisin du chlore à tous égards. Il a été découvert par Balard en 1826, et depuis on a constaté qu'il est très répandu dans la nature, mais cependant qu'il est beaucoup moins abondant que le chlore. Ses composés existent en faible quantité dans l'eau de mer, et l'on en trouve par conséquent dans les résidus de l'évaporation naturelle ou artificielle de ce liquide. On trouve de ces résidus en Allemagne, et notamment près de Stassfurt. C'est de là qu'on retire le brome du commerce.

Le brome est un liquide rouge brun sombre, et qui n'est transparent qu'en couches minces. Sa densité est égale à 3,1; il bout à 60°, et il a déjà une tension de vapeur considérable à la température ordinaire; comme sa vapeur a une odeur très désagréable et qu'elle est très caustique pour les muqueuses, il convient de prendre des précautions quand on a à manier du brome. Entre — 7° et — 8° le brome se congèle en donnant une masse cristalline de couleur sombre.

La vapeur de brome est très lourde. Si au fond d'un grand flacon vide on brise une petite boule remplie de brome, ou si l'on y fait arriver une goutte de brome au moyen d'une pipette, on constate que la vapeur jaune brun qui se forme reste à la partie inférieure et se déplace difficilement quand on agite le flacon. C'est seulement après être restée longtemps au fond qu'elle s'élève lentement vers la partie supérieure du récipient, conformément à la loi générale de la diffusion des gaz, d'après laquelle l'équilibre ne s'établit que quand la pression propre de chacun des gaz (ou vapeurs) présents est devenue uniforme dans tout l'espace qu'ils occupent (p. 110).

Si l'on renouvelle l'expérience après avoir rempli le flacon d'hydrogène, la diffusion a lieu beaucoup plus vite. En faisant simultanément deux expériences, l'une avec de l'hydrogène dans le flacon, l'autre avec de l'air, au bout de 5 à 10 minutes on peut constater que l'élévation du brome est très inégale dans les deux récipients. Ce fait est surprenant, car la différence de densité entre le brome et l'hydrogène est plus considérable qu'entre le brome et l'air, et, par conséquent, le travail à fournir contre la pesanteur est aussi plus grand. Si malgré cela le mélange entre la vapeur du brome et l'hydrogène se fait plus vite, c'est que la diffusion dans l'hydrogène est plus rapide que dans l'air, parce que le frottement réciproque entre les deux gaz est beaucoup plus faible. La vitesse de diffusion dans un espace libre suit dans une certaine mesure (et non rigoureusement) la même loi que la vitesse de diffusion à travers les orifices étroits (p. 113), et elle est environ quatre fois plus grande dans l'hydrogène que dans l'air.

On a mesuré la densité de la vapeur de brome ; son poids molaire est égal à 160, et, par conséquent, cinq fois plus grand que celui de l'oxygène. La vapeur de brome est donc 5,5 fois plus lourde que l'air. D'autre part, le poids de combinaison a été trouvé deux fois plus petit que le poids molaire (exactement il est égal à 79,96). La composition de la vapeur de brome répond donc à la formule Br_2 .

A de très hautes températures le poids molaire de la vapeur de brome devient plus petit. Il se passe pour l'iode des phénomènes analogues, et comme ils ont été étudiés de plus près dans ce dernier cas, c'est à propos de l'iode que nous en donnerons l'explication.

Le brome se dissout dans l'eau en formant un liquide dont la coloration varie entre le jaune et le brun. Ce liquide a l'odeur du brome, et, quand on n'a besoin que d'une faible quantité de brome, on peut le remplacer par sa dissolution. La solution saturée contient environ 3 pour 100 de brome à la température ordinaire. Si l'eau contient préalablement des sels de brome, elle dissout des quantités de brome beaucoup plus grandes, qui s'y trouvent à l'état de combinaisons très aisément décomposables, et se comportent presque à tous égards comme du brome libre. Nous reviendrons également avec plus de détails sur ces phénomènes à propos de l'iode.

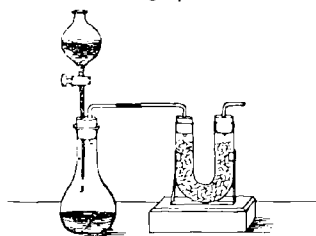
De la solution aqueuse de brome, qu'on appelle ordinairement *eau de brome*, on sépare par refroidissement un hydrate solide, dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles de l'hydrate de chlore (p. 202).

Gaz bromhydrique. — Avec l'hydrogène le brome forme une combinaison HBr qui est très analogue au gaz chlorhydrique. Mais la réaction entre les deux éléments est beaucoup moins vive que dans le cas du chlore. Quand on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'hydrogène et de vapeur de brome, ou quand on expose ce mélange à la lumière solaire, il ne se produit pas de réaction instantanée, et une partie seulement du mélange entre en combinaison. On peut activer le phénomène à l'aide de substances exerçant une action catalytique. Le platine et les métaux du même groupe ont été reconnus propres à cet usage. Si l'on fait passer un mélange de vapeur de brome et d'hydrogène en proportions convenables dans un tube légèrement chauffé et rempli de platine finement divisé, les gaz qui se dégagent contiennent de grandes quantités de gaz bromhydrique, et, quand l'expérience est bien disposée, la combinaison est à peu près intégrale.

On obtient le même composé plus aisément, et d'une façon plus pratique, en faisant agir simultanément du brome et du phosphore sur de l'eau. La réaction qui se produit ne pourra être complètement expliquée que quand nous traiterons du phosphore; pour le moment il suffira d'indiquer que les éléments de l'eau se trouvent séparés : l'oxygène s'unit au phosphore et l'hydrogène au brome. Le brome à lui seul ne peut décomposer l'eau, car cela entraînerait une augmentation de l'énergie libre (p. 247). Mais sa combinaison avec l'hydrogène de l'eau devient possible si on la rend connexe avec un autre phénomène qui entraîne une diminution de l'énergie libre assez considérable pour que l'effet total soit une diminution. Dans ce cas particulier, le phénomène auxiliaire est la combinaison de l'oxygène avec le phosphore; dans cette réaction, comme nous le savons déjà (p. 77), de grandes quantités d'énergie sont mises en liberté.

Pour réaliser l'expérience, on met du phosphore rouge avec un peu d'eau dans un petit ballon, dont le bouchon est traversé par le tube d'un entonnoir rempli de brome et par un tube de dégagement (*fig. 73*). On intercale sur le trajet du tube de dégagement un tube en U, rempli de phosphore rouge humide, étalé sur des morceaux de verre. Ce tube a pour but de transformer en gaz bromhydrique le peu de vapeur de brome qui s'échappe du ballon. Quand on fait couler le brome dans le flacon, goutte à goutte et avec précaution, il se pro-

Fig. 73.



duit une réaction vive, avec flamme, et du tube en U il sort un gaz incolore, qui forme d'épaisses fumées au contact de l'air, et que l'eau dissout extrêmement bien. Ce gaz est donc très analogue au gaz chlorhydrique.

On recueille mal le gaz bromhydrique sur la cuve à mercure, parce que ce métal le décompose. La réaction donne du bromure de mercure et de l'hydrogène; elle n'est d'ailleurs pas rapide. Comme le gaz bromhydrique a une densité considérable, on peut le recueillir comme le chlore par déplacement de l'air. On reconnaît que le récipient est rempli à l'épaisse fumée qui se forme à son orifice.

Le poids molaire du gaz bromhydrique est 81; il répond à la formule HBr. Le gaz bromhydrique présente des écarts sensibles par rapport aux lois simples des gaz.

Par compression et refroidissement, on peut le transformer en un liquide qui bout à -73° , et qui, comme le gaz chlorhydrique liquéfié, possède une activité chimique relativement faible.

Dissolution du gaz bromhydrique. — En reliant à l'appareil de dégagement que représente la figure 73, le dispositif pour la dissolution des gaz, décrit page 214, on peut obtenir le gaz bromhydrique en solution aqueuse. La solution saturée à 0° contient 80 pour 100 de gaz bromhydrique; elle est très fortement acide, elle fume à l'air, sa densité est 1,5. Les solutions plus diluées fument moins à l'air; la solution à 48 pour 100 présente la même propriété que la solution à 20 pour 100 de gaz chlorhydrique: quand elle distille, sa composition ne change pas. Les phénomènes que nous avons décrits à propos de la solution chlorhydrique se reproduisent d'une façon tout à fait parallèle dans le cas de la solution bromhydrique, et il est inutile d'en répéter la description.

La solution bromhydrique présente, au même degré que la solution chlorhydrique, les propriétés caractéristiques des acides, si bien que des solutions de concentration équivalente de ces deux acides se comportent d'une manière presque identique non seulement au point de vue qualitatif, mais aussi au point de vue quantitatif. L'acide bromhydrique est donc un acide fort, et sa dissociation en ions est déjà assez prononcée dans une solution médiocrement diluée.

L'acide bromhydrique agit sur les métaux de la même manière que l'acide chlorhydrique; son hydrogène se dégage, et il se forme des bromures métalliques. Ces bromures sont absolument identiques, d'une part, avec ceux qu'on obtient en faisant agir les hydrates des mêmes métaux sur de l'acide bromhydrique (il y a alors en même

temps formation d'eau), et, d'autre part, avec ceux qui résultent de l'action directe du brome sur ces métaux.

L'action du brome sur les métaux, d'une manière générale, n'est pas aussi énergique que celle du chlore, mais la différence n'est pas très grande. On peut se faire une idée de l'intensité de cette action en mettant du brome liquide dans un tube à essai, et en y jetant un peu d'étain en feuilles très minces, comme celles qui servent à envelopper le chocolat et d'autres produits du même genre. Les deux éléments se combinent aussitôt en donnant une flamme rouge sombre et d'épaisses vapeurs. Comme ces vapeurs sont toxiques, il convient de faire l'expérience sous une hotte.

Les solutions aqueuses d'acide bromhydrique et celles de la plupart des bromures métalliques contiennent le brome à l'état d'ions. Dans cet état, il présente les propriétés communes à tous les ions, et qui dérivent de la conductibilité électrique; la plupart des données numériques relatives à l'ion brome des bromures sont très voisines des données relatives aux chlorures correspondants. L'ion brome a, comme l'ion chlore, une action sur les solutions de sels d'argent, et le précipité de bromure d'argent que donnent les sels d'argent dans toutes les solutions qui contiennent l'ion brome ressemble complètement au précipité de chlorure d'argent, sauf qu'il est de couleur un peu jaunâtre, et beaucoup moins soluble encore que le chlorure d'argent. Nous indiquerons à propos de l'argent les réactions qui permettent de distinguer ces deux substances. L'ion brome est d'ailleurs incolore.

Quand on introduit du chlore dans des solutions qui contiennent de l'ion brome, il se produit une permutation d'états : le chlore devient ion chlore, et l'ion brome redevient brome : aussi les solutions qui contiennent l'ion brome se colorent-elles en jaune quand on leur ajoute de l'eau de chlore; et comme cette coloration est bien visible, même quand le brome est peu concentré, elle sert de réaction caractéristique de l'ion brome. Comme l'ion chlore ne peut naturellement pas réagir avec le chlore, la même réaction sert à distinguer l'ion brome de l'ion chlore, et à reconnaître la présence de l'ion brome à côté de l'ion chlore.

En désignant par des traits les ions, de la manière indiquée page 236, on peut représenter la réaction en question par l'équation suivante :

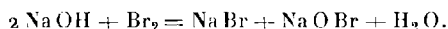


Il ne peut exister d'ion brome dans une solution sans qu'il s'y trouve en même temps un cation quelconque en quantité équiva-

lente, mais ce cation ne joue aucun rôle dans le phénomène, qui se passe de la même manière, quel que soit le cation présent.

C'est en appliquant cette réaction qu'on retire le brome des liquides naturels qui contiennent des composés du brome; telles sont, en particulier, les eaux mères des sels de potassium de Stassfurt (p. 62). Ces solutions salines contiennent toutes du brome à l'état d'ions; si l'on y fait arriver du chlore et qu'on distille, le brome qui est très volatil passe avec la vapeur d'eau. On peut faire en sorte que le chlore libre nécessaire se forme dans la solution même, il suffit de la mélanger d'un hypochlorite (l'hypochlorite de chaux) et d'ajouter de l'acide chlorhydrique. Mais il faut déterminer préalablement la richesse en brome des eaux mères, et ajouter le chlore plutôt en trop faible qu'en trop grande quantité, autrement on obtiendrait du brome impur, parce qu'il passerait mélangé de chlore.

Acides oxygénés dérivés du brome. — Le brome se dissout facilement dans une solution de soude, et le liquide ainsi formé prend une teinte jaune clair. Il contient alors du bromure de sodium et de l'*hypobromite de sodium*. La réaction est analogue de tout point avec la réaction correspondante que donne le chlore; elle a lieu suivant l'équation



La solution ainsi obtenue est employée dans les laboratoires; on l'appelle par abréviation *lessive de brome*. Comme la solution d'hypochlorite, elle exerce une action oxydante en cédant son oxygène.

On peut aussi préparer l'acide hypobromeux HO Br , correspondant aux hypobromites, à l'état de solution aqueuse diluée. Il ressemble beaucoup à l'acide hypochloreux.

Quand on laisse longtemps reposer la solution d'hypobromite de soude, surtout en présence d'un excès de brome, elle se transforme en une autre solution qui contient à la fois du bromure et du *bromate de sodium*. Comme dans le cas du chlore, il vaut mieux employer une solution de potasse. Si l'on ajoute du brome à une solution de potasse, sans la refroidir, et jusqu'à ce que la coloration du brome persiste, il se dépose alors immédiatement des cristaux de bromate de potassium. En négligeant le stade intermédiaire de l'hypobromite, on peut représenter la réaction par l'équation suivante :



Au moyen de ce sel on peut préparer de l'acide bromique, comme on prépare de l'acide chlorique au moyen d'un chlorate en solution

aqueuse. L'acide bromique est très analogue à l'acide chlorique, sauf qu'il est encore plus instable. On ne le connaît qu'en solution aqueuse.

On n'a pas préparé jusqu'à présent d'acide perbromique. On ne connaît pas non plus de composés oxygénés du brome qui correspondent à l'anhydride hypochloreux ou au peroxyde de chlore. D'une façon générale, les composés oxygénés du brome se décomposent plus facilement que les composés correspondants du chlore.

Le poids de combinaison du brome a été déterminé comme celui du chlore par une méthode indirecte. On a trouvé Br égal à 79,96, soit presque exactement 80. L'écart par rapport au nombre rond ne résulte pas d'une erreur d'expérience, son existence est établie et indubitable.

B. IODE.

Généralités. — Au chlore et au brome se rattache un troisième élément, l'iode. Des trois éléments, c'est l'iode qui a le poids de combinaison le plus élevé : 126,85. Par ses propriétés, il s'éloigne du brome généralement dans le même sens que le brome s'éloigne du chlore.

A la température ordinaire, l'iode est une substance solide, cristalline, d'un violet noirâtre; sa densité est égale à 5, il a une sorte d'éclat métallique. Il fond à 114° en donnant un liquide brun sombre. A la température ordinaire, il émet déjà des vapeurs, comme le prouve la couleur violette qui règne dans un grand récipient où l'on a mis un peu d'iode. Cependant l'iode ne bout qu'à 184°.

La vapeur d'iode a une belle couleur violette. Pour constater à la fois sa couleur et sa grande densité, on chauffe fortement un grand ballon en le tournant sans interruption au-dessus d'une grande flamme, et, quand il est chaud, on y jette quelques cristaux d'iode. Les cristaux se transforment instantanément en une vapeur d'un violet sombre, qui reste au fond du ballon, et qui subit à un haut degré l'action de la pesanteur, comme on s'en rend compte en agitant le récipient.

La densité de la vapeur d'iode est très considérable, environ neuf fois plus grande que celle de l'air. Son poids molaire est 254; elle répond par conséquent à la formule I_2 . A haute température, elle présente des propriétés dont nous traiterons incessamment.

L'iode est peu soluble dans l'eau; assez cependant pour que l'eau qui le contient présente en couche épaisse la couleur brune de l'iode

dissous. Si l'eau contient déjà un iodure, elle dissout de plus grandes quantités d'iode, et prend plus nettement la couleur brune. Cela tient à ce qu'il se forme un ion I_3 , comme nous l'expliquerons prochainement.

Dans ses autres dissolvants l'iode se dissout, en général, plus abondamment. Il se dissout dans l'alcool qui prend alors une couleur brune analogue à celle des solutions aqueuses d'iode et de sels d'iode. La solution alcoolique est employée en médecine; on l'appelle *teinture d'iode*. D'autres dissolvants, par exemple le sulfure de carbone et le chloroforme, prennent, en absorbant l'iode, une couleur violette analogue à celle de sa vapeur. On n'a pas encore déterminé à quoi tiennent ces différences de couleur; il semble que, dans les solutions brunes, il existe entre l'iode et le dissolvant des combinaisons très facilement décomposables.

Quand on agite une solution aqueuse d'iode avec du sulfure de carbone (¹), la couleur de l'iode disparaît de la solution aqueuse, et le sulfure de carbone prend une teinte rouge violet. C'est donc que l'iode quitte l'eau pour se dissoudre dans le sulfure de carbone. C'est là un cas particulier d'un fait général, qui est soumis à des lois déterminées.

Loi de répartition. — Si l'on a, dans le même récipient, deux liquides A et B qui ne se mélangent pas, ou plutôt qui se mélangent peu, et qu'on ajoute une substance soluble dans l'un et dans l'autre, en général elle se dissout dans chacun d'eux et il s'établit un état d'équilibre. Cet état est déterminé par la loi suivante : *la matière dissoute se répartit entre les deux dissolvants de telle manière que le rapport des deux concentrations ait une certaine valeur constante.*

Cette valeur est indépendante des quantités de dissolvants, et aussi (du moins entre certaines limites) de la valeur absolue de la concentration. Elle ne dépend que de la nature des trois matières en présence et de la température.

L'iode, par exemple, se répartit entre l'eau et le sulfure de carbone suivant le rapport 1 : 200. Si l'on agite ensemble des quantités quelconques d'eau, d'iode et de sulfure de carbone, et qu'on étudie ensuite les deux solutions, on trouve dans 1^{cm³} de sulfure de carbone deux cents fois plus d'iode que dans 1^{cm³} de la solution aqueuse.

(¹) Le sulfure de carbone est une combinaison du soufre et du carbone; il se présente sous l'aspect d'un liquide lourd, incolore, non miscible avec l'eau.

Comme le prouvent ces nombres, la concentration de l'iode est beaucoup plus grande dans le sulfure de carbone que dans l'eau. C'est pourquoi, quand on agite avec du sulfure de carbone une solution aqueuse d'iode, la plus grande partie de l'iode passe dans le sulfure de carbone, comme le montre l'expérience que nous avons rapportée.

La loi en question ne s'applique qu'à l'iode à l'état d'élément, et pas du tout à ses composés. Si l'on dissout de l'iode dans du sulfure de carbone, qui devient violet, et qu'on agite cette solution avec une solution de soude, la couleur violette disparaît aussitôt et l'iode passe dans la solution aqueuse de soude. Mais il n'y existe pas à l'état d'iode; il a réagi avec la soude en formant des sels (1). Si l'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique, l'iode redevient libre, et, quand on agite, le sulfure de carbone se colore de nouveau en violet.

Vapeur d'iode. — Nous avons dit que le poids molaire de la vapeur d'iode est 254. Il en est ainsi pour les températures comprises entre le point d'ébullition et 500° environ. Si l'on élève davantage la température, la vapeur d'iode se dilate plus que ne le ferait un gaz normal et, par conséquent, son poids molaire diminue. L'écart augmente de plus en plus à mesure qu'on élève la température. Enfin, à 1500°, le poids molaire est devenu deux fois plus petit qu'à 500°, et en élevant davantage la température, on n'obtient plus aucun changement.

Les choses se passent de cette façon quand la pression est de 1^{atm}. Si la pression est inférieure à 1^{atm}, la diminution de densité commence à une température plus basse et l'on arrive plus tôt à la densité deux fois plus petite. A partir de ce moment, le poids molaire reste constant.

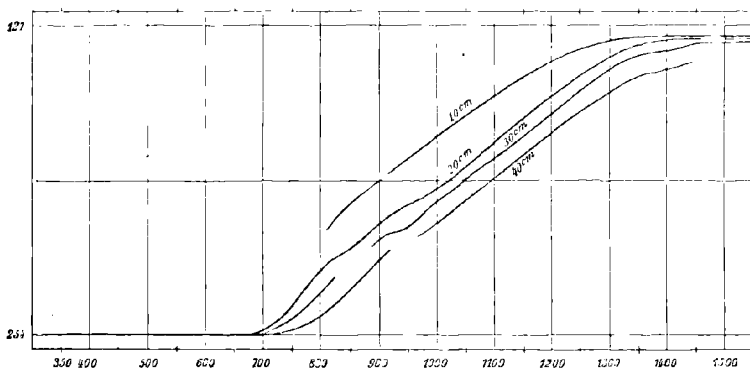
La figure 74 donne une représentation graphique de ces faits. Les poids molaires y sont portés du haut vers le bas, et les températures de la gauche vers la droite. Les nombres inscrits sur les courbes indiquent les pressions.

Ces faits prouvent que, quand on chauffe la vapeur d'iode, il se produit une transformation de la vapeur I₂ en vapeur de formule I, suivant l'équation I₂ — 2I. Quand une matière se décompose ainsi en matières plus simples, on dit qu'il y a *dissociation*. De ce que cette décomposition augmente quand la température s'élève, on con-

(1) Les réactions qui se produisent sont absolument semblables à celles que le chlore et le brome donnent avec la soude; on peut donc se reporter aux explications données page 242.

clut qu'elle a lieu avec absorption de chaleur, conformément à un principe général que nous avons plus d'une fois énoncé, le « principe de réaction ». Du même principe on peut tirer une seconde conséquence. La transformation, à volume constant, de la vapeur I_2 en vapeur $2I$ produirait une augmentation de pression : en effet,

Fig. 74.



puisque la vapeur $2I$, à pression égale, occuperait un volume double, à volume égal elle doit avoir une pression double. Une diminution de pression doit donc favoriser la décomposition, puisque l'effet de cette décomposition est de s'opposer à la diminution de pression. Les expériences que représente la figure 74 vérifient cette conséquence.

Il faut considérer la vapeur I comme une substance nouvelle par rapport à la vapeur I_2 , et douée de propriétés différentes. La difficulté des expériences à haute température a empêché jusqu'à présent de vérifier ces différences et d'en établir la valeur numérique. On a parlé d'un changement de coloration de la vapeur.

Iodure d'amidon. — L'iode libre, qu'il soit solide, gazeux ou dissous, se révèle, même en faible quantité, par sa coloration intense. La couleur d'un composé remarquable que forme l'iode avec l'*amidon* permet de déceler des quantités d'iode encore plus faibles.

L'amidon est une matière organique, un composé du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Il est extrêmement répandu dans les végétaux, et en particulier il s'accumule dans les graines ou les parties équivalentes aux graines. On le prépare en général en le retirant des pommes de terre ou du froment. Il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide, et qui, dans l'eau chaude, se gonfle en une sorte de gelée. En employant beaucoup d'eau,

environ cent fois le poids d'amidon, on obtient un liquide qu'on peut filtrer à chaud pour le débarrasser des membranes végétales qui ne se sont pas dissoutes. Cette solution est claire et reste liquide.

Elle jouit de la propriété de prendre une belle couleur bleue sous l'action de l'iode libre. Cette coloration est extrêmement intense. La solution légèrement teintée de brun qu'on obtient en agitant de l'iode avec de l'eau devient d'un bleu sombre quand on la mélange à la solution d'amidon. Les solutions plus riches en iode bleuissent par le même procédé jusqu'à devenir opaques. La substance qui se forme contient l'iode en combinaison très lâche; elle réagit presque à tous égards comme l'iode libre, et l'on s'en sert dans beaucoup de réactions où il se forme ou se détruit de l'iode libre, pour déceler l'apparition des premières traces d'iode, ou la disparition des dernières traces.

Quand on chauffe une solution d'*iodure d'amidon* (c'est ainsi qu'on appelle la matière bleue en question), elle se décolore un peu au-dessous du point d'ébullition de l'iode, et le liquide ne présente plus que la faible coloration brunâtre de l'iode dissous. Si l'on refroidit, la couleur bleue réapparaît, ce qui prouve que les parties constitutives de l'iodure d'amidon se recombinent.

On peut donner à l'expérience une forme très intuitive. On décolore un peu de la solution en la chauffant dans un tube à essai, puis on refroidit la moitié inférieure de ce tube en le plongeant à demi dans de l'eau froide. La moitié inférieure redevient bleue, et comme le liquide refroidi, étant plus dense, reste à la partie inférieure, la démarcation est assez nette. A mesure que le liquide se refroidit, la coloration bleue s'élève dans le tube.

Ce phénomène de coloration sert à caractériser soit l'iode, soit l'amidon, et par ce double usage il est très précieux.

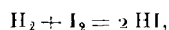
Gaz iodhydrique. — L'iode et l'hydrogène se combinent en donnant de l'acide iodhydrique. Cette substance a pour densité 128, ce qui répond à la formule HI. A la température ordinaire, c'est un gaz incolore, analogue aux autres acides que forment les halogènes avec l'hydrogène. Cependant le gaz iodhydrique se liquéfie dès -34° , sous la pression atmosphérique.

L'union des deux éléments est encore moins stable que dans le gaz bromhydrique. Quand on mélange de l'hydrogène et de la vapeur d'iode à volumes égaux et qu'on chauffe, une partie seulement du mélange donne du gaz iodhydrique, le reste ne se combine pas. Si l'on introduit de la mousse de platine, le rapport des deux portions

ne change pas, mais l'état final invariable est plus tôt atteint. Le rapport varie un peu avec la température; à 520°, il se combine 76 pour 100 du mélange.

Inversement, quand on chauffe du gaz iodhydrique, il se décompose partiellement en iode et hydrogène, et la composition finale du mélange est exactement la même que dans le premier cas. La présence de la mousse de platine active la décomposition comme elle activait la combinaison dans l'autre cas, ce qui est conforme à la loi générale des actions catalytiques.

Comme l'indique l'équation



pour deux volumes du mélange qui se combinent, il se forme deux volumes de gaz iodhydrique; la réaction a donc lieu sans changement de volume. Or nous avons vu (p. 275) qu'une diminution de pression favorise le phénomène qui produirait une augmentation de pression si le volume restait constant. Si nous cherchons à appliquer cette règle générale au cas présent, nous nous trouvons dans l'embarras, puisque aucun des deux phénomènes possibles, formation de gaz iodhydrique et décomposition, n'aurait pour effet d'augmenter la pression. Il faut en conclure que, dans ce cas, un changement de pression *n'a pas* d'influence sur l'équilibre chimique. L'expérience vérifie cette conclusion.

On peut la généraliser et énoncer la règle suivante : *quand des phénomènes donnés ne font pas varier certains états déterminés, inversement les variations de ces états n'ont pas d'influence sur ces phénomènes.* Si simple que paraisse cette loi, on en tire parfois des conséquences surprenantes.

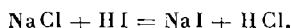
Il y a, pour la préparation du gaz iodhydrique, d'autres procédés que de chauffer de l'iode et de l'hydrogène en présence de platine. On peut employer le phosphore et l'eau, comme pour la préparation de l'acide bromhydrique. Dans le cas de l'iode, la réaction est beaucoup moins vive : on peut mélanger les trois substances, en suivant l'ordre phosphore rouge, eau, iode, dans les rapports 1:4:15, sans qu'il se produise de réaction notable. C'est seulement quand on chauffe que du gaz iodhydrique se dégage. On peut le recueillir par déplacement de l'air sans difficulté, car sa densité est quadruple de celle de l'air.

Comme le gaz iodhydrique se décompose très facilement, il est détruit par presque toutes les substances qui se combinent avec l'hydrogène. Si l'on verse de ce gaz, qui est lourd, dans une éprouvette contenant du chlore, il se produit une flamme, l'éprouvette s'emplit

de vapeur d'iode et, en même temps, il se forme du gaz chlorhydrique. Mélangé à de l'air ou de l'oxygène, puis enflammé, le gaz iodhydrique brûle avec dégagement d'iode et formation d'eau. Il réagit de la même façon avec beaucoup d'autres matières, et l'on peut souvent l'employer quand il s'agit de fixer de l'hydrogène sur des substances données. On s'en sert aussi avec succès pour enlever de l'oxygène à des composés qui en contiennent; cet oxygène forme de l'eau en s'unissant à l'hydrogène du gaz iodhydrique. Il est utile, dans ce genre de réaction, d'ajouter au mélange du phosphore qui, en réagissant avec l'iode et l'eau qui se forment, reconstitue le gaz iodhydrique.

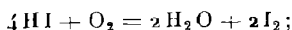
Le gaz iodhydrique et l'eau. — Le gaz iodhydrique fume fortement à l'air. De ce seul fait on pourrait déjà conclure qu'il se comporte par rapport à l'eau comme les deux autres acides que forme l'hydrogène avec les halogènes. En effet, il se dissout abondamment dans l'eau; à 0°, la densité de la solution saturée est presque égale à 2, et contient en chiffres ronds 90 pour 100 d'acide iodhydrique. La solution « constante » contient 57 pour 100 d'acide iodhydrique et bout à 126°.

La solution aqueuse du gaz iodhydrique présente les propriétés générales des acides absolument au même degré que les solutions chlorhydrique et bromhydrique. Elle est aussi fortement dissociée en ions, et par conséquent son action acide n'est pas plus faible. La force d'un acide, en d'autres termes, son acidité ne dépend aucunement de sa stabilité, mais uniquement de son degré d'ionisation. Grâce à sa moindre volatilité, la solution aqueuse d'acide iodhydrique peut même décomposer les sels des deux autres acides. Quand on évapore une solution de chlorure de sodium et d'acide iodhydrique, on obtient en résidu de l'iodure de sodium, suivant l'équation



Cette réaction s'interprète de la manière indiquée page 244 : le plus volatil des produits de la réaction, c'est-à-dire ici l'acide chlorhydrique, s'échappe et permet ainsi à la réaction de se poursuivre.

Quand on laisse à l'air une solution aqueuse d'acide iodhydrique, il arrive très vite qu'elle prend une couleur brune; avec le temps l'acide iodhydrique disparaît entièrement et il se dépose de beaux cristaux d'iode solide. Cette transformation a lieu suivant l'équation



c'est-à-dire que l'acide iodhydrique est oxydé par l'oxygène de l'air et se transforme en eau et en iode. L'iode mis en liberté reste d'abord en solution dans le liquide; mais, à mesure que disparaît l'acide iodhydrique, le pouvoir dissolvant du liquide diminue et l'iode se dépose à l'état solide.

Il y a lieu de se demander pourquoi l'iode est soluble dans l'acide iodhydrique dilué, tandis qu'il est presque insoluble dans l'eau pure. Les autres acides, l'acide chlorhydrique par exemple, ne le dissolvent pas mieux que l'eau.

Cette différence tient à ce que l'iode peut s'unir à l'ion iode de l'acide iodhydrique en formant l'ion I_3' , qui a une coloration brune. La combinaison n'est pas intégrale, environ la moitié de l'ion iode n'y entre pas. Par suite, la solution diluée d'acide iodhydrique dissout à peu près autant d'iode libre qu'elle contient déjà d'iode à l'état d'ion. En solution concentrée la solubilité de l'iode est beaucoup plus considérable. Il suit de là que tous les composés métalliques de l'iode qui peuvent former l'ion iode doivent dissoudre l'iode libre dans la même proportion. L'expérience confirme cette conclusion.

On peut généraliser les considérations qui précèdent : quand la solubilité d'une substance en solution diluée augmente à la suite d'une addition de matière, cela tient à ce que, grâce à cette addition, la substance dissoute se transforme en une combinaison nouvelle, dont la quantité correspond à l'augmentation de la solubilité. La dissolution se poursuit jusqu'à ce que la quantité de substance dissoute non combinée soit à peu près égale à ce qu'elle eût été dans le dissolvant pur; l'excès de matière dissoute est en combinaison.

Si cet exposé s'applique exclusivement aux solutions diluées, c'est que par des additions abondantes on change la nature du dissolvant, ce qui influe sur la solubilité. Il en est ainsi précisément dans le cas de l'iode, qui se dissout dans l'acide iodhydrique concentré (ou dans les iodures concentrés) en bien plus grande quantité qu'il ne le ferait sous l'action unique de la cause que nous venons d'indiquer.

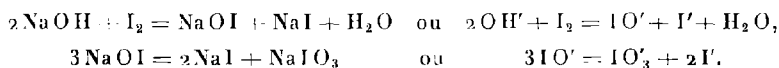
Il faut donc savoir que les solutions brunes de l'iode dans les iodures ne contiennent à l'état libre qu'une très faible partie de leur iode, tout au plus autant qu'il s'en dissout dans l'eau pure (p. 272). Cependant ces solutions se comportent en général de la même manière que si tout leur iode était en liberté. Cela tient à ce que, à mesure que de l'iode disparaît par suite d'une réaction quelconque, il s'en reforme par décomposition de l'ion I_3 en $I' + I_2$. Ce phénomène a lieu si vite que jamais l'iode libre ne fait complètement défaut, tant qu'il reste une quantité quelconque de l'ion triple I_3' .

Mais l'iode est bien réellement en combinaison et non à l'état libre. On peut le vérifier en agitant une solution d'iode dans le sulfure de carbone avec une grande quantité d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium en solution. Tandis que l'eau pure n'enlève pas d'iode en quantité appréciable à la solution dans le sulfure de carbone (p. 273), dans le cas actuel la couleur violette diminue beaucoup, et l'iode passe dans la solution aqueuse qui prend une couleur brune.

Composés oxygénés de l'iode. — Quand on dissout de l'iode dans une solution de soude, il se forme d'abord de l'hypoiodite de soude, suivant la même équation que pour les autres halogènes. Mais ce composé est extrêmement instable; au bout de quelques minutes il s'est transformé en donnant de l'iodate et de l'iodure de sodium. Par suite, il est impossible de préparer l'acide hypoiodeux, même à l'état de solution diluée; on ne le connaît que par ses sels.

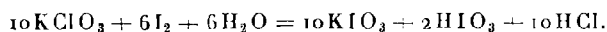
Ce qui prouve que l'action de l'iode sur la soude donne d'abord un produit différent du mélange d'iodure et d'iodate qu'on obtient en faisant cristalliser la solution, c'est que cette solution présente au début des propriétés différentes de ses propriétés finales. En particulier, la solution toute fraîche donne immédiatement, sous l'action des acides même les plus faibles, un dépôt d'iode; plus tard, au contraire, elle résiste bien davantage à leur action, et le dépôt d'iode se forme beaucoup plus lentement.

Les deux degrés de l'action de l'iode sur la soude sont donc représentés par les équations



Le second sel NaIO_3 dérive de l'acide *iodique*, qui est très stable, et qu'on peut obtenir de plusieurs façons. Ainsi l'iode, sous l'action de l'ozone humide, se transforme directement en acide iodique HIO_3 . D'autres oxydants forts transforment également l'iode en acide iodique; on emploie surtout à cet usage l'acide azotique. La réaction qui a lieu ne pourra être expliquée avec précision que dans la suite.

Les sels de l'acide iodique, ou *iodates*, se forment encore plus aisément. Si l'on acidule un peu une solution de chlorate de potassium et qu'on la chauffe avec de l'iode, il se forme de l'iodate de potassium, de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique

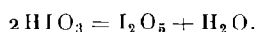


On peut retirer l'acide iodique de ce liquide en le mélangeant

d'un sel de baryum : l'iodate de baryum, qui est peu soluble, cristallise, et on le décompose au moyen de l'acide sulfurique. On peut évaporer la solution aqueuse d'acide iodique ainsi obtenue sans qu'il se décompose.

L'acide iodique en solution aqueuse concentrée cristallise en cristaux brillants, dont la composition répond à la formule HIO_3 . Ils sont très solubles dans l'eau et lui donnent les réactions d'un acide fort. En effet, l'acide iodique n'est guère plus faible que les hydracides des halogènes, qui sont les acides les plus forts que l'on connaisse.

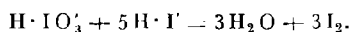
Chauffé avec précaution, l'acide iodique perd les éléments de l'eau et se transforme en un produit lourd et pulvérulent qui est de l'anhydride iodique :



Cet oxyde est également soluble dans l'eau, mais il s'y transforme immédiatement en acide, en se combinant avec les éléments de l'eau.

En chauffant l'anhydride assez fort, on le décompose en oxygène et en vapeur d'iode, reconnaissable à sa couleur violette.

Quand on met en présence de l'acide iodique et du gaz iodhydrique, ils réagissent très vite, et il se forme de l'eau et de l'iode



La réaction n'a pas lieu quand on met en contact de l'iode et de l'iodate de potassium, parce qu'il manque alors l'ion hydrogène nécessaire à la formation de l'eau. Mais, dès qu'on fournit cet hydrogène sous la forme d'un acide quelconque, immédiatement de l'iode est mis en liberté. Cette réaction est même assez sensible pour servir à déceler la présence de l'hydrogène acide, autrement dit de l'ion hydrogène. Avec des acides forts, où l'ion hydrogène est très concentré, le phénomène est si rapide qu'on n'en peut suivre les étapes; en se servant d'acide très faible, on peut constater qu'il n'est pas instantané et demande au contraire un certain temps.

Acide periodique. — L'iodate de sodium, soumis à l'action d'oxydants particulièrement énergiques, fixe un poids de combinaison d'oxygène et se transforme en sel de l'acide periodique. Cet acide correspond par certains côtés à l'acide perchlorique, mais non de tout point, car à l'état pur c'est une substance solide dont la composition est représentée non par la formule HIO_4 , mais par la formule H_5IO_6 , qui en diffère par deux poids de combinaison d'eau en sus. Chauffé avec précaution, l'acide periodique perd les éléments de

l'eau et donne l'anhydride I_2O_7 ; par déshydratation modérée on peut obtenir une substance de composition intermédiaire HIO_4 .

L'acide periodique se comporte à l'égard des bases autrement que les acides dont nous avons traité jusqu'à présent. Outre les sels de formules MIO_4 , qui correspondent à ceux de l'acide perchlorique, il forme d'autres sels contenant trois ou cinq poids de combinaison du métal. On obtient la formule de ces sels en ajoutant à la formule HIO_4 un ou deux poids de combinaison d'eau, suivant les cas, et en remplaçant par des métaux l'hydrogène des combinaisons ainsi définies. En d'autres termes, outre l'acide HIO_4 , il existe encore les acides H_3IO_5 et H_5IO_6 . On appelle *polybasiques* les acides de ce genre, qui contiennent plusieurs poids de combinaison d'hydrogène remplaçables par des métaux. Nous en étudierons les caractères plus tard, sur un exemple plus simple et mieux connu.

Chlorures d'iode. — Quand, dans l'expérience de la décomposition de l'acide iodhydrique par le chlore (p. 277), le chlore est en excès, on remarque que l'iode ne se dépose pas comme d'habitude en cristaux sombres et brillants; il se forme un liquide rouge brun qui a l'aspect du brome, et de plus des cristaux d'un rouge jaunâtre. Ce sont deux substances nouvelles, qui proviennent de la combinaison de l'iode et du chlore.

La composition du liquide rouge brun répond à la formule ICl . On l'obtient extrêmement facilement en faisant arriver du chlore sur de l'iode. Sous l'action du chlore l'iode se transforme en ce liquide, et, si l'on a pesé préalablement les quantités de matière destinées à la réaction, il est facile d'arrêter l'expérience dès qu'on est arrivé à l'augmentation de poids qui correspond à la formule ICl .

Cette substance peut être solidifiée par refroidissement. On l'obtient ainsi sous deux formes différentes, dont l'une fond à 14° , et l'autre à 27° . Celle qui a le point de fusion le plus élevé est plus stable; mais c'est l'autre qui se forme de préférence par solidification spontanée, quand on refroidit le liquide. Quand on ajoute à celle qui fond à 14° un peu des cristaux qui fondent à 27° , elle se transforme en cette dernière; la transformation inverse n'a jamais lieu. Le liquide amené en surfusion à une température inférieure à 14° (il ne se solidifie jamais spontanément au voisinage de cette température) cristallise sous l'une ou l'autre des deux formes selon l'espèce de cristaux qu'on y introduit.

Les propriétés que nous venons de décrire se retrouvent dans un grand nombre de substances. Outre leur forme liquide, toujours

unique, ces matières peuvent souvent présenter plusieurs formes solides, dont chacune a son point de fusion particulier. Celle dont le point de fusion est le plus bas est toujours instable par rapport à une forme à point de fusion plus élevé : elle peut se transformer en cette forme, mais la transformation inverse n'a jamais lieu (1). Ce phénomène a reçu le nom de *polymorphisme*, et l'on dit que la substance qui le présente est polymorphe.

Outre le monochlorure, il existe un *trichlorure d'iode* ICl_3 . Il est facile de l'obtenir en faisant arriver sur de l'iode du chlore en excès ; le liquide brun qui se forme d'abord dépose bientôt des cristaux rouge jaune, qu'il est impossible de faire fondre sous la pression ordinaire, car quand on les chauffe ils se décomposent en chlore et en monochlorure d'iode. En augmentant la pression on évite cette décomposition, et sous la pression de 16^{atm} on constate l'existence d'un point de fusion au voisinage de 101° .

L'eau décompose ces deux substances : il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodique et de l'iode libre. Il semble cependant qu'une partie du trichlorure subsiste et se dissolvé dans l'eau ; il semble aussi qu'il s'en forme quand on met en présence de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique en solution concentrée.

Il existe des combinaisons analogues de l'iode et du brome, et aussi de l'iode et du fluor, elles ne peuvent être étudiées dans cet Ouvrage.

C. FLUOR.

Généralités. — Il faut ranger encore dans le groupe des éléments halogènes le fluor, bien que par ses propriétés il s'écarte des trois autres un peu plus que ceux-ci ne diffèrent entre eux. Comme il présente encore moins d'analogie avec les éléments des autres groupes, c'est en somme aux halogènes qu'il est le plus naturel de le rattacher.

Le poids de combinaison du fluor est 19 ; il est donc inférieur à ceux des autres halogènes. Il arrive généralement que, dans une famille d'éléments, celui dont le poids de combinaison est le plus petit ait moins d'analogie avec les autres que les autres n'en ont entre eux. Nous aurons plus tard l'occasion de nous référer à ce fait.

(1) Ceci n'est vrai d'une manière générale qu'au voisinage du point de fusion. A des températures très inférieures au point de fusion, il peut arriver que la transformation ne soit possible que dans le sens inverse. Nous traiterons en détail de cette question à propos d'un autre exemple.

Pas plus que les autres halogènes, le fluor n'existe dans la nature à l'état libre. Encore plus que tous les autres il tend à se combiner avec les autres éléments. Cette tendance du fluor est si marquée qu'il y a quelques années seulement on ne le connaissait pas du tout à l'état libre.

Les composés du fluor sont assez répandus dans la nature. Il existe en faible quantité dans beaucoup de minéraux; sa combinaison avec le calcium, le spathfluor, est un minéral très répandu. Mais la quantité totale de fluor dans ce que nous connaissons de l'écorce terrestre est inférieure de beaucoup à la quantité totale de chlore.

Préparation. — On obtient le fluor en électrolysant son hydracide, comme on obtient le chlore par électrolyse de l'acide chlorhydrique. Mais il y a dans le cas du fluor cette difficulté particulière qu'on ne peut utiliser son acide à l'état de solution aqueuse, parce que le fluor libre décompose l'eau en reformant de l'acide fluorhydrique avec dégagement d'oxygène. D'autre part, l'acide fluorhydrique exempt d'eau est non conducteur, comme les autres hydracides anhydres.

On surmonte cette difficulté en dissolvant dans l'acide fluorhydrique anhydre du fluorure de potassium. Par cette addition l'acide fluorhydrique devient conducteur, mais c'est lui seul qui se décompose, et l'on obtient à la cathode de l'hydrogène (comme produit primaire et secondaire, p. 232), tandis qu'à l'anode il se dégage du fluor.

Comme le fluor se combine facilement avec la plupart des métaux, ~~on faisait~~ primitivement l'électrolyse dans des récipients de platine, que le fluor n'attaquait pas sensiblement. Depuis on a constaté que le cuivre aussi résiste assez bien à l'action du fluor, de sorte qu'il n'est pas absolument indispensable d'employer le dispendieux appareil en platine.

Propriétés du fluor. — Le fluor est un gaz dont la couleur, faiblement jaune verdâtre, rappelle celle du chlore, mais est beaucoup moins prononcée. On n'en connaît pas très exactement la densité, mais il est certain qu'elle est voisine de 38, de telle sorte qu'il répond à la formule F_2 , analogue à celle des autres éléments halogènes gazeux. Nous avons déjà indiqué qu'il réagit très facilement avec presque toutes les matières. En particulier, toutes sortes de composés de l'hydrogène s'enflamment dans le fluor gazeux, et il se forme de l'acide fluorhydrique avec dégagement de grandes quantités de chaleur. La plupart des métaux ont avec le fluor des réactions vives dont résultent des fluorures.

L'oxygène qui se dégage dans la réaction du fluor et de l'eau est for-

tement chargé d'ozone (p. 96). A -187° le fluor passe à l'état liquide; il se solidifie à -223° .

Acide fluorhydrique. — Pour préparer l'acide fluorhydrique HF, on se sert des composés métalliques du fluor qui se trouvent dans la nature, et qui sont les sels de l'acide fluorhydrique. On fait agir sur eux d'autres acides, suivant le procédé général indiqué page 243. Comme cet acide est très volatil, il est facile de l'obtenir séparé par l'action de la chaleur. En pratique on emploie comme sel le spath-fluor, ce composé de fluor et de calcium dont nous avons déjà parlé, et comme acide l'acide sulfurique.

Comme l'acide fluorhydrique a la propriété d'attaquer le verre, il faut employer dans la préparation des récipients de plomb ou de platine. Les récipients de plomb sont suffisants pour la préparation industrielle, mais l'acide fluorhydrique destiné à un usage scientifique ne doit pas être mélangé de plomb, et il faut le préparer dans des récipients de platine. On prépare un mélange de spath-fluor et d'acide sulfurique, et on le chauffe modérément dans une cornue de plomb ou de platine. L'acide fluorhydrique distille, et comme à l'état pur il ne bout qu'à 19° , on peut le liquéfier au moyen d'un mélange réfrigérant usuel.

L'acide fluorhydrique qu'on emploie n'est pas l'acide pur et anhydre, mais sa solution aqueuse. D'ordinaire, on dispose à l'avance une certaine quantité d'eau pour que l'acide s'y dissolve. On obtient ainsi une solution qui contient de 40 à 50 pour 100 d'acide et qui fume fortement à l'air. Au point de vue de sa distillation, l'acide fluorhydrique se comporte tout à fait comme les autres hydracides. La solution qui bout en conservant sa composition a comme concentration 35 pour 100, et comme point d'ébullition 120° .

On ne peut se servir de récipients de verre pour conserver la solution d'acide fluorhydrique, car ils seraient rapidement dissous. Quand les ustensiles en platine sont trop chers, par exemple, dans les applications industrielles, on emploie la gutta-percha, substance organique qu'on retire de la sève laiteuse de certaines plantes tropicales, et qui résiste très bien à l'acide fluorhydrique : la cire, la résine, la paraffine et les substances du même genre résistent aussi assez bien; cette propriété est importante au point de vue des applications pratiques.

Les applications de l'acide fluorhydrique reposent sur la propriété qu'il a d'attaquer et de décomposer le verre et les substances analogues qui contiennent de la silice (p. 61). C'est grâce à cette pro-

priété qu'on peut s'en servir pour la gravure sur verre, et en analyse chimique pour dissoudre les composés de la silice. Nous étudierons ces phénomènes chimiques à propos de cette dernière substance.

Il faut manipuler l'acide fluorhydrique avec précaution, car ses vapeurs sont très nocives, et l'acide liquide cause des plaies très douloureuses et qui guérissent mal. Les lavages à l'ammoniaque sont un remède contre ces blessures. L'acide anhydre est particulièrement dangereux. Il a également une action énergique sur les microorganismes.

Les mesures faites sur la conductibilité électrique des solutions aqueuses de l'acide fluorhydrique ont établi qu'il est beaucoup moins dissocié en ions que les autres hydracides. Dans la solution normale qui contient 1^{mmol} par litre, la partie dissociée est égale à 3 pour 100 seulement, tandis qu'elle est de 80 pour 100 pour les autres hydracides. L'acide fluorhydrique est donc beaucoup plus faible que les trois autres.

Il se distingue d'eux aussi nettement par ses autres propriétés. Il ne forme pas de précipité avec les sels d'argent : le fluorure d'argent se dissout bien dans l'eau. Au contraire, le fluorure de calcium est très peu soluble, tandis que les autres halogènes forment avec le calcium des composés extrêmement solubles.

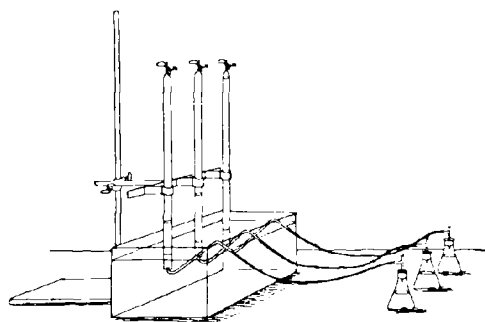
Force des acides. — A propos des quelques nouveaux acides dont il vient d'être question, nous allons présenter certaines considérations générales qui se rattachent à celles de la page 218. Les acides ont une série de propriétés communes. Certaines de ces analogies sont immédiatement visibles, comme dans les réactions du tournesol et des autres réactifs colorés; dans beaucoup d'autres cas, on peut soumettre les propriétés communes à des mesures. Il est naturel d'expliquer les effets identiques par la présence dans tous les acides d'une même matière, l'hydrogène. Or on s'est bientôt aperçu que tous les composés de l'hydrogène n'ont pas des propriétés acides; tout hydrogène ne présente donc pas le caractère acide. Ce qui caractérise l'hydrogène acide, au point de vue chimique, c'est qu'il peut être remplacé par des métaux, comme nous l'avons expliqué page 219.

Cela posé, on s'attendrait à ce que des quantités équivalentes de divers acides (on appelle ainsi celles qui contiennent même quantité d'hydrogène) produisissent toutes les mêmes effets acides. A certains égards il en est bien ainsi; en particulier, des quantités équivalentes de divers acides neutralisent toujours des quantités égales d'une même base, et sous l'action d'un métal, le magnésium par

exemple, elles dégagent des quantités égales d'hydrogène. Mais il y a des phénomènes dans lesquels les divers acides se comportent diversement. Si, par exemple, on met des morceaux de zinc égaux dans des solutions équivalentes d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et d'acide acétique, le zinc réagit bien sur tous les acides et provoque partout un dégagement d'hydrogène; la quantité totale de l'hydrogène finalement dégagé est la même dans les trois cas, mais la *vitesse* avec laquelle s'accomplit le phénomène est très différente suivant les cas. C'est pour l'acide chlorhydrique qu'elle est la plus grande; elle est moindre pour l'acide sulfurique, et très petite pour l'acide acétique.

Pour mettre en évidence ces inégalités, on peut mettre en contact le zinc et les acides dans de petits ballons munis de tubes de dégagement, et recevoir l'hydrogène qui se dégage sur l'eau dans des éprouvettes d'égal diamètre, disposées verticalement côte à côte (*fig. 75*). En employant des solutions normales, c'est-à-dire contenant $1^{\text{e}},01$ d'hydrogène par litre, on observe au bout de 5 à 10 minutes des différences très notables. Pour rendre les résultats indépendants des dégagements de gaz que pourraient provoquer accidentellement des impuretés du zinc, on mélange à chacune des solutions un peu d'une solution diluée de sulfate de cuivre, ce qui rend le dégagement rapide et régulier, et l'on ne commence à recueillir le gaz que quelque temps après le début de l'expérience.

Fig. 75.



On constate encore entre les acides beaucoup d'autres différences, parallèles à celles-ci, et relatives soit aux vitesses de réaction, soit aux circonstances de l'équilibre. Nous étudierons dans la suite plusieurs de ces inégalités. Dans tous les différents cas, les acides se rangent suivant le même ordre. On est donc conduit à admettre que ce sont les acides eux-mêmes qui présentent des différences déterminées et indépendantes de la nature des réactions à propos desquelles elles se manifestent.

On constate encore entre les acides beaucoup d'autres différences, parallèles à celles-ci, et relatives soit aux vitesses de réaction, soit aux circonstances de l'équilibre. Nous étudierons dans la suite plusieurs de ces inégalités. Dans tous les différents cas, les acides se rangent suivant le même ordre. On est donc conduit à admettre que ce sont les acides eux-mêmes qui présentent des différences déterminées et indépendantes de la nature des réactions à propos desquelles elles se manifestent.

Inégalités dans la dissociation électrique. — Nous avons vu que les acides en solution aqueuse sont des électrolytes et qu'ils con-

duisent le courant électrique en se décomposant. Si l'on compare des solutions équivalentes de divers acides au point de vue de leur conductibilité électrique, on trouve qu'ils se rangent dans le même ordre qu'au point de vue des propriétés dont nous venons de parler. L'acide chlorhydrique est plus conducteur, l'acide sulfurique l'est moins et l'acide acétique l'est beaucoup moins. Le parallélisme se vérifie dans tous les détails, même au point de vue numérique. Les différentes inégalités doivent donc s'expliquer par l'action d'une même cause, et toute interprétation doit tenir compte à la fois de tous les ordres d'inégalité.

La propriété de conduire le courant électrique est liée (p. 235), à un état particulier des matières qui la présentent, l'état d'ions. Dans cet état, les parties constitutives des substances considérées possèdent un certain degré d'indépendance ou de liberté les unes par rapport aux autres et manifestent cette indépendance réciproque, précisément en transportant en des directions contraires les électricités de signe contraire.

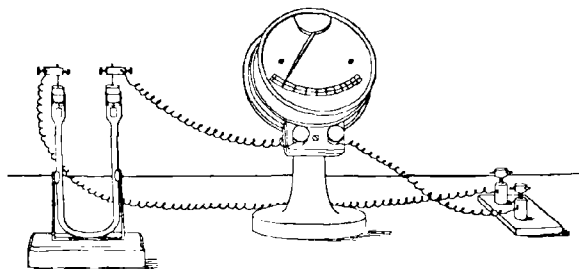
Cette indépendance se manifeste également par l'identité des réactions chimiques que présente un ion, quel que soit l'autre ion que contient la solution (p. 224).

Or, dans une solution, tout l'acide présent n'est pas libre à l'état d'ions : une partie seulement se trouve dans cet état. C'est par là que s'expliquent les grandes inégalités que des solutions acides équivalentes présentent dans leur conductibilité électrique et, corrélativement, dans leur activité chimique. C'est la partie libre qui conduit le courant électrique et c'est d'elle que dépend la vitesse de réaction et l'équilibre chimique. La totalité de l'hydrogène d'un acide est divisée en deux parties, l'une à l'état d'ions, l'autre en combinaison avec l'anion. Seule la partie à l'état d'ions détermine la vitesse de l'action exercée par les acides sur le zinc et les divers équilibres chimiques; avec le cation, elle détermine la conductibilité électrique. C'est pourquoi ces diverses actions dépendent également de la nature de l'acide et sont proportionnelles les unes aux autres.

Pour mettre en évidence ces grandes inégalités dans la conductibilité électrique, on peut placer la solution dans des tubes étroits et y faire passer un courant qui traverse également un galvanomètre (un milliampèremètre). Il faut se servir d'une force électromotrice assez considérable, afin de rendre aussi petite que possible l'action des courants secondaires résultant des réactions chimiques qui ont lieu aux électrodes. Le mieux est de se servir du courant principal du

laboratoire, qui est généralement de 60 volts au moins et de 110 volts au plus. Mais on peut aussi se contenter de quelques accumulateurs (de 5 à 10) placés en série et donnant de 10 à 20 volts. Dans ces conditions (*fig.* 76), la déviation de l'instrument de mesure est proportionnelle à la conductibilité électrolytique: avec les solutions normales des trois acides en question, on obtient les rapports 1 : 0,5 : 0,012.

Fig. 76.



Les dimensions qu'il convient de donner au tube se calculent à l'aide de la règle suivante : pour qu'un tube de 10^{cm} de longueur, rempli d'acide chlorhydrique normal, laisse passer un courant de 100 milliampères en chiffres ronds, il faut que son diamètre soit de $\frac{1}{\sqrt{n}}$ centimètres, n représentant la force électromotrice employée exprimée en volts. Si l'on fait le tube plus long, il faut augmenter la section dans le même rapport.

Le phénomène par lequel les acides, qui à l'état pur ne sont pas électrolytes, donnent des ions en se dissolvant, porte le nom de *dissociation électrolytique* (p. 235). D'après ce qui précède, des acides différents se dissocient d'une façon inégale; plus la dissociation est poussée loin, plus les propriétés acides sont développées et plus l'acide est *fort*. Mais la force d'un acide ne peut croître indéfiniment; elle atteint son maximum quand la dissociation est complète.

Les mesures ont, en effet, établi qu'il y a pour la force de chaque acide un maximum qu'elle ne dépasse pas. L'acide chlorhydrique modérément dilué est assez près de sa force maxima; aussi faut-il le considérer comme un des acides les plus forts. Les autres hydracides formés par les halogènes en sont très voisins, sauf l'acide fluorhydrique, qui est beaucoup moins dissocié.

Pour les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, comme pour les autres acides, la dissociation croît avec la dilution. Si l'on représente la dilution par le nombre de litres qu'occupe 1^g, 01

d'hydrogène, le Tableau suivant donne les fractions dissociées correspondant à différentes dilutions, à la température ordinaire (20°) :

Dilution.	HCl.	H Br.	HI.	HFI.	Ac. sulfurique.	Ac. acétique.
10	0,95	0,95	0,95	0,10	0,57	0,013
100	0,98	0,98	0,98	0,26	0,74	0,050
1000	0,99	0,99	0,99	0,59	0,92	0,125

Ainsi, tandis que la force des trois premiers acides ne varie guère avec la dilution, celle des autres varie considérablement et se rapproche de la valeur maxima 1, que les trois premiers atteignent dès l'abord. *Les acides diffèrent donc de moins en moins, quant à la force, à mesure que leur dilution augmente.*

Ces relations sont soumises à des lois que nous n'approfondirons pas pour le moment.

Quand donc on parle de la *force* d'un acide, on entend par là sa *dissociation*, c'est-à-dire la fraction de l'acide qui se trouve à l'état d'ions. Bien entendu, cette notion n'a de sens que pour un acide en solution aqueuse; de plus, la force d'un acide dépend de sa dilution et de sa température. Mais quand, sous l'action de ces causes, la valeur absolue du degré de dissociation varie, l'*ordre* des divers acides reste le même.

On mesure approximativement la force d'un acide en comparant sa conductibilité à celle d'une solution équivalente d'acide chlorhydrique. Comme la dissociation de l'acide chlorhydrique très dilué ne diffère pas notablement de la dissociation complète, le rapport entre la conductibilité d'un acide et celle de l'acide chlorhydrique posée égale à 1 donne la fraction de son hydrogène qui se trouve à l'état d'ions, autrement dit son degré de dissociation. Dans ce calcul on néglige certaines quantités, mais elles sont trop faibles pour qu'il s'ensuive une erreur importante.

Quant aux acides oxygénés que forment les halogènes, les acides chlorique, bromique et iodique, ainsi que l'acide perchlorique ont à peu près la même dissociation que l'acide chlorhydrique. L'acide hypochloreux est, au contraire, très peu dissocié; on ne connaît pas encore la valeur exacte de sa dissociation.

Ions actuels et ions virtuels. — D'après ce qui précède, c'est l'ion hydrogène qui produit les réactions caractéristiques des acides. Comme des solutions de force moyenne d'acide acétique ne contiennent que de 1 à 2 pour 100 de leur hydrogène à l'état d'ions, il semble que l'on puisse s'attendre, lorsqu'on titre ces solutions avec

de la soude, à ce que la couleur rouge du tournesol disparaisse dès qu'on aura ajouté quelques centièmes de la quantité équivalente d'alcali; ces quelques centièmes suffisent à faire passer tout l'ion hydrogène à l'état d'eau. Mais les choses ne se passent pas ainsi; nous avons vu, au contraire (p. 220), que, pour neutraliser les acides les plus divers, il faut toujours exactement la quantité de base correspondant à leur équivalent. Ce n'est donc pas seulement l'ion hydrogène qui entre en ligne de compte dans la neutralisation. C'est tout l'hydrogène acide, qu'il soit ou non à l'état d'ions.

Il est facile de résoudre cette contradiction apparente en étudiant de plus près le phénomène de la neutralisation. Quand on ajoute à l'acide un peu de soude, tout d'abord il y a formation d'eau par réaction entre les ions H^+ et OH^- . Mais entre la partie de l'acide qui est à l'état d'ions et celle qui n'est pas dissociée, il existe un équilibre chimique qui dépend des quantités de matières en présence. Quand une de ces matières disparaît, le phénomène grâce auquel elle est remplacée doit se produire tout de suite. Ainsi, à mesure que l'ion hydrogène s'use en se combinant avec l'ion hydroxyle, il se forme de nouvelles quantités de cet ion par dissociation de la partie de l'acide qui n'était pas encore dissociée. Ce phénomène peut se répéter tant qu'il reste de l'acide non dissocié; une fois cet acide épuisé, l'hydroxyle ne peut plus entrer en combinaison et le tournesol se colore en bleu.

Or les faits ont montré que toutes les réactions entre ions ont lieu d'une manière extrêmement rapide, et, jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'en mesurer la vitesse. On ne peut observer, dans une expérience de ce genre, que le résultat final; et, quand on titre un acide avec la solution de soude, on détermine, non pas la quantité d'ion hydrogène existant à un moment donné, mais la quantité totale d'ion hydrogène que peuvent former les matières présentes: non pas la quantité d'ions *actuelle*, mais la *somme* des quantités *actuelle* et *virtuelle*.

La même remarque s'applique à l'action des métaux, par exemple du zinc, sur les acides. Sous cette action, toute la quantité d'ion hydrogène qui peut se former finit par se dégager à l'état de gaz hydrogène; mais, dans ce cas, la vitesse du phénomène est mesurable, et l'on trouve qu'elle est d'autant plus grande que la concentration de l'ion hydrogène actuellement présent est plus considérable. Il en est ainsi pour tous les phénomènes où entre en jeu l'ion hydrogène et qui ont lieu avec une vitesse mesurable.

Dans quels cas la réaction dépend-elle uniquement des ions

actuels et dans quel cas faut-il considérer également les ions virtuels? *Les ions actuels jouent seuls un rôle quand le phénomène n'en altère pas du tout la quantité ou ne la change qu'infiniment peu. Si, au contraire, la nature du phénomène est telle qu'il fait disparaître les ions, et qu'il se poursuit tant qu'il reste des ions de l'espèce dont il s'agit, il dépend de la quantité totale des ions possibles.*

Cette règle permet d'élucider tous les cas particuliers qui peuvent se présenter.

Ainsi la précipitation de l'ion chlore par la solution de sels d'argent est évidemment un phénomène qui dépend des ions *virtuels*. Quand l'argent est en quantité suffisante, le phénomène ne s'arrête pas avant que non seulement l'ion chlore actuellement existant, mais tout l'ion chlore possible soit épuisé. En effet, quand le chlorure d'argent se précipite à l'état solide, de l'ion chlore est enlevé à la solution, et le phénomène peut se poursuivre tant qu'il reste du chlorure non dissocié, qui puisse former de l'ion chlore.

Au contraire, la mesure de la conductibilité électrique n'indique que la quantité d'ions *effectivement existants*, ou ions *actuels*, car ce phénomène ne fait pas disparaître d'ions ou n'en absorbe qu'une quantité infiniment faible.

Il suit de là que les phénomènes dans lesquels la quantité d'ions ne change pas ou change très peu sont les seuls qui puissent servir à mesurer directement l'état de dissociation d'une solution ou, d'une manière générale, la concentration d'une espèce d'ions quelconque.

Dissociation des sels. — Le degré de dissociation des acides, et, dans une certaine mesure, comme nous le verrons, celui des bases sont susceptibles d'une grande variété et prennent en fait toutes les valeurs imaginables. Les sels neutres, au contraire, se comportent d'une façon bien plus uniforme. Presque tous sont assez largement dissociés, et il est tout à fait exceptionnel que des sels présentent des anomalies à ce point de vue.

Il ne sera donc pas nécessaire, en dehors de ces cas spéciaux, de rappeler expressément, quand il s'agira de réactions chimiques entre solutions salines, que ces solutions sont à l'état de dissociation électrolytique. On se fera une notion sensiblement exacte des choses en admettant que chaque sel est totalement dissocié en ses ions, et que les réactions se passent exclusivement entre ions.

De là résulte une conséquence importante : quand on mélange ensemble diverses solutions salines, le liquide obtenu a toujours la

même constitution du moment qu'il contient les mêmes ions en même quantité, et quelle qu'ait été la disposition de ces ions dans les sels qui ont servi à préparer cette solution. Un mélange de chlorure de sodium et d'iodure de potassium en quantités équivalentes ne se distingue à aucun égard d'un mélange préparé au moyen de quantités équivalentes de chlorure de potassium et d'iodure de sodium.

De plus, comme en mélangeant les deux solutions on ne change rien à l'état des matières qu'elles contenaient (puisque ces matières s'y trouvaient à l'état d'ions et restent à l'état d'ions après le mélange), cette opération ne s'accompagne d'aucun des phénomènes caractéristiques qui ont lieu lorsque des changements chimiques s'accomplissent. Il n'y a ni variation de température, ni changement de volume ou de couleur, ni rien d'analogue, et les propriétés du mélange sont simplement la somme (convenablement effectuée) des propriétés de ses parties constitutives.

Quand on trouve une exception à cette règle, on peut en conclure que, dans ce cas particulier, l'hypothèse ne se vérifie pas et que les divers ions mis en présence peuvent former un ou plusieurs sels beaucoup moins dissociés en leurs ions que les sels primitifs.

Il se produit aussi une circonstance nouvelle quand les ions en présence peuvent former un sel qui, dans les conditions de l'expérience, se dépose à l'état solide. Comme les sels solides ne sont pas dissociés, on doit constater alors les phénomènes qui accompagnent une réaction chimique; il se produit un dégagement ou une absorption de chaleur, et toutes les autres propriétés du mélange subissent des variations brusques.

On peut mettre ces faits en évidence en portant des solutions de chlorure de sodium et d'iodure de potassium à la même température, et en les mélangeant. Un thermomètre, même très sensible, n'indique aucun changement de température. Si, au contraire, on choisit un des sels de telle sorte qu'il puisse se former un précipité, si par exemple on mélange de l'iodure de potassium et de l'azotate de plomb, ou du sulfate de sodium et du chlorure de baryum, on obtient une notable élévation de la température.

Hydrolyse. — Certains sels des acides faibles présentent une particularité dont la théorie des acides forts et des acides faibles nous fournira l'interprétation. Quand on détermine, au moyen du papier de tournesol, la réaction de la solution d'hypochlorite de soude, on trouve que cette solution n'est pas neutre, comme le chlorure de sodium ou quelque autre sel analogue, mais, au contraire, nettement

basique. La même particularité se retrouve dans beaucoup de sels dont les acides sont faibles, et en voici l'explication.

Un acide faible est un acide peu dissocié en ses ions, qui sont l'ion hydrogène d'une part et un anion de l'autre. Quand ces deux espèces d'ions se rencontrent, elles se combinent en majeure partie, et jusqu'à ce qu'il ne reste presque plus de l'une d'entre elles.

Dans une solution aqueuse du sel de sodium d'un acide très faible, l'anion de l'acide se trouve en grande quantité. Il suffit d'une très petite quantité d'ion hydrogène pour établir l'équilibre, et, s'il y a plus d'ion hydrogène qu'il n'en faut pour cela, la plus grande partie de cet hydrogène se combinera avec l'anion, jusqu'à ce qu'il en reste assez peu pour que l'équilibre puisse avoir lieu.

Or la solution aqueuse contient de l'ion hydrogène, car l'eau forme des ions hydrogène et hydroxyle, en quantité faible mais mesurable (p. 227). Cette concentration, quoique faible, est trop considérable pour que l'équilibre subsiste entre l'ion hydrogène et l'ion ClO' . Par suite, l'ion hydrogène se combinera avec l'ion ClO' en donnant de l'acide non dissocié HClO . Mais par là l'équilibre entre les ions de l'eau se trouve détruit; il faut que de nouvelles quantités d'eau se décomposent en ion hydrogène et ion hydroxyle, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'équilibre se soit enfin établi entre toutes les matières présentes.

Le résultat final est qu'il disparaît une certaine quantité d'ion hydrogène, employée à la formation de l'acide HClO .

La quantité correspondante d'ion hydroxyle ne peut se combiner avec l'ion sodium, car l'hydrate de sodium est un électrolyte très fortement dissocié; elle reste donc à l'état libre. Or une solution qui contient de l'ion hydroxyle a la réaction basique, ce qui est, en effet, le cas de la solution d'hypochlorite de sodium.

En même temps il s'est formé une certaine quantité de HClO non dissocié. Comme cette substance est volatile (p. 244), la solution doit sentir l'acide hypochloreux. C'est là, en effet, un caractère commun à tous les hypochlorites.

Les considérations qui précèdent s'appliquent évidemment à tous les cas où l'on a des solutions aqueuses de sels dérivant de bases fortes et d'acides faibles. On a donné à ce phénomène le nom d'*hydrolyse*, parce que c'est une décomposition que l'eau contribue à produire. On peut dire qu'en règle générale l'*hydrolyse aura lieu chaque fois qu'un sel d'un acide faible et d'une base forte se trouvera dissous dans l'eau*. Pour caractériser l'état de cette solution, on peut dire encore que l'acide et la base ne s'y sont pas neu-

tralisés complètement, de telle sorte qu'on y constate à la fois les réactions de la base et celles de l'acide libre.

Des considérations tout à fait analogues s'appliquent aux sels des bases faibles. Eux aussi subissent une décomposition hydrolytique et pour des raisons semblables présentent la réaction acide. Nous aurons plus tard l'occasion de revenir sur ce point.

La dissociation hydrolytique diffère essentiellement de la dissociation électrolytique (p. 235), car celle-ci a lieu pour tous les sels, et spécialement pour ceux des bases et des acides forts, tandis que l'hydrolyse n'est possible que quand soit la base, soit l'acide, soit les deux, sont faibles, c'est-à-dire peu dissociés.

Considérations générales sur les halogènes. -- Le fluor, le chlore, le brome et l'iode forment une famille naturelle d'éléments analogues, dont les propriétés (ce mot étant pris dans le sens le plus large) se rangent généralement dans le même ordre que les poids de combinaison. D'abord il existe une certaine relation entre les valeurs numériques de ces quantités fondamentales. En les écrivant à la suite, et en formant les différences, on a le Tableau suivant :

		Différences.
Fluor.....	19,00	
Chlore.....	35,45	16,45
Brome.....	79,96	44,51
Iode.....	126,85	46,89

On voit que les différences entre le chlore et le brome et entre le brome et l'iode sont à peu près égales, tandis que la différence entre le fluor et le chlore a une valeur très éloignée des deux autres.

A cela correspond ce fait que le chlore, le brome et l'iode forment un groupe d'éléments beaucoup plus rapprochés les uns des autres, tandis que le fluor en est relativement éloigné par l'ensemble de ses caractères.

Les propriétés physiques des quatre éléments à l'état libre varient d'une façon régulière dans le même ordre que les poids de combinaison. Le fluor est un gaz difficile à liquéfier; le chlore se liquéfie déjà assez facilement; le brome est liquide dans les conditions ordinaires, et, dans ces mêmes conditions, l'iode est solide. Les densités des quatre éléments à l'état liquide se rangent dans le même ordre. On peut ajouter qu'il en est de même des densités des composés correspondants qu'ils forment, considérés à l'état liquide ou à l'état solide.

Tous les halogènes forment des acides en s'unissant à un poids de

combinaison d'hydrogène. L'acide que forme le fluor est moyennement fort, ceux que forment les trois autres halogènes sont très forts. Le dégagement de chaleur qui accompagne la formation de l'acide dilué diminue régulièrement à mesure qu'augmente le poids de combinaison. La différence d'énergie entre l'élément libre et l'ion qui lui correspond diminue de la même façon ; la tendance de l'élément fluor à se transformer en ion est très considérable, celle de l'élément iode est très faible. Il en résulte que, de deux halogènes donnés, le plus lourd est toujours déplacé de ses sels par le plus léger ; le plus léger se transforme en ion, et le plus lourd passe à l'état d'élément.

Les halogènes se combinent également avec les métaux ; les sels correspondants ont la même composition : quand le chlorure d'un métal contient deux poids de combinaison de chlore, le bromure, l'iodure, le fluorure correspondants contiennent deux poids de combinaison de leur halogène. C'est ce que permettait de prévoir la composition des acides qui, contenant tous le même nombre de poids de combinaison d'hydrogène, saturent des quantités égales d'une base quelconque.

Par rapport à l'oxygène, les divers halogènes présentent des propriétés opposées. Le fluor ne forme, à notre connaissance, aucune combinaison avec l'oxygène ; on peut obtenir des composés oxygénés du chlore, mais ils sont peu stables ; il en est de même pour le brome ; ceux de l'iode sont les plus stables de tous. A vrai dire, la gradation n'est pas aussi régulière à cet égard qu'aux précédents points de vue, car les composés oxygénés du brome sont moins stables que ceux du chlore, qui se range ainsi à cet égard entre le brome et l'iode, et non avant le brome.

Mais, en présence de ces irrégularités, il faut se souvenir que les propriétés en question dépendent de la température, et qu'elles ne varient pas également pour tous les éléments quand la température varie. Il se peut donc très bien qu'à d'autres températures les halogènes se replacent à cet égard dans leur ordre habituel ; l'irrégularité apparente résulterait alors d'une loi plus générale que nous ne pouvons déterminer actuellement.

Il nous arrivera plus d'une fois de trouver comme ici un certain nombre d'éléments formant un groupe de substances analogues entre elles. Dans chacun de ces cas nous verrons que les propriétés des éléments et des combinaisons qui leur correspondent se rangent dans un ordre analogue, les valeurs numériques des poids de combinaison servant toujours de base à la classification des propriétés des éléments et de leurs composés.

Si, d'ailleurs, au lieu de se contenter de ranger les poids de combinaison par ordre de grandeur, on cherche à établir entre eux des relations numériques, il se présente de grandes difficultés. Ces difficultés proviennent, en général, de ce que les différences de propriétés sont variables suivant les conditions où on les examine (en particulier suivant la température), de telle sorte que les relations entre éléments observées dans des conditions déterminées se trouvent renversées quand on se place dans des conditions différentes. Pour qu'on puisse trouver des relations numériques simples, il faut ou bien que nul changement des conditions extérieures ne fasse varier les quantités qu'on étudie (il en est ainsi pour la loi des poids de combinaison), ou bien que le changement des conditions produise le même effet dans tous les cas qui sont à comparer (il en est ainsi pour la loi des volumes des gaz). Autrement on ne peut s'attendre à trouver des relations numériques *rigoureuses* et simples, et, s'il arrive qu'on en trouve de telles, c'est en général l'effet d'un hasard.

Thermochimie des halogènes. — De la même manière que nous avons étudié les caractères thermochimiques du chlore (p. 237), on peut étudier ceux des autres halogènes. Le Tableau suivant résume les résultats de ces mesures et de ces calculs :

CHALEUR DE FORMATION.	Fluor.	Chlore.	Brome.	Iode.
	kj	kj	kj	kj
Hydracide gazeux.....	161	92	35	— 26
» dissous dans l'eau.....	205	164	118	+ 55
Acide oxygéné HAO dissous.....	»	125	109	»
» HAO ₃ »	»	100	51	234
» HAO ₄ »	»	161	»	199

Ces nombres s'appliquent aux éléments pris dans l'état qu'ils présentent à la température ordinaire, à laquelle le chlore est gazeux, le brome liquide et l'iode solide. En calculant les nombres correspondant à l'état gazeux, on ne change pas notablement les différences d'un élément à l'autre.

CHALEUR DE NEUTRALISATION PAR LA SOUDE.	Fluor.	Chlore.	Brome.	Iode.
	kj	kj	kj	kj
Hydracide	68	57	57	57
Acide oxygéné HAO...	»	42	42	»
» HAO ₃ ..	»	58	58	58
» HAO ₄ ..	»	59	»	»

(les réactions ayant lieu en solution aqueuse très étendue).

En étudiant les nombres ci-dessus indiqués, on constate que les trois groupes de combinaisons analogues des halogènes se comportent assez différemment. Tandis que la chaleur de formation des hydracides, considérés à l'état gazeux ou en solution aqueuse, décroît fortement du fluor à l'iode, au contraire, la chaleur de formation des composés oxygénés est toujours plus grande pour l'iode que pour le chlore. Le brome ne se place pas à cet égard entre le chlore et l'iode, mais en deçà de tous deux.

Les chaleurs de neutralisation des hydracides fournissent un Tableau différent. Elles sont égales pour le chlore, le brome et l'iode, mais celle de l'acide fluorhydrique a une valeur notablement plus élevée. Si les nombres sont égaux pour les hydracides du chlore, du brome et de l'iode, c'est que, dans les solutions très diluées dont il est question, la dissociation de ces hydracides en leurs ions est poussée très loin; par suite, leur chaleur de neutralisation, comme il a été expliqué [page 238, est égale à la chaleur de formation de l'eau, à partir de ses ions hydrogène et hydroxyle. L'acide fluorhydrique a une chaleur de neutralisation plus considérable parce qu'il est moins dissocié en solution aqueuse (p. 238). De ces faits on peut conclure que la *décomposition* en ions de l'acide fluorhydrique doit avoir lieu avec *dégagement* de chaleur. En effet, on peut concevoir la neutralisation de cet acide par la soude de la manière suivante : d'abord l'acide se décompose en ses ions, puis l'ion hydrogène se combine avec l'ion hydroxyle de la soude en donnant de l'eau, tandis que l'ion fluor et l'ion sodium subsistent simultanément dans la solution (car le fluorure de sodium, sel neutre, est très largement dissocié en solution aqueuse, p. 292). Le dégagement total de chaleur est donc la somme de la chaleur que dégage l'acide fluorhydrique en se décomposant, et de la chaleur de formation de l'eau à partir de l'ion hydrogène et de l'ion hydroxyle. Cette dernière réaction dégage 57 kJ; la quantité de chaleur mise en liberté quand l'acide fluorhydrique se décompose en ions est donc égale à $68 - 57 = 11$ kJ ⁽¹⁾.

En rapprochant des chaleurs de formation des hydracides en question les réactions qui ont lieu entre eux et les halogènes à l'état libre, on trouve que les réactions qui se produisent sont celles auxquelles est lié un dégagement de chaleur. Ainsi le chlore chasse le brome et

(1) Ce nombre ne représente pas exactement la quantité de chaleur correspondant à 1 mol, mais seulement une partie de cette quantité, car, d'une part, l'acide fluorhydrique est déjà un peu dissocié, et, d'autre part, une faible partie du fluorure reste à l'état non dissocié. Mais cette remarque ne modifie que la valeur numérique du résultat, et non son caractère général.

Iode de leurs composés hydrogénés, et ces deux réactions, en solution aqueuse, dégagent l'une $164 - 118 = 46^{\text{kJ}}$, l'autre $164 - 55 = 109^{\text{kJ}}$. L'action des halogènes sur leurs sels en solution aqueuse donne à peu près les mêmes résultats, car les hydracides ont tous trois la même chaleur de neutralisation par rapport à la plupart des bases, d'où il résulte que l'effet de la chaleur de neutralisation n'entre pas en ligne de compte.

Comme il se présente dans beaucoup d'autres cas des relations analogues, on a été amené à penser qu'il est possible de calculer d'avance le sens d'une réaction chimique d'après le signe des effets thermiques correspondants (en entendant par effet thermique aussi bien une absorption qu'un dégagement de chaleur). Cette proposition suppose admise l'hypothèse que les seules réactions chimiques possibles sont celles qui dégagent de la chaleur.

Or, bien qu'effectivement la plupart des phénomènes chimiques connus s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, il en est cependant un nombre considérable qui ont lieu, au contraire, avec absorption de chaleur, et au cours desquels les matières en présence se refroidissent spontanément. C'est en vain qu'on a cherché à expliquer par des réactions secondaires ou des changements d'état physique l'absorption de chaleur qui a lieu dans ces conditions, car la distinction entre les réactions primaires et les réactions secondaires est tout aussi arbitraire que la distinction entre les changements d'état physiques et chimiques. Le principe en question est donc en contradiction avec les faits, et il suit de là inévitablement qu'il ne peut être accepté.

D'après ce que nous avons expliqué page 247, le sens de toute réaction chimique dépend d'une différence d'énergie libre. Or les différences des chaleurs de formation mesurent non pas les variations de l'énergie libre, mais les variations de l'énergie totale. On ne peut donc déduire immédiatement les variations d'énergie libre des nombres qui mesurent les chaleurs de formation.

Cependant les différences entre l'énergie libre et l'énergie totale, autant qu'on a pu les mesurer, ne sont en général pas très grandes. Par suite, toutes les fois qu'on se trouve en présence de grandes différences d'énergie totale, on peut annoncer avec une certaine probabilité que les différences correspondantes d'énergie libre auront, sinon la même valeur, du moins le même signe; et sous ces réserves on peut conclure du signe de la variation de chaleur dans une réaction au sens de cette réaction. Mais dans tous les cas où la quantité de chaleur en jeu dans la réaction est petite, la conclusion qu'on en tire est suspecte.

Le Tableau de la page 297 nous fournit l'explication d'une réaction spontanée qui a lieu avec absorption de chaleur. Quand à une solution de fluorure de sodium on ajoute une solution d'acide chlorhydrique, il se produit une perte de chaleur de 10^{kJ} . Cette absorption provient de ce que les ions de l'acide fluorhydrique, l'ion fluor et l'ion hydrogène, sont mis en présence. L'acide fluorhydrique en solution étant peu dissocié, ses ions doivent se recombiner quand ils se rencontrent. Mais cette combinaison s'accompagne d'une absorption de chaleur, puisque, comme nous l'avons vu, la dissociation de l'acide fluorhydrique en ses ions produit un dégagement de chaleur. Comme les autres ions de la solution, l'ion chlore et l'ion sodium, ne subissent aucun changement dans cette expérience, il n'y a pas d'autre cause de variation thermique; la réaction doit donc s'accompagner d'un abaissement de température, et c'est en effet ce que l'on observe.

Comme dans cette réaction il se forme surtout de l'acide fluorhydrique non dissocié, on l'avait autrefois expliquée en disant que « l'acide fluorhydrique, plus faible, était déplacé par l'acide chlorhydrique, plus fort, de sa combinaison avec le sodium ». D'après les remarques qui précèdent, la véritable cause n'est pas tant l'acide chlorhydrique que l'acide fluorhydrique, dont la faible dissociation détermine le phénomène. Néanmoins, ce phénomène ne peut avoir lieu qu'en présence d'un acide fort, c'est-à-dire d'un acide en grande partie dissocié en ses ions; il faut un acide ainsi dissocié pour fournir la quantité nécessaire d'ion hydrogène.



CHAPITRE XII.

LE SOUFRE ET SES COMPOSÉS.

A. SOUFRE.

Généralités. — Le produit solide, jaune, très fusible et très combustible, que l'on connaît sous le nom de *soufre*, est un élément à l'état presque pur. Le soufre est assez répandu dans la nature sous forme de gros cristaux octaédriques de la couleur du miel. La présence du soufre est particulièrement fréquente dans les régions volcaniques. La Sicile a longtemps approvisionné de soufre toute l'Europe. Actuellement on prépare aussi le soufre pur au moyen de ses composés, qui sont extrêmement abondants dans la nature.

Variétés de soufre. — Le soufre du commerce se présente à l'état de bâtons un peu coniques, parce qu'on le prépare en versant du soufre liquide dans des moules en bois de cette forme. Quand on brise un de ces bâtons, on trouve souvent à l'intérieur des cavités occupées par des cristaux. Ces cristaux n'ont pas le même aspect que ceux qu'on trouve tout formés dans la nature; ils sont de forme oblique, prismatique, et n'ont rien d'analogue aux octaèdres du soufre naturel. Mais, quand on les examine de plus près, on constate que ce sont des *pseudomorphoses*, c'est-à-dire des systèmes qui ne présentent que l'aspect extérieur et non pas la constitution intime de la catégorie de cristaux à laquelle ils paraissent appartenir.

Le soufre a, en effet, la propriété de se présenter sous plusieurs formes solides distinctes. Quand on le fait cristalliser à des températures voisines de 100° ou supérieures à 100°, il forme les prismes obliques dont nous venons de parler. Quand il cristallise à basse température, il apparaît sous les mêmes formes octaédriques que le soufre naturel.

Cristallisation consécutive à la fusion. — C'est ce qu'on constate facilement en faisant fondre à feu modéré une assez grande quantité

de soufre, 1^{kg} par exemple; la fusion se produit à 120°. Quand ensuite on fait refroidir le liquide, la température s'abaisse surtout sur les parois du récipient et à la surface. C'est à partir de ces régions qu'il se forme des cristaux, qui gagnent vers la région centrale encore liquide. Si au bout de peu de temps on brise la croûte de soufre solide et qu'on décante la partie liquide, les cristaux qui se sont formés sont mis à découvert, et l'on en trouve un grand nombre en brisant cette masse de soufre.

Peu de temps après leur préparation ces cristaux sont de couleur jaune d'ambre; on peut les ployer jusqu'à un certain point sans les briser. Le jour suivant ils présentent un aspect essentiellement différent: ils ont pris la couleur jaune citron du soufre ordinaire en cacons, et sont devenus cassants.

Cristallisation par dissolution. — D'autre part, si l'on dissout du soufre dans un dissolvant convenable (de préférence dans du sulfure de carbone, voir p. 273), et si l'on fait évaporer le liquide, il se dépose encore du soufre à l'état de cristaux. Mais ces cristaux ont la forme octaédrique des cristaux de soufre naturel, et ne s'altèrent pas quand on les conserve à la température ordinaire. Si l'on chauffe de ce soufre octaédrique (naturel ou artificiel) au-dessus de 100°, sans le faire fondre, il devient, lui aussi, terne et cassant.

Domaines de stabilité. — Ces phénomènes proviennent de ce qu'à chacune de ces deux formes du soufre correspond un intervalle de température, à l'intérieur duquel elle est stable, tandis que l'autre y est instable et se transforme en celle qui est stable. Le domaine du soufre octaédrique comprend les basses températures et a pour limite supérieure 98°; celui du soufre prismatique s'étend de 98° à 120°, point de fusion du soufre prismatique. Au-dessous de 98°, le soufre prismatique est instable et se transforme en soufre octaédrique; au-dessus de 98°, le soufre octaédrique est instable et se transforme en soufre prismatique.

Ces relations présentent la plus grande analogie avec les transformations de la glace et de l'eau l'une dans l'autre, et d'une manière générale avec les phénomènes de fusion et de solidification. Dans tous ces cas il existe une température au-dessous de laquelle une des deux formes est seule stable, et au-dessus de laquelle c'est l'autre forme qui seule est stable. En franchissant cette température limite, l'une quelconque des deux formes se transforme dans l'autre, et c'est seulement à cette température que les deux peuvent subsister simultanément.

Influence de la pression sur la température de transformation. — Étant donné que nous avons affaire à une substance unique, nous devons nous attendre, d'après la loi des phases (p. 204), à ce qu'il n'y ait qu'une température et qu'une pression déterminées pour lesquelles trois phases puissent subsister simultanément. Ces phases sont, à 98°, le soufre octaédrique, le soufre prismatique, et la vapeur de soufre, dont la présence produit une pression déterminée, d'ailleurs très faible. Si l'on augmente la pression, la vapeur disparaît et la température de l'équilibre entre les deux formes de soufre est variable avec la pression. D'une façon plus précise, la température de transformation s'élève quand la pression augmente, parce que le soufre prismatique occupe plus de volume que le soufre octaédrique. Il faut d'ailleurs ici, comme dans le cas de l'eau et de la glace (p. 154), une pression très considérable pour déterminer un faible déplacement de la température d'équilibre. Les deux formes du soufre se comportent d'ailleurs à tous autres égards comme deux substances distinctes. Elles diffèrent non seulement par leur forme cristalline, mais encore par leur densité, leur pouvoir réfringent, leur point de fusion et toutes leurs autres propriétés. La densité du soufre prismatique est 1,96; celle du soufre octaédrique est 2,07.

Les cristaux prismatiques provenant du soufre qui a été fondu, après qu'ils sont devenus opaques, ont pour densité 2,07, c'est-à-dire la densité du soufre octaédrique; ce qui prouve bien qu'ils se sont réellement transformés en soufre octaédrique. Le phénomène inverse a lieu pour le soufre octaédrique transformé par la chaleur.

Empiètements réciproques. — De même qu'on peut abaisser la température de l'eau au-dessous de 0° sans qu'elle se transforme en glace, de même les deux variétés de soufre peuvent subsister au delà de leur température de transformation. Si l'on chauffe rapidement du soufre octaédrique, il fond dès 115°, qui est son vrai point de fusion. Si on le chauffe lentement, il a le temps de se transformer, et l'on constate qu'il fond à 120°, point de fusion du soufre prismatique.

Énantiotropie et monotropie. — Si l'on compare la façon dont se comportent ces deux formes du soufre aux propriétés des deux chlorures d'iode (p. 282), on constate une différence essentielle. Tandis que dans le cas des deux chlorures d'iode une seule des deux formes était stable et l'autre instable, ici chacune des deux formes est stable dans un des domaines de températures, et instable dans l'autre domaine.

La différence tient à ce que dans le cas du soufre le point de fusion de la forme la plus fusible est *supérieur* au point de transformation, pour lequel la stabilité passe d'une forme à l'autre forme; tandis que dans le cas du chlorure d'iode, la forme la plus instable fond avant que sa température ait atteint le point de transformation.

Aux substances qui, comme le monochlorure d'iode, ne peuvent se transformer qu'en un sens, on donne le nom de *monotropes*; celles qui comportent des transformations dans les deux sens inverses sont dites *énantiotropes*.

Autres formes du soufre. — En faisant refroidir vivement de petites quantités de soufre fortement chauffé, on peut obtenir le soufre sous d'autres états cristallins, qui se distinguent des deux formes que nous avons décrites par leur aspect et leurs autres propriétés. Toutes ces formes sont d'ailleurs instables par rapport soit au soufre octaédrique, soit au soufre prismatique, et se transforment, suivant la température, en l'une ou l'autre de ces deux variétés principales. Par rapport à ces formes particulières, le soufre est donc monotrope.

Il est inutile de décrire ces formes avec plus de détail, car elles se présentent rarement, et n'ont qu'une existence tout à fait passagère.

On connaît encore le soufre, depuis longtemps, à l'état de *fleur de soufre* et de *lait de soufre*. Ces deux produits ne sont pas des états spéciaux du soufre au sens scientifique de ce terme, ils représentent seulement des modes particuliers de subdivision; ils consistent principalement en soufre octaédrique, du moins quand ils existent depuis un temps assez long.

La *fleur de soufre* se forme quand on distille le soufre dans le but de le purifier (p. 310). Les vapeurs qui se condensent dans le récipient s'y solidifient en petits cristaux tant que ce récipient est encore froid, et l'on obtient ainsi une poudre jaune qui porte le nom de *fleur de soufre* depuis le temps des alchimistes. Cette poudre contient, d'ailleurs, presque toujours de petites quantités de soufre amorphe.

L'expression *lait de soufre* désigne du soufre très finement subdivisé, que l'on obtient en précipitant certaines solutions aqueuses. Nous décrirons plus tard ces phénomènes. Le soufre qui s'y forme est en poudre si fine que sa couleur jaune est devenue pour ainsi dire invisible; il ne fait presque que renvoyer de la lumière blanche par sa surface (p. 15). Par suite de cette ténuité et de la grande

superficie qu'il offre en conséquence, le soufre en cet état est particulièrement apte aux transformations chimiques; c'est pour cette raison qu'on emploie le lait de soufre en thérapeutique. Chimiquement, le lait de soufre ne diffère en rien du soufre ordinaire.

Soufre liquide. — Revenons maintenant aux propriétés du soufre. Comme nous l'avons signalé, le soufre prismatique fond à 120° ; il se transforme alors en un liquide jaune clair, mobile, qui, par refroidissement, donne immédiatement du soufre prismatique. Cependant, à la condition de le prendre en petites gouttes et d'éviter la présence de tout germe de soufre solide, on peut le conserver en surfusion bien en deçà de son point de solidification. Il présente alors des propriétés tout à fait analogues à celles de l'eau en surfusion.

Quand après avoir fait fondre le soufre on continue à le chauffer, il se présente des phénomènes remarquables. Tandis qu'en général les liquides manifestent de moins en moins de frottement intérieur à mesure que la température s'élève, pour le soufre liquide c'est le contraire qui se produit. Plus la température s'élève, plus il devient visqueux; en même temps, il prend une couleur plus sombre et à 250° il s'est transformé en une masse d'un rouge noirâtre, si visqueuse qu'on peut renverser le récipient sans qu'elle s'écoule. Si l'on chauffe davantage, cette masse redevient liquide, sans néanmoins perdre sa couleur sombre. A 450° , le soufre est redevenu bien liquide et donne, par ébullition, une vapeur rouge brune.

Quand on refroidit lentement le soufre ainsi chauffé, il traverse tous ces états en sens inverse; il devient d'abord visqueux, puis liquide et clair, et finalement se solidifie en cristaux prismatiques.

Soufre amorphe. — Tout autre est le résultat quand, en prenant du soufre fortement chauffé, on le refroidit rapidement, par exemple en le versant dans de l'eau froide. Il forme alors une substance de nature visqueuse, analogue à la gomme élastique ou à la résine. Dans cet état on l'appelle *soufre amorphe* (mou).

Ce terme signifie que le soufre, dans cet état, n'est pas cristallisé, quoique dans une certaine mesure il présente les propriétés d'un corps solide. D'autre part, on peut le considérer comme un liquide à frottement intérieur très considérable. On est fondé à le considérer ainsi par le fait que les corps solides amorphes, quand on les chauffe, passent à l'état liquide par une transformation *continue*; on n'observe pas de point de fusion déterminé, mais le frottement intérieur diminue d'une façon continue, et les autres propriétés se modifient

aussi d'une façon continue, jusqu'à ce qu'on soit en présence d'une substance présentant les propriétés caractéristiques des liquides.

A la température ordinaire le soufre amorphe et visqueux ne reste pas dans cet état. Au bout de quelques jours, ou quelquefois d'un temps plus long, il se transforme en une masse opaque, cassante, qui est du soufre octaédrique, car elle en a la densité.

Il résulte de ce fait qu'à la température ordinaire le soufre amorphe constitue une forme moins stable que le soufre octaédrique. En fait, le soufre octaédrique est la seule sorte de soufre qui soit stable à la température ordinaire. Toutes les autres sortes, y compris plusieurs sortes dont nous n'avons pas parlé, se transforment avec le temps en soufre octaédrique. Aussi le soufre qu'on trouve dans la nature est-il toujours octaédrique.

Nous avons vu que le soufre rapidement refroidi ne prend pas tout de suite l'état qui est le plus stable à sa température actuelle, mais passe d'abord par un état moins stable. C'est là un cas particulier de la loi générale d'après laquelle, quand il y a des changements d'états, les formes qui se produisent d'abord sont les plus instables parmi toutes celles qui sont possibles dans les circonstances données (p. 246). Ces états, qui se produisent tout d'abord, se transforment plus tard en des états plus stables (quand les conditions extérieures rendent cette nouvelle transformation possible); la transformation peut s'accomplir en une fraction de seconde, ou bien prendre des années ou même des siècles.

De la façon dont varient les propriétés du soufre liquide avec la température, on peut conclure que, comme le soufre solide, le soufre liquide peut se présenter sous diverses formes allotropiques. Mais on n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir les formes isolées et pures, et à les caractériser.

Expériences — Le soufre, en raison de la variété de ses formes, est particulièrement commode pour l'étude des relations réciproques entre les différentes formes d'une même substance, et de leurs rapports de stabilité. Une façon très instructive d'observer ces relations consiste à faire fondre un petit morceau de soufre dans un tube d'environ 2^{cm} de large, à faire le vide dans ce tube et à le sceller.

Si l'on chauffe légèrement la région du tube où se trouve le soufre, il se vaporise et dans les parties froides, on voit se déposer non des cristaux, mais des gouttes de soufre, bien que la température soit très inférieure au point de solidification du soufre. Ce qui se produit d'abord est donc la forme liquide, plus instable que les autres.

Le tube étant dans cet état, si on le laisse reposer quelques heures, et qu'on examine ensuite avec une loupe le dépôt formé par les gouttes, voici ce qu'on constate. Beaucoup de gouttes sont restées liquides, comme il est facile de s'en assurer par leur transparence; d'autres se sont solidifiées en formant des cristaux. En tout endroit où s'est formé un cristal, règne à l'entour un halo résultant de la disparition des gouttelettes environnantes. Cela tient à ce que la tension de vapeur du soufre cristallisé est plus faible, à température égale, que celle du soufre liquide. En effet, la forme cristallisée, étant plus stable que la forme liquide, doit aussi, en vertu des considérations exposées page 158, avoir une tension de vapeur plus faible. Par suite, le soufre distille en passant des gouttelettes au cristal, et les gouttelettes disparaissent des environs du cristal.

Il arrive que l'on trouve dans le tube des régions où il ne s'est pas formé de cristaux, et où, cependant, il y a eu formation d'un halo. En examinant de plus près une de ces régions, on constate que le centre de la zone claire est occupé par une goutte plus grosse que les gouttes du voisinage. Il en résulte, d'après le mode de raisonnement que nous venons d'employer, que la tension de vapeur est plus faible pour les grosses gouttes de soufre que pour les petites. De fait, il en est bien ainsi, et pour des raisons tout à fait analogues.

Si, en effet, on met deux gouttes en contact, elles s'unissent avec une certaine violence et forment une goutte unique. La cause de cette réunion est la tension superficielle des liquides, qui fait que tout liquide tend à prendre la forme sous laquelle il présente la plus petite surface libre possible. Cette tension est relativement faible par rapport à l'action de la pesanteur quand les liquides sont en grande masse; mais, quand le liquide est en petite quantité, c'est la tension superficielle qui l'emporte et qui fait prendre aux gouttes la forme sphérique.

Or la surface de la sphère que forment deux gouttes en se réunissant est plus petite que la somme des surfaces des deux sphères avant leur réunion. Comme la tension superficielle tend à diminuer la surface, plusieurs petites gouttes doivent tendre à en former une grosse. Cette tendance se manifeste par tous les procédés par lesquels elle peut atteindre son but, et comme la distillation est un de ces procédés, la différence des tensions de vapeur, qui est la cause de la distillation, doit avoir un signe tel que la tendance en question puisse se réaliser. La tension de vapeur des petites gouttes doit donc être plus forte que celle des grosses, et c'est ce que l'expérience vérifie.

. Si on laisse au repos un temps plus long le tube qui contient en

différentes régions des précipités de soufre liquide et du soufre solide, tous ces précipités disparaissent, et l'on n'a plus, dans le tube redevenu clair, qu'une masse unique de soufre; tout le soufre est passé par distillation à cette masse. La raison de ce phénomène est toujours la même : les corps solides ont aussi une tension superficielle et tendent par suite à prendre une surface aussi petite que possible, autrement dit à former des morceaux aussi gros que possible.

Ces considérations relatives à la tension de vapeur s'appliquent exactement à la *solubilité*. On prend une lame de verre (porte-objet de microscope), on la tient au-dessus du soufre chauffé, jusqu'à ce qu'il s'y soit formé un dépôt; on met sur ce dépôt une goutte d'eau (ou de glycérine), pour éviter l'évaporation, puis un couvre-objet. Si l'on observe alors, on constate exactement les mêmes phénomènes de halo et d'absorption des formes moins stables par les formes plus stables. La même expérience sert à établir la solubilité du soufre dans les deux liquides précédents, solubilité si faible qu'il est impossible de l'observer ou de la mesurer par un autre procédé.

En appliquant les mêmes considérations aux rapports du soufre octaédrique et du soufre prismatique, on arrivera aux conclusions suivantes : au-dessous de 98° , la solubilité du soufre octaédrique dans n'importe quel dissolvant doit être inférieure à celle du soufre prismatique; au-dessus de 98° , elle doit être supérieure à celle du soufre prismatique; et, par suite, à 98° , elle doit être la même pour les deux formes. L'expérience a vérifié toutes ces conclusions.

Comme les considérations sur lesquelles elles reposent sont générales, on peut énoncer la loi suivante pour toutes les formes allotropes : les formes moins stables doivent être plus solubles que les formes plus stables, et à la température de transformation de deux formes leurs solubilités doivent être égales. On pourra tirer bon parti de cette loi générale dans les cas où il est impossible d'observer directement les transformations.

Vapeur de soufre. — Comme le soufre solide et le soufre liquide, le soufre à l'état de vapeur se présente sous des formes variées. Pour les températures voisines du point d'ébullition, le poids molaire de la vapeur de soufre est environ 220; quand la température s'élève, il devient de plus en plus petit et, quand elle atteint 1000° , il n'est plus que de 64. Il conserve cette valeur si la température s'élève davantage. Ces nombres sont ceux qui correspondent à la pression de 1 atmosphère. En étudiant la vapeur du soufre sous des pressions inférieures, on trouve que, à température constante, son poids mo-

laire est d'autant plus petit que la pression est plus faible. Dans ces conditions également, il cesse de varier quand il a atteint la valeur 64. La vapeur de soufre ne suit donc ni la loi de Boyle ni celle de Gay-Lussac; elle ne se comporte d'une manière conforme à ces lois qu'une fois que son poids molaire a pris la valeur 64.

Nous avons déjà étudié un cas analogue, celui de l'iode (p. 275), et nous interprétons le cas du soufre de la même manière, en admettant que la vapeur de soufre existe sous plusieurs formes, dont les poids molaires sont différents. Le poids de combinaison du soufre étant égal à 32 , la vapeur stable à haute température et à faible pression répond à la formule S_2 . En ce qui concerne la forme plus dense, le problème est plus difficile que dans le cas de l'iode, parce qu'on ne connaît pas de domaine où sa densité reste constante. Le point d'ébullition du soufre fait déjà partie du domaine de densité variable.

Comme la plus grande densité observée est 230, nous pouvons assurer que la forme la plus dense de la vapeur de soufre contient plus de six poids de combinaison, autrement dit que, dans sa formule S_n , n est plus grand que 6.

En mesurant le poids molaire du soufre *dissous* dans différents dissolvants (*voir* p. 187), on est arrivé à la formule S_8 . Il y a quelque probabilité pour que la forme la plus dense du soufre à l'état de vapeur ait également comme formule S_8 , et pour que la vapeur de densité variable consiste en un mélange de vapeur S_2 et de vapeur S_8 . Il est d'ailleurs vraisemblable qu'il existe d'autres vapeurs de formule S_n , les n étant des nombres entiers compris entre 8 et 2.

D'après la loi exposée page 275, il faut, quand la pression diminue, qu'il se forme de la vapeur moins dense S_2 aux dépens de la vapeur plus dense S_8 . Comme la même transformation est provoquée par une élévation de température, cette transformation de S_2 en S_8 doit avoir lieu avec absorption de chaleur.

Purification du soufre. — On tire parti des changements d'état du soufre pour l'obtenir à l'état pur. On le trouve ordinairement dans la nature mélangé avec divers minerais, de l'argile, du sable. En Sicile, on dispose le soufre brut par couches en un amas où l'on ménage des cheminées, comme dans une meule pour la préparation du charbon de bois, et l'on y met le feu. La chaleur ainsi dégagée fait fondre le soufre, qui s'écoule relativement pur tandis que ses impuretés, moins fusibles, restent dans la masse. Ce procédé entraîne une perte de soufre, puisqu'une partie du soufre est consumée, mais c'est

encore le moyen de beaucoup le plus économique pour obtenir la chaleur nécessaire à la fusion du soufre.

Le soufre ainsi préparé est déjà assez pur; pour le débarrasser complètement de toutes ses impuretés non volatiles, on le *distille*. La distillation a lieu dans des cornues de fer. Les vapeurs sont dirigées dans de grandes chambres murées. Au commencement de la distillation ces chambres sont froides et les vapeurs s'y condensent en petites particules solides formant une espèce de poudre. Ces particules sont d'abord amorphes (*voir* p. 303), mais bientôt elles passent en majeure partie à l'état cristallin. On recueille une partie de cette poudre et c'est elle qu'on vend dans le commerce sous le nom de *fleur de soufre* (p. 304). Si l'on poursuit la distillation, la température de la chambre devient supérieure à 120°, et le soufre s'y rassemble à l'état liquide.

On peut faire écouler ce soufre liquide par une ouverture pratiquée dans la sole. Recueilli dans des moules en bois, il s'y solidifie en bâtons légèrement coniques, bien connus sous le nom de *canons de soufre*.

B. CRISTAUX.

Généralités. — Les deux variétés de soufre solide que l'on connaît se distinguent non seulement par leur densité et leurs autres propriétés, mais aussi et surtout par la forme de leurs cristaux. Il y a donc lieu de se demander à propos du soufre quelles sont, d'une manière générale, les lois relatives aux cristaux. La question est d'autant plus importante que la propriété de former des cristaux appartient à presque toutes les matières solides; elle sert même beaucoup à leur description et à leur classement.

Nous distinguerons d'abord deux sortes d'états solides, l'état *amorphe* (sans forme) et l'état *cristallin*, ou figuré. Comme la forme visible des corps solides peut être modifiée à volonté, on doit se demander au moyen de quels caractères généraux on distinguera l'un de l'autre ces deux états.

Le caractère essentiel de l'état cristallin consiste en ce que les propriétés des corps cristallisés sont variables suivant la *direction*. Considérons par exemple une sphère de verre et une sphère de soufre octaédrique; si nous les chauffons toutes deux, elles ne se comportent pas de la même manière. La sphère de verre reste sphérique et ne fait que devenir un peu plus grande. Au contraire, la sphère de soufre se transforme en un ellipsoïde, et il existe une relation simple

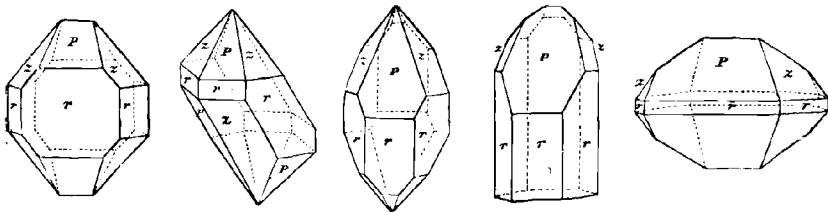
bien déterminée entre les axes de cet ellipsoïde et la forme du cristal où la sphère a été taillée.

Un autre exemple nous est fourni par la propagation de la chaleur. Si l'on recouvre de cire un disque de verre et qu'on y fasse reposer le sommet d'un cône métallique préalablement chauffé, la fusion de la cire se propage suivant des cercles, parce que la chaleur se propage également vite dans toutes les directions. Si l'on renouvelle la même expérience avec des lames cristallines, au lieu de cercles on obtient des ellipses; le rapport des axes varie suivant la position de la lame dans le cristal primitif, et il y a une relation bien déterminée entre la valeur de ce rapport et la forme du cristal.

Formes des cristaux. — Le mot *cristal* fait ordinairement penser aux formes régulières que prennent les substances en passant à l'état solide, et que présentent si souvent, dans leur plus grande beauté, les corps solides qu'on trouve tout formés dans la nature. Mais, d'après les exemples qui précèdent, ces formes ne sont qu'une manifestation particulière de lois beaucoup plus compréhensives. Elles ne font qu'exprimer ce fait général que, dans les cristaux, toutes les propriétés qui peuvent avoir du rapport avec la direction dans l'espace varient avec cette direction suivant des lois fixes. Parmi les propriétés en question, la forme extérieure est la plus importante, car elle s'impose avant toute autre à l'observation, et d'autre part elle présente autant de variété qu'en permettent les lois générales.

Les formes cristallines ont en commun la propriété d'être limitées uniquement par des surfaces planes. Mais si l'on considère un groupe de cristaux de même matière et formés en même temps, un amas de cristal de roche par exemple, on constate que ces divers cristaux ont

Fig. 77.



des aspects très différents, parce que les plans qui les limitent se terminent par des contours très dissemblables (*fig. 77*). Cependant ces différents cristaux conservent une certaine parenté qui s'impose à l'attention.

Un examen plus serré montre que, si le contour et la grandeur des surfaces qui limitent les cristaux sont variables, on peut toujours disposer ces cristaux de telle manière que chaque surface de l'un soit parallèle à une des surfaces de chaque autre. Il s'ensuit que les faces correspondantes de deux cristaux de la même substance se coupent toujours suivant les mêmes angles. C'est parce que telle ou telle face se forme tantôt plus loin et tantôt plus près du centre du cristal que les contours résultant des intersections mutuelles sont variables, bien que les angles soient constants.

De plus, comme le révèle une étude même rapide, les cristaux sont des systèmes *symétriques*. On entend par là qu'un cristal présente plusieurs faces semblables entre elles et se répétant d'une façon régulière. Par exemple, les cristaux de neige, représentés page 139, sont tels que chacun d'eux peut être conçu comme formé de trois parties égales, se succédant autour d'un centre commun à 120 degrés d'intervalle.

Symétrie des cristaux. — Toutes les lois relatives aux cristaux peuvent être rattachées à la notion de symétrie.

On distingue trois espèces de symétrie. La première est celle qui existe entre un objet et son image dans un miroir; le plan du miroir est appelé *plan de symétrie* du système.

On obtient une seconde espèce de symétrie en faisant tourner un objet, autour d'un certain axe, d'un angle égal à une fraction simple de la circonférence, et en répétant l'opération jusqu'à ce que l'objet soit revenu à sa position primitive. Selon que cet angle est la moitié, le tiers, le quart, le sixième de la rotation totale, on parle d'un axe de symétrie double, triple, quadruple ou sextuple (la division en cinq ou sept parties semblables et les modes plus compliqués de division ne peuvent se présenter dans les cristaux).

La troisième espèce de symétrie résulte de la combinaison des deux premières : elle s'obtient par réflexion avec rotation. Quand, pour faire passer l'objet de sa première position à la seconde, on lui fait subir une rotation et en outre une réflexion, et qu'on répète l'opération jusqu'à ce qu'il soit revenu à sa position primitive, le système ainsi obtenu présente une symétrie de troisième espèce. Ce sont surtout les deux premières espèces que nous aurons à considérer dans la suite.

En mettant en œuvre ou en combinant les trois espèces de symétrie, ou deux d'entre elles, ou une seulement, de toutes les manières possibles, on obtient 32 cas différents. Chacun des cristaux existant

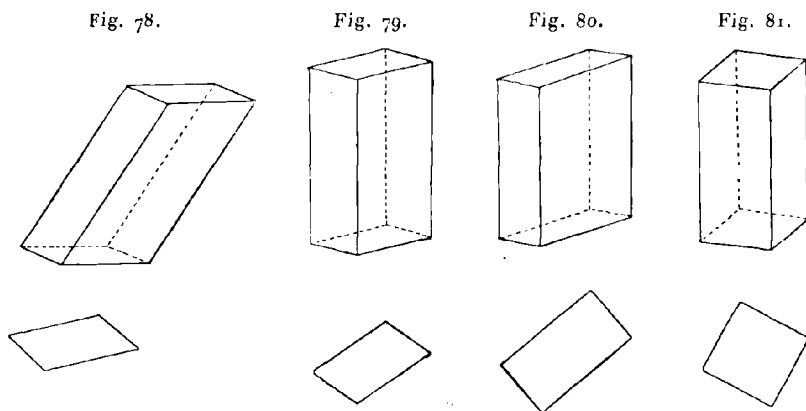
rentre dans un de ces cas, de telle sorte que la notion de symétrie fournit une classification complète de toutes les formes cristallines possibles.

Les sept systèmes cristallins. — Nous n'étudierons pas tous les cas possibles et nous nous contenterons de définir les sept groupes principaux (1).

Les cristaux qui n'ont aucune des symétries précédentes sont dits *tricliniques*. La forme la plus simple qu'ils présentent est celle d'un *parallélépipède oblique* (fig. 78).

Les cristaux ayant un *plan de symétrie* sont dits *monocliniques*. Leur forme la plus simple est celle d'un parallélépipède à quatre faces rectangles et à deux faces parallélogrammes (fig. 79).

Les cristaux ayant deux plans de symétrie perpendiculaires entre



eux sont dits *rhombiques*. Leur forme la plus simple est celle d'un parallélépipède droit (2) (fig. 80).

Les cristaux à axe de symétrie quadruple sont dits *quadratiques*. Leur forme la plus simple est celle d'un parallélépipède droit à base carrée (fig. 81).

Les cristaux à axe de symétrie triple sont dits *rhomboédriques*.

(1) Pour abrégé nous ne donnons sur ces différents groupes que des indications sommaires et non rigoureuses. Le lecteur trouvera le sujet traité d'une façon précise et très claire dans la *Physikalische Crystallographie* de Groth (Leipzig).

(2) Quand deux plans de symétrie ne sont pas perpendiculaires entre eux, la réflexion de l'un deux dans l'autre suppose un troisième plan de symétrie, la réflexion de ce dernier en nouveau plan, etc. Pour qu'il y ait seulement deux plans de symétrie se coupant suivant une droite, il faut donc que ces deux plans soient perpendiculaires.

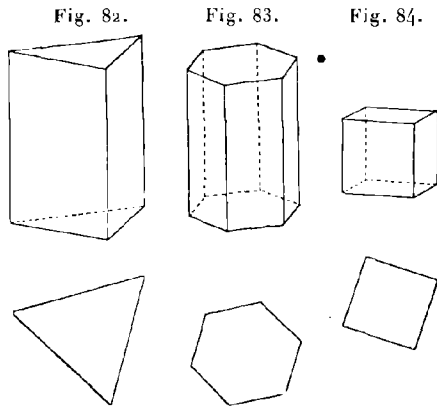
Leur forme la plus simple est celle d'un prisme droit triangulaire (*fig. 82*).

Les cristaux à axe de symétrie sextuple sont dits *hexagonaux*.

Leur forme la plus simple est celle d'un prisme hexagonal (*fig. 83*).

Les cristaux à trois axes de symétrie double, perpendiculaires entre eux et, en outre, équivalents, sont dits *réguliers (cubiques)*.

Le mot *équivalent* correspond au fait que le cristal conserve le même aspect quand on le retourne, de telle manière que chacun de ses axes de symétrie prend la



place d'un autre. La forme la plus simple de cristal cubique est celle d'un cube (*fig. 84*).

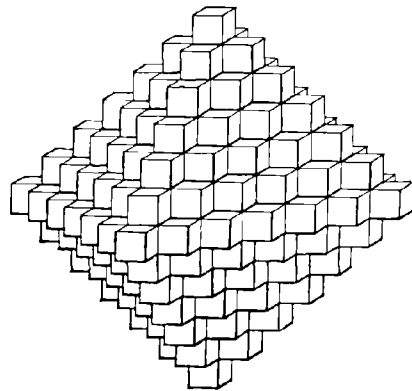
Formes dérivées. — Outre les formes simples dont nous venons de parler, il en est beaucoup d'autres qu'on peut déduire géométriquement des plus simples, et qui suivent les lois de symétrie du système auquel elles appartiennent.

Les différents cas possibles sont si nombreux que nous ne pouvons les étudier tous ici. Nous exposerons seulement une loi qui permet de se représenter intuitivement la façon dont ils se rattachent les uns aux autres.

Qu'on imagine une quantité de petits cristaux d'une des formes simples que nous avons définies; en les groupant suivant une loi définie, on peut obtenir des systèmes de forme différente.

Par exemple, on peut, avec de petits cubes, construire le groupement représenté par la figure 85, et qu'on appelle *octaèdre*. Il suffit pour cela d'imaginer des plans tangents aux sommets de ces petits cubes, ou, ce qui revient au même, d'imaginer ces cubes si petits

Fig. 85.



que les inégalités résultant de la saillie de leurs angles ne soient plus sensibles.

Or la loi en question s'énonce ainsi : *Toutes les formes que présentent les divers cristaux d'une substance peuvent être construites par ce procédé au moyen de petits cristaux de la forme la plus simple, les conditions de symétrie restant observées.*

Cette loi peut s'exprimer mathématiquement de diverses manières. Notre énoncé suffit pour faire comprendre qu'on caractérise complètement la forme cristalline d'une substance donnée en indiquant la forme la plus simple de ses cristaux.

Autres propriétés des cristaux. - Nous avons dit (p. 310) que dans les cristaux toutes les propriétés qui peuvent dépendre de la direction varient régulièrement suivant l'orientation. On doit donc se demander si entre la forme extérieure des cristaux et l'orientation de leurs autres propriétés il existe une relation quelconque.

Il existe effectivement une relation de ce genre. D'une façon générale, elle consiste en ce que *la symétrie de la forme extérieure reproduit la symétrie qu'on constate dans la distribution des autres propriétés.*

Prenons pour exemple un phénomène chimique que présentent souvent les cristaux qui contiennent de l'eau, le phénomène de l'*efflorescence*. Il consiste en ce que de l'eau s'évapore en certains endroits particuliers du cristal, où il reste une poussière formée par des composés moins riches en eau, facile à distinguer de la masse par sa couleur particulière. En réalisant l'efflorescence avec certaines précautions pour qu'il se forme des taches distinctes, on peut s'assurer que, dans le cas le plus général, les domaines d'efflorescence ont la forme de sphères ou d'ellipsoïdes (1). La forme d'un cristal permet même de prédire quelle sera sa figure d'efflorescence.

Si le cristal est cubique, sa figure d'efflorescence est toujours une sphère. En effet, les cristaux cubiques ont trois plans de symétrie perpendiculaires entre eux et équivalents. Parmi les figures d'efflorescence qui sont réalisées dans les cristaux, la sphère est la seule qui admette trois plans de symétrie perpendiculaires entre eux et équivalents.

Les cristaux des systèmes rhomboédrique, quadratique et hexago-

(1) Bien entendu, on ne peut observer ces formes que par certaines de leurs parties, par les surfaces sur lesquelles les taches apparaissent. Mais en étudiant ces taches sur différentes surfaces du même cristal, on peut construire l'ensemble de la figure d'efflorescence.

nal ont un axe de symétrie par lequel passent respectivement trois, quatre, ou six plans de symétrie. Un ellipsoïde ainsi divisible en parties symétriques est un ellipsoïde *de révolution*, c'est-à-dire un ellipsoïde engendré par la rotation d'une ellipse autour d'un de ses axes. Cet axe de symétrie doit coïncider avec l'axe du cristal, car c'est seulement alors que l'ellipsoïde peut être divisé, par les plans de symétrie correspondant à ceux du cristal, en trois, quatre ou six parties identiques.

D'autre part, il est impossible de distinguer les uns des autres des cristaux de ces trois systèmes par des différences entre leurs ellipsoïdes d'efflorescence. En effet, un ellipsoïde à un axe comporte un nombre indéfini de plans de symétrie passant par son axe de rotation, et peu importe qu'on en considère trois, quatre ou six.

À part l'ellipsoïde de révolution, il existe l'ellipsoïde à trois axes inégaux. Il est engendré par une ellipse tournant autour d'un de ses axes, tandis que l'autre axe s'allonge et se raccourcit alternativement de telle manière que son extrémité et les différents points de l'ellipse décrivent non des cercles, mais des ellipses. Une telle figure a trois plans de symétrie, déterminés par les axes des ellipses génératrices et perpendiculaires entre eux.

Nous retrouvons dans les cristaux rhombiques les mêmes rapports de symétrie que dans cette figure. On doit donc s'attendre à ce que les figures d'efflorescence des cristaux rhombiques soient des ellipsoïdes à trois axes inégaux, dont les plans de symétrie coïncident avec ceux de cette forme cristalline. L'expérience vérifie entièrement ce raisonnement théorique.

Les cristaux monocliniques n'ont qu'un plan de symétrie. Leur forme cristalline ne peut donc déterminer qu'un des trois plans de symétrie de l'ellipsoïde, et les deux autres sont arbitraires, c'est-à-dire qu'ils dépendent de la nature du cristal, mais non de son système cristallin. Les cristaux tricliniques n'ont pas de plan de symétrie. Dans leur cas, l'ellipsoïde d'efflorescence n'a pas de rapport avec la forme du cristal.

Généralisation. — Ce que nous venons d'expliquer au sujet de l'efflorescence s'applique à beaucoup d'autres propriétés des cristaux, à toutes celles dont la distribution dans le cristal est représentée par un ellipsoïde, ce qui est le cas général. Dans cette catégorie rentrent la propagation de la lumière, celle de la chaleur, celle de l'électricité, les changements de forme sous l'action de la pression s'exerçant dans tous les sens, et beaucoup d'autres propriétés encore. La plus im-

portante de toutes est la propagation de la lumière, car les propriétés optiques des cristaux ont été l'objet d'études scientifiques très approfondies; elles servent à déterminer le système cristallin dans les cas où la forme extérieure ne donne pas de renseignements ou n'en donne que d'incomplets. D'une façon générale, on peut dire que toute propriété optique d'un cristal est soumise aux lois de symétrie ci-dessus exposées, et que, du genre de symétrie observé dans un phénomène optique, on peut conclure le système cristallin, avec les restrictions que nous avons indiquées.

C. HYDROGÈNE SULFURÉ.

Composés du soufre. — Le soufre peut se combiner avec presque tous les éléments, souvent suivant des proportions très diverses. En particulier, tous les métaux forment des combinaisons sulfurées, dont la composition est généralement semblable à celle des composés correspondants de l'oxygène, et qu'on appelle *sulfures*. Beaucoup d'entre elles existent en abondance dans la nature et servent à la préparation des métaux et du soufre.

Avec l'hydrogène et l'oxygène le soufre forme un certain nombre d'acides, dont le plus important est l'acide sulfurique. Les sels de cet acide, qu'on appelle *sulfates*, sont également très répandus dans la nature et très employés dans l'industrie et la médecine.

Pour se convaincre de la facilité avec laquelle le soufre entre en combinaison, on peut faire les expériences suivantes. Si l'on chauffe du soufre au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue en donnant un composé oxygéné d'odeur suffocante, l'anhydride sulfureux. Quand on chauffe légèrement un mélange de 4 parties de soufre pour 7 parties de limaille de fer, il devient bientôt incandescent, et le soufre et le fer se combinent en donnant une masse noire, ayant l'aspect des scories, et du *sulfure de fer*. Si l'on chauffe jusqu'à ébullition du soufre dans un tube à essai, et qu'on introduise dans la vapeur de soufre de minces rubans de cuivre laminé, le cuivre se combine au soufre avec incandescence; le composé qui se forme est également noir. Le mercure s'unit au soufre dès la température ordinaire. Si l'on pile dans un mortier, pendant quelque temps, un mélange d'une partie de soufre pour six parties de mercure, les deux éléments se combinent en donnant du sulfure de mercure, dont la couleur est d'un noir intense. L'argent, lui aussi, se combine avec le soufre à la température ordinaire : dans une poêle

où il y a eu des allumettes soufrées, les monnaies d'argent et autres objets de ce métal noircissent rapidement, par suite de la combinaison avec l'argent des traces de soufre qui subsistent.

Hydrogène sulfuré. — Comme le chlore, le brome et l'iode, le soufre peut former un acide par combinaison avec l'hydrogène. On l'appelle *acide sulfhydrique* ou *hydrogène sulfuré*. A la température ordinaire il est à l'état gazeux. Par compression et refroidissement on le transforme en un liquide qui, sous la pression atmosphérique, bout à -64° .

Le poids molaire de l'hydrogène sulfuré est 34; il contient 32 parties de soufre pour 2 parties d'hydrogène. Comme le poids de combinaison du soufre est 32, l'hydrogène sulfuré répond à la formule H_2S . Il diffère donc des hydracides formés par les halogènes en ce qu'il contient deux poids de combinaison d'hydrogène, qui l'un et l'autre peuvent être remplacés par des métaux; et par suite, il en diffère aussi par les composés qui en dérivent.

Acides dibasiques. — En effet, si l'on se demande quelles combinaisons on peut obtenir en remplaçant l'hydrogène de l'acide sulfhydrique par des métaux tels que le sodium, on peut concevoir *deux* sels distincts, suivant que l'on suppose un seul poids de combinaison de l'hydrogène, ou les deux poids de combinaison à la fois, remplacés par du sodium. Ces deux sels répondraient l'un à la formule $NaHS$, l'autre à la formule Na_2S . L'un et l'autre existent en réalité.

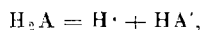
L'hydrogène sulfuré diffère donc des acides qui ne contiennent qu'un poids de combinaison d'hydrogène remplaçable, et qui ne peuvent former de sels qu'en réagissant avec un poids de combinaison d'une base. Ces acides sont dits *monobasiques*; l'acide sulfhydrique est dibasique. D'une façon générale, on appelle *acide dibasique* tout acide qui contient deux poids de combinaison d'hydrogène remplaçable.

On appelle *sels neutres* ou *sels normaux* les sels qui dérivent des acides dibasiques par remplacement des deux poids de combinaison d'hydrogène par des métaux. Les sels qui contiennent un poids de combinaison d'un métal et un poids d'hydrogène, présentant encore l'élément caractéristique des acides, savoir l'hydrogène, sont appelés *sels acides*.

On appelle encore les sels du type $HNaS$ *sels primaires*, et les autres *sels secondaires*. Ou bien on se sert pour les désigner des expressions numériques grecques *mono* et *di*, que l'on applique au

nombre de poids de combinaison de métal (et non d'hydrogène) présents. Ainsi le sel NaHS est appelé *sulfure monosodique*; le sel Na_2S , *sulfure disodique*. Enfin, on donne encore aux composés qui contiennent le groupe HS , le nom de *sulphydrates*; ainsi NaHS est le sulphydrate de sodium. Toutes ces dénominations sont également usuelles.

Ions des acides dibasiques. — Tandis que les acides monobasiques ne peuvent se décomposer en ions que d'une seule manière, les acides dibasiques peuvent présenter deux réactions différentes, donnant lieu à deux espèces distinctes d'anions. Leur décomposition a lieu d'abord suivant l'équation

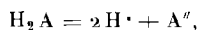


dans laquelle A représente l'anion bivalent de l'acide; en d'autres termes il se forme, en même temps que l'ion hydrogène, un anion monovalent HA' . Ce phénomène est parfaitement analogue à la dissociation électrolytique habituelle des acides monobasiques.

Mais ensuite se produit une nouvelle réaction



par laquelle l'ion monovalent HA' est lui-même décomposé en un ion hydrogène et l'anion bivalent A'' . La transformation



qu'on pourrait croire immédiate, peut donc être considérée comme le résultat de deux phénomènes successifs.

D'après cela, les solutions aqueuses des acides dibasiques contiennent toujours des anions de deux espèces. Les acides dibasiques diffèrent les uns des autres en ce que les deux réactions y ont lieu dans une proportion variable.

C'est toujours par la première réaction que commence la décomposition d'un acide dibasique en ses ions. Si l'acide n'est pas fort, elle reste le phénomène prédominant, et le second degré de décomposition ne se produit que dans une très faible proportion. En d'autres termes, les acides de ce genre sont très analogues aux acides monobasiques; ils se décomposent en un ion hydrogène et un ion monovalent.

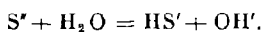
Au contraire, quand l'acide est très fort, l'ion AH' lui-même se décompose en $\text{H} \cdot$ et A'' , et la solution contient principalement cet ion bivalent A'' .

Un sel acide d'un acide dibasique *faible* répond à la formule MHA, et forme, quand il est en solution, les ions M^{\cdot} et HA' . Comme ce dernier n'a qu'à un très faible degré la propriété de se dissocier, c'est seulement une très faible partie des ions HA' qui se décompose en ions A'' et H^{\cdot} . Le sel acide a donc, dans ce cas, une réaction très faiblement acide et se comporte à peu près comme un sel neutre.

Si, au contraire, on a en solution le sel acide d'un acide dibasique *fort*, il se forme d'abord les ions M^{\cdot} et HA' , mais l'ion HA' subit une décomposition nouvelle et donne les ions H^{\cdot} et A'' . Une semblable solution contient donc les ions A'' , M^{\cdot} et H^{\cdot} , elle renferme donc une grande quantité d'ion hydrogène, et se comporte plutôt comme la solution d'un acide. L'acide sulfhydrique nous fournit un exemple de la première catégorie; quant à la seconde, nous en trouverons bientôt un représentant dans l'acide sulfurique.

Lors de la dissolution d'un sel neutre M_2A , il se forme immédiatement les ions $2M^{\cdot}$ et A'' ; et, lorsque l'acide dibasique est fort, les choses en restent là. Dans le cas d'un acide dibasique pour lequel la seconde dissociation n'a lieu que faiblement, on constate un effet inverse. L'ion AH' étant beaucoup plus stable que l'ion A'' , il y a tendance à la formation de AH' aux dépens de A'' . L'ion hydrogène, qui existe en petite quantité dans la solution par le fait de la dissociation de l'eau, sert à la formation de AH' suivant la réaction $A'' + H^{\cdot} = AH'$. Ainsi disparaît une certaine quantité d'ion hydrogène, et il reste dans la solution la quantité correspondante d'ion hydroxyle. C'est là un phénomène très analogue à l'hydrolyse des sels des acides monobasiques faibles (p. 294); tous deux ont pour résultat final la présence d'un excès d'ion hydroxyle dans la solution. Cette solution prend par suite une réaction basique : elle bleuit le papier de tournesol rouge et rougit la phénolphthaléine.

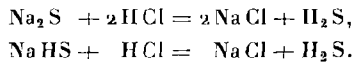
Sels de l'acide sulfhydrique. — La différence entre les deux sels est très nette dans le cas de l'acide sulfhydrique. Les sels *acides*, par exemple le sel NaHS, en solution aqueuse, sont à peu près neutres vis-à-vis du papier de tournesol; au contraire, les sels *normaux*, par exemple Na_2S , ont une réaction fortement alcaline. Cela provient de ce que l'ion HS' se comporte comme un acide extrêmement faible. Dans la solution du sel de sodium NaHS, l'ion HS' est si peu dissocié que la coloration rouge du tournesol, réaction de l'ion hydrogène, ne se produit pas. Dans la solution du sel normal, il se produit une hydrolyse intense (voir plus haut) suivant la formule



L'ion hydroxyle ainsi formé bleuit le tournesol rouge et, d'une façon générale, donne les réactions des bases.

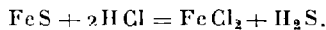
Les faits que nous venons de décrire se retrouvent dans un très grand nombre de cas; ils ne dépendent que de la force relative des acides dibasiques. En particulier, l'hydrolyse des sels normaux des acides dibasiques de force moyenne est un fait extrêmement fréquent. De là résulte une contradiction dans le langage : ces sels, qu'on appelle *neutres* parce que les deux hydrogènes y sont remplacés par des métaux, ont une réaction non pas neutre, mais alcaline. Aussi est-il préférable de les appeler *sels normaux* ou de leur donner un des autres noms énumérés page 318.

Préparation de l'acide sulfhydrique. — On prépare l'hydrogène sulfuré en décomposant ses sels, les sulfures, au moyen d'acides forts. Ainsi, on peut obtenir le gaz sulfhydrique en faisant agir l'acide chlorhydrique sur un des deux sulfures de sodium, suivant les équations



Comme on le voit, il est plus avantageux d'employer le sulfure acide ou sulfhydrate de sodium, puisqu'il fournit la même quantité de gaz sulfhydrique que le sulfure Na_2S , pour une dépense deux fois moindre d'acide chlorhydrique.

D'ailleurs, pour des raisons d'économie, ce n'est pas le sulfure de sodium, mais le sulfure de fer qu'on fait servir ordinairement à la préparation du gaz sulfhydrique. Nous savons que cette substance est le produit de la réaction entre le soufre et le fer (p. 317); c'est aussi par cette réaction qu'on le prépare en grand. Sous l'action de l'acide chlorhydrique a lieu la réaction suivante :

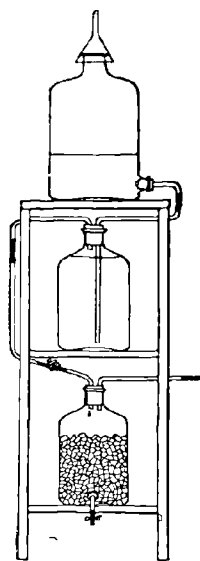


Dans le sulfure de fer, il entre un poids de combinaison de fer pour un poids de combinaison de soufre (le symbole Fe représente le fer). En comparant sa formule à celle de l'hydrogène sulfuré H_2S , on constate qu'un poids de combinaison du fer remplace deux poids de combinaison de l'hydrogène. On appelle *bivalents* les métaux tels que le fer, *monovalents* les métaux qui, comme le sodium, ne peuvent remplacer qu'un poids de combinaison d'hydrogène. Il y a aussi des métaux trivalents et de valence encore plus élevée.

En raison de son action sur les sels des métaux (voir ci-dessous), on prépare et l'on emploie dans les laboratoires de grandes quantités

d'hydrogène sulfuré. Quand on n'a besoin que d'un dégagement faible, on se sert des appareils décrits pages 103 et 104 en y plaçant à la partie inférieure de gros morceaux de sulfure de fer que l'on décompose par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilués. Mais, lorsqu'on a souvent besoin de grandes quantités d'hydrogène sulfuré, il est commode de se servir de l'appareil que représente la figure 86.

Fig. 86.



Cet appareil se compose de trois flacons superposés, munis de robinets. Un tube partant du flacon supérieur va jusqu'au fond du flacon intermédiaire; un autre tube, portant sur son trajet un robinet, va du goulot du flacon intermédiaire jusqu'au flacon inférieur, qui est rempli de sulfure de fer. Le bouchon du flacon inférieur porte deux ouvertures, dont l'une donne passage à un tube court, également pourvu d'un robinet, et qui sert au dégagement de l'hydrogène sulfuré.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dilué dans le premier flacon et qu'on ouvre les deux robinets, l'acide coule d'abord dans le flacon intermédiaire, puis descend goutte à goutte, si le robinet a été convenablement réglé, de ce flacon dans le flacon inférieur qui contient le sulfure de fer. Là se dégage l'hydrogène sulfuré, que l'on peut recueillir au moyen du second tube. Quand on n'a plus besoin de gaz, on ferme le robinet de ce second tube; l'acide cesse de couler par suite de l'excès de pression qui se produit dans le flacon inférieur. La petite quantité d'acide qui reste dans le flacon inférieur détermine encore un certain dégagement d'hydrogène sulfuré, qui se rassemble dans le flacon intermédiaire et chasse l'acide vers le flacon supérieur. L'appareil est prêt à fournir quand on le veut une quantité quelconque d'hydrogène sulfuré.

Cette disposition a sur l'appareil de Kipp l'avantage que l'acide y est utilisé intégralement, tandis que dans celui de Kipp les nouvelles quantités d'acide, se mélangeant à l'acide déjà en partie saturé, ont une action lente et incomplète.

Quand tout l'acide du flacon supérieur est consommé, on y verse à nouveau de l'acide, et l'on retire par le robinet du flacon inférieur la solution neutre du sel de fer qui s'y est formée. Un seul flacon plein de sulfure solide correspond à un grand nombre de flacons d'acide.

Propriétés. — L'hydrogène sulfuré a une odeur d'œufs pourris extrêmement désagréable, ou plutôt ce sont les œufs pourris qui sentent l'hydrogène sulfuré, car l'albumine, qui contient du soufre, dégage du gaz sulfhydrique lorsqu'elle pourrit. Ce gaz est un poison assez actif pour les organismes supérieurs. Les organismes inférieurs, au contraire, peuvent vivre en présence de l'hydrogène sulfuré, puisque la putréfaction dans laquelle il se forme de ce gaz est un phénomène chimique provoqué par des micro-organismes. L'hydrogène sulfuré se dissout dans l'eau et lui communique son odeur et une réaction faiblement acide. Sa solubilité n'est pas très considérable. A 0°, un volume d'eau dissout 4,4 volumes de gaz; à 10°, il en dissout 3,7 volumes; à 20°, 3,1 volumes. Il en résulte que, sous la pression atmosphérique et à la température ordinaire, il faut environ 12^l d'eau pour dissoudre 1^{mol} d'hydrogène sulfuré.

Solubilité des gaz. — Dans la plupart des cas de dissolution de gaz dans l'eau qui se sont présentés à nous jusqu'à présent, le phénomène de dissolution était compliqué par des transformations chimiques du gaz dissous, et par suite n'apparaissait pas dans sa simplicité. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, au contraire, les phénomènes chimiques sont tellement réduits qu'ils laissent presque dans toute sa pureté le phénomène de dissolution.

Un gaz se dissout dans un liquide en quantité d'autant plus grande que la pression sous laquelle il se trouve est plus considérable; d'une façon précise, la quantité dissoute est *proportionnelle* à la pression. Cette loi a été découverte en 1803 par *Henry* et porte le nom de ce savant.

Comme la quantité de gaz contenue dans un volume donné est également proportionnelle à la pression, la loi d'*Henry* peut s'exprimer encore sous une seconde forme; savoir que, *quelle que soit la pression, une quantité donnée d'un liquide dissout le même volume d'un gaz donné.*

Cet énoncé permet de donner une définition simple de la solubilité d'un gaz. On peut dire que la solubilité d'un gaz est le volume de ce gaz que peut dissoudre l'unité de volume du liquide; le nombre qu'on fixe ainsi est indépendant de la pression.

D'autre part, la solubilité des gaz dépend de la température; en général elle diminue lorsque la température s'élève; ce qui s'accorde bien avec cet autre fait que, en général, la dissolution d'un gaz s'accompagne d'un dégagement de chaleur (p. 156).

Pour prendre des exemples, la solubilité dans l'eau de l'oxygène et

de l'hydrogène est faible : elle varie entre 0,01 et 0,03, c'est-à-dire que 1^l d'eau dissout, suivant la température, de 10^{cm³} à 30^{cm³} de ces gaz. Dans beaucoup d'usages de l'eau, on peut négliger cette solubilité. A ces deux gaz la loi d'Henry s'applique avec la même approximation que les lois générales du gaz. Plus les gaz sont solubles dans l'eau, plus on constate d'écarts, par rapport à la loi d'Henry. Elle s'applique encore à l'hydrogène sulfuré, dont la solubilité à la température ordinaire est déjà égale à 3. C'est seulement quand la solubilité dépasse 100, que les écarts deviennent considérables.

Rapports entre la loi d'Henry et la loi de répartition. — Si l'on rapproche cette loi de la loi de répartition exposée page 273, on trouve entre les deux une grande analogie. On peut énoncer encore la loi d'Henry en disant que le rapport de la concentration du gaz à celle du gaz en solution a une valeur constante. En effet, la concentration du gaz, autrement dit le rapport entre la quantité de gaz et le volume, est proportionnelle à la pression, et comme la quantité de gaz dissoute est aussi proportionnelle à la pression, ce nouvel énoncé de la loi d'Henry se trouve justifié. L'espace occupé par un gaz est donc comparable à un dissolvant, et un dissolvant est comparable à l'espace occupé par un gaz. Nous verrons bientôt qu'il y a là plus qu'une simple analogie superficielle.

Il est facile de se rendre compte que la loi de répartition est une conséquence de la loi d'Henry. Imaginons deux dissolvants non miscibles entre eux, et mettons-les simultanément en équilibre avec un gaz ou une vapeur; chacun des deux liquides absorbera une certaine quantité de gaz, qui sera proportionnelle à la pression. Soit p la pression, a_1 et a_2 les quantités de gaz respectivement absorbées par les dissolvants L_1 et L_2 sous l'unité de pression; sous la pression p les quantités absorbées sont respectivement égales à pa_1 , pa_2 . Si la pression devient P , ces deux quantités deviennent respectivement égales à Pa_1 , Pa_2 . Leur rapport est égal dans les deux cas à $\frac{a_1}{a_2}$, et indépendant de la pression.

Appliquons maintenant le principe d'après lequel un système, en équilibre à un certain point de vue, doit être en équilibre à tous les points de vue (p. 158). Supposons que, pour préparer les deux solutions, au lieu de saturer séparément chacun des deux dissolvants, nous ayons d'abord dissous du gaz dans un des deux liquides, puis agité cette dissolution avec l'autre liquide. L'équilibre ne pourra avoir lieu que si le gaz se répartit entre les deux dissolvants de telle

manière que les concentrations soient dans le rapport $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$. C'est précisément ce qu'indique la loi de répartition.

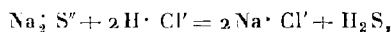
Enfin, comme du côté des pressions faibles le domaine d'application de la loi d'Henry n'est pas limité, on peut appliquer les considérations précédentes à toutes les substances qui ont une tension de vapeur, si petite soit-elle. Comme on peut, en somme, attribuer à toute substance une tension de vapeur finie, quoique souvent trop petite pour être mesurable, la loi de répartition peut être considérée comme valable pour toute substance; c'est ce que l'expérience avait également montré (p. 237).

Il en est ainsi sous la condition que la substance répartie entre les dissolvants ne subisse dans aucun d'eux des transformations chimiques. Si elle en subit, la loi de répartition ne se vérifie pas (p. 273), mais dans ce cas la loi d'Henry, elle non plus, n'est pas applicable (p. 323). Par là encore se manifeste l'étroite connexité des deux lois.

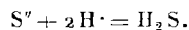
Force de l'acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique n'est pas un acide fort. On le retire facilement de l'eau dans laquelle il est dissous par l'action du vide ou de la chaleur, ce qui n'est pas possible pour les acides gazeux forts comme l'acide chlorhydrique. De plus, ainsi que le montre le procédé de préparation de l'acide sulfhydrique, les sels qu'il forme sont aisément décomposés par d'autres acides.

En mesurant la conductibilité électrique de l'acide sulfhydrique en solution aqueuse, on trouve des nombres très petits. Il faut en conclure qu'une faible partie du gaz sulfhydrique est passée à l'état d'ions en se dissolvant, et que la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré s'y trouve à l'état non dissocié. Aussi, quand l'ion soufre et l'ion hydrogène sont en présence dans une solution, ils s'unissent aussitôt, sauf une très faible partie, en donnant de l'hydrogène sulfuré non dissocié. Si la quantité d'hydrogène sulfuré ainsi formé est plus grande que ne le permet la solubilité sous la pression atmosphérique, il doit se dégager des bulles de gaz sulfhydrique.

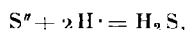
Par exemple, quand on obtient un dégagement de gaz sulfhydrique en faisant réagir ensemble du sulfure de sodium en solution et de l'acide chlorhydrique, il faut admettre qu'il se produit en réalité le phénomène suivant :



ou, puisque ni l'ion chlore ni l'ion sodium ne subissent de changement,



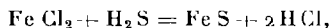
Théorie de la préparation de l'hydrogène sulfuré par le sulfure de fer. — Mais comment pouvons-nous nous expliquer que le sulfure de fer, qui est ordinairement considéré comme insoluble, dégage de l'hydrogène sulfuré sous l'action de l'acide chlorhydrique? C'est que précisément le sulfure de fer n'est pas insoluble, quoique réellement très peu soluble. Le fait qu'il est quelque peu soluble suffit pour qu'il y ait dans la solution à la fois de l'ion soufre et de l'ion fer. Par suite il se produit la réaction



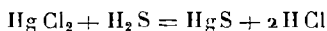
de nouvelles quantités de sulfure de fer entrent en solution et les mêmes phénomènes se reproduisent tant qu'il reste du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique. C'est seulement quand la concentration de l'ion hydrogène est devenue très petite et celle de l'ion fer très grande, qu'il se produit un équilibre chimique; alors le dégagement d'hydrogène sulfuré s'arrête.

On voit que pour que des sulfures peu solubles puissent fournir un dégagement de gaz sulfhydrique, la condition essentielle est qu'ils aient une certaine solubilité. En fait, les sulfures qui se dissolvent bien présentent tous, sans exception, cette réaction. Parmi les sulfures insolubles en apparence, en réalité peu solubles, certains, comme les sulfures de manganèse, de fer, de zinc, sont aisément décomposés par l'acide chlorhydrique; ce sont les plus solubles parmi les sulfures de solubilité faible. D'autres, comme les sulfures de cuivre, d'argent, de mercure, sont si peu solubles qu'avec eux la réaction n'a lieu que d'une manière imperceptible. Ces sulfures ne sont pas décomposés par les acides et peuvent rester intacts en leur présence.

Emploi de l'hydrogène sulfuré en chimie analytique. — L'emploi de l'hydrogène sulfuré en chimie analytique repose sur les mêmes phénomènes. La réaction représentée par l'équation



autrement dit la décomposition du chlorure de fer par l'hydrogène sulfuré, avec formation de sulfure de fer et d'acide chlorhydrique, ne peut avoir lieu en solution aqueuse, puisque, au contraire, en solution aqueuse, l'acide chlorhydrique et le sulfure de fer réagissent en sens inverse et forment du chlorure de fer et de l'hydrogène sulfuré. Avec le mercure, au contraire, la réaction analogue

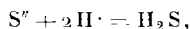


est possible, puisque le sulfure de mercure n'est pas décomposé par

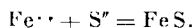
l'acide chlorhydrique. Si donc on a en solution, à la fois des sels de fer et des sels de mercure, on peut, en introduisant dans cette solution de l'hydrogène sulfuré, précipiter le mercure à l'état de sulfure de mercure, sel presque insoluble, tandis que le sel de fer reste en solution; on a donc un procédé pour séparer les deux substances.

Beaucoup d'autres métaux se comportent d'une manière analogue. Comme, d'autre part, les composés du soufre ont en général une couleur frappante, blanche, jaune, rouge, brune ou noire, on peut souvent, par le seul aspect du précipité, déterminer la nature des métaux qu'il renferme. C'est là-dessus que repose l'emploi de l'hydrogène sulfuré en chimie analytique. Nous en donnerons le détail à l'occasion des divers métaux.

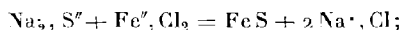
D'après l'équation de la page 325,



la décomposition par les acides des sulfures analogues au sulfure de fer est due à l'action de l'ion hydrogène. Si la solution ne contient pas d'ion hydrogène, mais contient à la fois l'ion fer et l'ion soufre, l'insolubilité du sulfure de fer se manifeste, et il y a formation de cette substance suivant l'équation



C'est ce qui arrive quand par exemple on met en présence une solution de sulfure de sodium et une solution de chlorure de fer : il se produit la réaction



on obtient ainsi un précipité noir de sulfure de fer.

Les sulfures peu solubles que l'hydrogène sulfuré ne précipite pas en solution acide sont précipitables en solution neutre par le sulfure de sodium (ou d'autres sulfures très solubles). Cette propriété est utilisée, elle aussi, en chimie analytique.

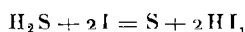
Propriétés réductrices de l'hydrogène sulfuré. — Une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, laissée au contact de l'air, se trouble rapidement et donne bientôt un précipité de couleur blanche. Le liquide restant est de l'eau pure; la réaction consiste en ce que l'hydrogène sulfuré est oxydé par l'oxygène de l'air



Ce soufre qui se dépose est très finement divisé; c'est pour cela qu'il présente la couleur blanche du lait de soufre (p. 304).

Grâce à cette propriété d'entrer en combinaison avec l'oxygène, l'hydrogène sulfuré exerce une action réductrice ; on l'emploie dans certains cas pour enlever de l'oxygène à d'autres composés. On peut aussi s'en servir pour préparer des composés de l'hydrogène.

Préparation de l'acide iodhydrique par l'hydrogène sulfuré. — Si l'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans de l'eau au fond de laquelle il y a de l'iode, il se produit la réaction suivante :



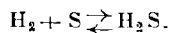
c'est-à-dire, entre ions, la réaction



Il se forme ainsi, aux dépens de l'hydrogène sulfuré et de l'iode, de l'acide iodhydrique et du soufre. Il est facile d'obtenir par ce procédé une solution aqueuse d'acide iodhydrique.

Au contraire, si l'on chauffe doucement en présence de soufre du gaz iodhydrique, il se forme de l'iode et du gaz sulfhydrique. La différence entre les deux réactions tient à ce que, dans la première, le gaz iodhydrique se dissout dans l'eau et passe à l'état d'ions. Les ions de l'acide iodhydrique se forment dans ces conditions, parce qu'ils sont beaucoup plus stables que le gaz iodhydrique lui-même. Dans le second cas, il n'y a pas d'eau, et, comme l'hydrogène sulfuré est plus stable que le gaz iodhydrique non dissocié, la réaction a lieu dans le sens opposé.

Décomposition de l'hydrogène sulfuré par la chaleur. — L'hydrogène sulfuré lui-même n'est pas un composé très stable. Quand on le chauffe dans un tube porté au rouge, il se décompose partiellement en soufre et en hydrogène. D'autre part, dans les mêmes conditions, il se forme de l'hydrogène sulfuré aux dépens de ces deux éléments. Il y a donc là un équilibre chimique qui répond à l'équation

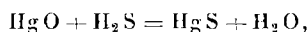


Combustion de l'hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré s'enflamme facilement à l'air et brûle avec une flamme bleue produite par la combustion du soufre. Si l'on allume du gaz sulfhydrique contenu dans une éprouvette, les parois se revêtent d'un enduit blanc de soufre. Cela tient à ce que l'hydrogène du gaz sulfhydrique s'unit à l'oxygène beaucoup plus vite que le soufre. Par suite, quand il n'y a pas assez d'air, comme cela arrive à l'intérieur de l'éprou-

vette, l'hydrogène seul brûle et le soufre se dépose. Dans ce cas encore, il est blanc à cause de son état de fine subdivision.

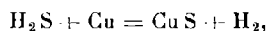
Analyse de l'hydrogène sulfuré. — L'expérience qui précède rend sensible la présence du soufre dans l'hydrogène sulfuré; quant à l'hydrogène, on peut le déceler en le faisant passer à l'état d'eau.

Dans ce but, on chauffe un oxyde métallique, par exemple de l'oxyde de mercure, dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. Il se produit alors la réaction suivante :



c'est-à-dire qu'il se forme du sulfure de mercure et de l'eau. On peut recueillir le liquide dans un récipient froid, et vérifier qu'il a bien les propriétés de l'eau.

On peut aussi transformer, par l'action des métaux, l'hydrogène sulfuré en hydrogène. Si, par exemple, on chauffe dans un courant d'hydrogène sulfuré du cuivre finement divisé, il se produit la réaction



c'est-à-dire qu'il y a formation de sulfure de cuivre et dégagement d'hydrogène.

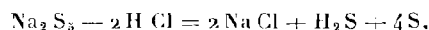
La propriété de décomposer l'hydrogène sulfuré en formant des sulfures appartient aussi aux métaux précieux, en particulier au mercure et à l'argent. Les objets d'argent noircissent au contact de l'air chargé de gaz sulfhydrique. C'est la même réaction qui fait prendre une couleur noirâtre aux cuillers d'argent quand elles sont mises en contact avec des œufs à la coque ou des mets qui contiennent des œufs.

Polysulfures. — Si l'on met du soufre en contact avec une solution de sulfure de sodium, le soufre se dissout et le liquide prend une coloration jaune sombre. Par évaporation, on peut obtenir à l'état de cristaux des composés de formule variant entre Na_2S_2 et Na_2S_3 . Les solutions elles-mêmes ont des propriétés très analogues à celles de la solution de sulfure de sodium. Elles conduisent l'électricité, et doivent, par conséquent, être considérées comme des solutions salines. Les ions qu'elles contiennent sont, d'une part, l'ion sodium Na^+ , d'autre part, des anions de formule comprise entre S_2'' et S_3'' , ou entre HS_2' et HS_3' .

Ces faits sont analogues à ceux qui se produisent dans le cas de l'iode, dont l'ion I' , en s'unissant à deux poids de combinaison d'iode, peut se transformer en ion I_3' , de couleur brune (p. 279).

On a constaté l'existence des ions S_4'' et S_5'' ; les ions des polysulfures inférieurs se comportent comme des mélanges de S'' avec S_4'' .

Persulfure d'hydrogène. — Si l'on fait agir des acides sur les solutions précédentes, elles se comportent de manière quelque peu différente selon qu'on y verse progressivement l'acide ou que, au contraire, on les verse elles-mêmes dans de l'acide en excès. Dans le premier cas, il y a dégagement d'hydrogène sulfuré, et le soufre en excès se sépare à l'état de lait de soufre; c'est le procédé ordinaire de préparation du lait de soufre, sauf qu'on emploie du sulfure de calcium au lieu de sulfure de sodium. La réaction a lieu suivant l'équation



si l'on se sert de pentasulfure, et d'une façon analogue avec les sulfures inférieurs.

Si, au contraire, on ajoute le sulfure en solution concentrée à de l'acide chlorhydrique en excès, il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré, mais il se forme des gouttelettes huileuses qui, en se rassemblant, donnent un liquide jaune. La composition de ce liquide répond à la formule $H_2 S_n$, n étant un nombre compris entre 2 et 5. On l'appelle *persulfure d'hydrogène*, et l'on peut le considérer comme un mélange des acides $H_2 S_4$ et $H_2 S_5$ tenant en solution des quantités variables de $H_2 S$.

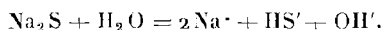
Ce liquide est très instable : il se décompose facilement et de lui-même en soufre et en hydrogène sulfuré. A cet égard, il présente une certaine analogie avec le peroxyde d'hydrogène : les substances qui facilitent mécaniquement le dégagement gazeux provoquent la décomposition du persulfure d'hydrogène. L'analogie fait défaut seulement en ce que le persulfure est peu soluble dans l'eau.

Données thermochimiques. — L'hydrogène sulfuré se forme à partir du soufre rhombique avec dégagement de 11^{kj} ; de plus, il dégage encore 19^{kj} en se dissolvant dans l'eau; la chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré dissous est donc égale à 30^{kj} .

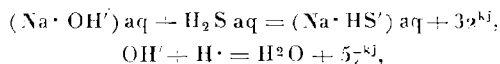
Quand il se forme du persulfure d'hydrogène, la fixation du premier S a lieu avec absorption de 22^{kj} . C'est là encore une analogie avec le peroxyde d'hydrogène. Le reste du soufre se dissout sans variation thermique sensible.

La chaleur de neutralisation par la soude est égale, pour le premier équivalent, à 32^{kj} , pour le second à zéro. Il résulte de là que la réaction consiste essentiellement dans la formation du sel $NaHS$, c'est-

à-dire des ions Na^{\cdot} et HS' , et que le sulfure de sodium Na_2S , en solution diluée, réagit avec l'eau suivant l'équation



On déduit encore de ce nombre que la formation à partir de l'hydrogène sulfuré dissous, des ions H^{\cdot} et HS' , donne $32 - 57 = -25^{\text{kJ}}$, et donne lieu, par conséquent, à une forte absorption de chaleur (à l'inverse de ce qui se produit pour l'acide fluorhydrique). En effet, on a les équations



et si l'on retranche la seconde de la première en supprimant les termes égaux, on trouve



D. ANHYDRIDE ET ACIDE SULFUREUX.

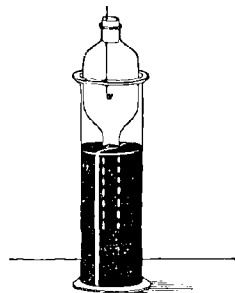
Composition. — Quand du soufre brûle à l'air ou dans l'oxygène, il se forme un gaz d'une odeur piquante bien connue, et qui est un composé du soufre et de l'oxygène.

Si l'on réalise la combustion dans un récipient fermé (par exemple dans l'appareil de la figure 87), on constate que le volume de gaz ainsi formé ne diffère pas notablement du volume de l'oxygène (*). L'oxygène libre ayant pour formule O_2 , le composé d'égal volume ainsi formé doit contenir aussi deux poids de combinaison d'oxygène.

Le poids molaire de ce gaz a été trouvé, suivant la pression et la température, égal ou un peu supérieur à 64. Il contient donc, pour $2 \times 16 = 32$ d'oxygène, 32 de soufre, c'est-à-dire un poids de combinaison de soufre, et répond par conséquent à la formule SO_2 .

Propriétés physiques. — L'anhydride sulfureux est un gaz qui, déjà sous de faibles pressions, s'écarte de la loi de Boyle en ce sens

Fig. 87.



(*) D'ordinaire, le volume du gaz formé est un peu plus petit, parce qu'en même temps que SO_2 il se forme un peu de SO_3 , qui se combine avec les traces d'humidité contenues dans le récipient en donnant un composé non volatil.

que, la pression augmentant, son volume diminue plus que proportionnellement. De plus, il se liquéfie sous des pressions assez faibles et par refroidissement modéré. Sous la pression atmosphérique, il se liquéfie à la température d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin; si l'on fait arriver de l'anhydride gazeux dans un tube de verre plongé dans ce mélange, le gaz se transforme en un liquide clair comme de l'eau, très mobile. Le Tableau qui suit indique les températures et les pressions qui se correspondent :

Température.	Pression.	Température.	Pression.
°	atm	°	atm
— 30	0,39	+ 5	1,87
— 25	0,49	10	2,26
— 20	0,63	15	2,72
— 15	0,80	20	3,24
— 10	1,00	25	3,84
— 5	1,25	30	4,52
0	1,53	40	6,15

On voit que la température d'ébullition correspondant à la pression atmosphérique est — 10°. La pression critique est 79^{atm}, la température critique 157°.

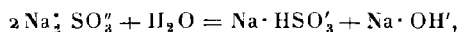
L'anhydride sulfureux liquide se conserve et se vend aujourd'hui, comme le chlore, renfermé dans des cylindres métalliques. Il est très commode de se servir de ces « bombes », quand on en emploie de grandes quantités.

Action de l'eau. — L'anhydride sulfureux est assez soluble dans l'eau. Sa solubilité, surtout à des températures élevées, varie à peu près suivant la loi d'Henry. A la température ordinaire, un volume d'eau dissout environ 50 volumes d'anhydride sulfureux.

La solution aqueuse a une forte odeur de gaz sulfureux; l'action de la chaleur chasse du liquide la totalité du gaz. La solution réagit au tournesol comme un acide; elle contient donc de l'ion hydrogène. Comme l'anhydride sulfureux ne contient pas d'hydrogène, il faut que l'acide se soit formé par combinaison de l'anhydride et de l'eau; il doit donc répondre à la formule $\text{SO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$. On ne peut obtenir la valeur du nombre n en analysant le liquide, car il contient de l'eau en excès. Mais, si l'on neutralise le liquide avec de la soude, et qu'on prépare par évaporation le sel de sodium correspondant à l'acide, on trouve que sa composition est Na_2SO_3 . Il en résulte que l'acide répond à la formule H_2SO_3 .

Acide sulfureux. — Cet acide n'est pas connu à l'état pur, mais seulement en solution aqueuse; on l'appelle *acide sulfureux*. Quelquefois, mais à tort, on donne ce nom au gaz sulfureux. Il vaut mieux l'appeler *anhydride sulfureux*, puisqu'il dérive de l'acide sulfureux par déshydratation. L'acide sulfureux, comme on peut le prévoir d'après sa formule, et comme le démontre l'analyse de ses sels, est dibasique : il peut former des sels normaux M_2SO_3 et des sels acides $MHSO_3$, M représentant un poids de combinaison d'un métal monovalent.

Dissociation de l'acide sulfureux. — L'acide sulfureux est un acide faible au sens que donnent à cette expression les considérations de la page 286; son second hydrogène a une tendance particulièrement faible à passer à l'état d'ion. La preuve en est qu'il est impossible de titrer l'acide au moyen de la solution de soude et du tournesol. Avant qu'on ait versé la quantité de base équivalente, la couleur passe lentement, et d'une façon continue, du rouge au violet, puis au bleu, et il est impossible d'apprécier le moment précis du changement. Pour la même raison, la solution aqueuse du sel normal, purifiée par cristallisation répétée, a une réaction alcaline. Cette réaction s'explique par l'action de l'eau sur les ions du sel. Suivant l'équation



il se forme aux dépens de l'eau l'ion des sulfites acides HSO_3' et, en même temps, de l'ion hydroxyle, qui blenit le tournesol suivant sa réaction caractéristique. Mais le phénomène est moins intense que dans le cas de l'hydrogène sulfuré (p. 320).

Action décolorante. — L'acide sulfureux et ses sels présentent certaines propriétés importantes au point de vue industriel. L'acide sulfureux blanchit diverses matières colorantes organiques; aussi l'emploie-t-on pour décolorer la soie et la laine. On ne peut employer le chlore à cet usage, parce que sous son action la soie et la laine deviennent dures et cassantes.

Pour décolorer ces substances, on les suspend, préalablement humectées, dans des récipients munis de fermetures, et l'on produit l'anhydride sulfureux nécessaire en faisant brûler du soufre dans les récipients. Quand, au bout d'un certain temps, le blanchiment s'est produit, on lave avec soin les objets décolorés, pour les débarrasser des produits de la transformation des matières colorantes et de l'acide sulfureux en excès.

On peut mettre en évidence cette propriété de l'acide sulfureux en plaçant auprès de soufre brûlant quelques fleurs à vives couleurs et en couvrant le tout d'une cloche de verre. Au bout de peu de temps, toutes les fleurs sont devenues blanches.

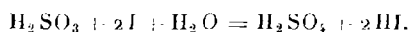
La couleur n'est d'ailleurs pas absolument détruite, comme dans l'action du chlore; on peut la faire reparaître. Elle reparaît spontanément avec une faible intensité quand on laisse les objets séjourner longtemps à l'air; elle reparaît plus vite si l'on asperge les fleurs décolorées d'acide sulfurique dilué. Les couleurs bleues qui passent au rouge sous l'action des acides ne reparaissent naturellement pas dans ces conditions; on constate à leur place une coloration rouge.

Effets physiologiques. — D'autre part, l'acide sulfureux a une action énergique sur les organismes végétaux, depuis les plantes d'ordre supérieur jusqu'aux moisissures et aux organismes analogues. Cette action se traduit désagréablement en ce que, dans le voisinage des exploitations métallurgiques et chimiques où se forme du gaz sulfureux et d'où il se répand dans l'air, la croissance des plantes s'arrête plus ou moins complètement. Le soufre que contient la houille produit dans les villes des effets analogues. On applique utilement cette importante propriété dans la fabrication du vin et de la bière; elle sert à écarter les moisissures et les autres organismes qui exerceraient sur ces liquides une action nuisible. Le vieil usage de soufrer les tonneaux de vin, c'est-à-dire d'y brûler du soufre, répond à ce but. On emploie en brasserie, dans le même but, de grandes quantités de sulfites.

Préparation. — On prépare l'anhydride sulfureux et les sels sulfureux ou sulfites en brûlant du soufre ou des sulfures au moyen de l'oxygène de l'air. Il se forme ainsi de l'anhydride sulfureux, qu'on emploie tel quel, ou qu'on transforme en d'autres composés. Comme une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux n'en contient que 10 pour 100 sous la pression atmosphérique, il est préférable de préparer, par l'action de l'anhydride sur le carbonate de soude, une solution concentrée de sulfite acide de sodium NaHSO_3 . On trouve cette solution dans le commerce et on l'emploie aux usages que nous avons indiqués. Elle fournit aussi le moyen le plus commode de préparer l'anhydride sulfureux dans les laboratoires. Il suffit de mettre de l'acide sulfurique concentré dans un flacon muni d'un entonnoir à gouttes et d'un tube de dégagement, et de faire couler goutte à goutte la solution de sulfite de soude par l'entonnoir. Il se forme un sel de sodium de l'acide sulfurique; l'acide sulfureux qui se produit

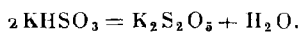
en même temps se décompose en eau, qui reste dans le flacon, et en anhydride sulfureux qui se dégage.

Actions réductrices. — L'acide sulfureux se transforme aisément par absorption d'oxygène en un autre composé dont la formule est H_2SO_4 , et qu'on appelle *acide sulfurique*. L'acide sulfureux est donc un réducteur, car il peut enlever à des composés oxygénés l'oxygène nécessaire à cette transformation. S'il est en présence de l'eau, il peut lui prendre son oxygène à la condition que, en même temps, l'hydrogène puisse entrer dans une autre combinaison. Dans ce cas l'action de l'acide sulfureux revient, non à enlever de l'oxygène, mais à fixer de l'hydrogène. Son action sur l'iode nous offre un exemple de ce genre de réaction. Elle a lieu suivant la formule

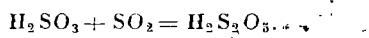


L'iode se transforme en acide iodhydrique, et comme, au moyen de l'amidon (p. 275), on peut déceler les plus faibles quantités d'iode libre, cette réaction permet le titrage de l'iode au moyen de l'acide sulfureux, ou de l'acide sulfureux au moyen de l'iode. Ce procédé a été beaucoup appliqué autrefois; actuellement, il est abandonné au profit de méthodes plus avantageuses. L'inconvénient consiste en ce que les solutions d'acide sulfureux changent continuellement de concentration, à la fois par évaporation de gaz et par oxydation à l'air. Les solutions de sels sulfureux, qui exercent la même action sur l'iode, ne présentent pas le premier de ces inconvénients, mais elles présentent le second. On peut d'ailleurs supprimer presque complètement l'oxydation spontanée par l'oxygène de l'air en ajoutant à la solution une petite quantité d'alcool, de glycérine, de sucre ou d'une matière analogue. Il suffit, pour produire cet effet, d'une quantité variant entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{10000}$ du poids. La matière ne subit aucun changement et l'effet en question doit être considéré comme une action catalytique.

Acide pyrosulfureux. — Les solutions chaudes concentrées de sulfites acides des métaux alcalins donnent par cristallisation des sels qui n'ont pas la composition des sulfites acides, car ils ne contiennent pas d'hydrogène. Le sel de potassium, en particulier, se forme très aisément, et l'on trouve que sa composition répond à la formule $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Si l'on compare cette formule à celle du sulfite acide KHSO_3 , on voit que le sel en question dérive du sulfite acide par perte des éléments de l'eau



L'acide correspondant doit donc avoir pour formule $H_2S_2O_3$. On peut le considérer comme une combinaison de l'acide sulfureux avec l'anhydride sulfureux



Mais, si l'on cherche à préparer cet acide au moyen de son sel de potassium, on n'obtient que de l'acide sulfureux ordinaire. Le nouvel acide, au moment même où il est isolé, se transforme en acide sulfureux. Ou bien il est peut-être plus exact de dire que l'acide sulfureux contient lui-même de petites quantités de l'acide $H_2S_2O_3$ outre l'acide ordinaire H_2SO_3 , et que les deux formes se transforment si rapidement l'une dans l'autre qu'il est impossible de les étudier séparément.

On appelle l'acide $H_2S_2O_3$ *acide pyrosulfureux* et ses sels *pyrosulfites*. Ce nom lui a été donné parce que c'est par l'action de la chaleur qu'on obtient un dérivé analogue de l'acide phosphorique.

Données thermochimiques. — La formation de l'anhydride sulfureux gazeux par combustion du soufre s'accompagne d'un dégagement de 297^{kj} par molécule-gramme; la dissolution du gaz dans l'eau dégage en outre 32^{kj} ; de sorte que la chaleur de formation de la solution acide est égale à 329^{kj} . Si l'on mélange cette solution avec un équivalent de soude, il se dégage 67^{kj} ; si l'on ajoute encore un second équivalent, il se dégage encore 55^{kj} . Il résulte de là que la formation des ions H^+ et HSO_3' , à partir de l'acide non dissocié H_2SO_3 , a lieu avec dégagement de plus de 13^{kj} , car la solution acide est déjà un peu dissociée, et par conséquent toute la chaleur de formation de ces ions n'apparaît pas. La seconde dissociation $HSO_3' = H^+ + SO_3$ paraît au contraire avoir lieu sans modification thermique appréciable, car la chaleur de neutralisation 55^{kj} est voisine de la quantité normale 57^{kj} .

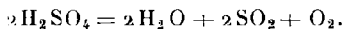
E. ANHYDRIDE ET ACIDE SULFURIQUES.

Anhydride sulfurique. — Quoique l'anhydride sulfureux ne soit pas le plus riche en oxygène des composés du soufre et de l'oxygène, la réaction directe de ces deux éléments, autrement dit la combustion du soufre, produit principalement de l'anhydride sulfureux, même s'il y a un excès d'oxygène considérable. Il ne se produit en même temps que de très faibles quantités d'un oxyde supérieur du soufre, l'anhydride sulfurique SO_3 , qui forme dans l'anhydride sulfureux un

brouillard blanchâtre. Ce n'est pas que cet anhydride soit une combinaison plus instable, et qu'elle se décompose aisément en anhydride sulfureux et oxygène. Nous admettrons plutôt que la vitesse avec laquelle l'anhydride sulfureux et l'oxygène se combinent en donnant de l'anhydride sulfurique est extrêmement faible, même aux températures élevées. La même matière qui active la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène (p. 123) peut accélérer celle de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène. Si l'on fait passer un mélange de ces deux gaz dans un tube chauffé contenant du platine finement divisé, ils se combinent. La vapeur qui sort du tube donne, en présence de l'air humide, d'épaisses fumées blanches qu'il est facile de condenser en un liquide incolore dont les propriétés sont très frappantes.

Préparation industrielle. — La production de l'anhydride sulfurique par combinaison de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène sous l'action du platine a été récemment appliquée dans l'industrie et commence à prendre une importance très considérable. Au début, on s'en servait seulement pour préparer l'anhydride lui-même, qui est d'un emploi assez fréquent dans la préparation des couleurs d'origine organique.

Dans ce but, on produisait un mélange de vapeur d'eau, d'anhydride sulfureux et d'oxygène en décomposant à haute température l'acide sulfurique H_2SO_4 suivant la réaction



On débarrassait ce mélange de sa vapeur d'eau en le desséchant par l'acide sulfurique concentré et on le faisait passer ensuite sur du platine finement divisé et chauffé. On ne préparait pas l'anhydride sulfureux par simple combustion parce que le gaz ainsi obtenu contenait des impuretés qui rendaient bientôt le platine inactif.

Mais dans ces derniers temps on a appris à purifier l'anhydride sulfureux brut si complètement que cet inconvénient se trouve supprimé. Le mélange d'anhydride sulfureux et d'air qu'on obtient par la combustion de certains minerais sulfurés fournit directement sous l'action du platine métallique des quantités d'anhydride sulfurique aussi grandes que l'on veut. Ce procédé est si économique qu'on l'emploie maintenant pour la préparation de l'acide sulfurique, et l'on peut prévoir qu'il fera bientôt disparaître l'ancien procédé que nous décrirons prochainement. Le platine peut être remplacé par d'autres matières catalytiques, en particulier par l'oxyde de fer. La plupart de ces matières catalytiques agissent plus lentement que le platine.

Propriétés. — L'anhydride sulfurique est un liquide incolore, mobile; il bout à 46° et, par suite, il a déjà une tension de vapeur considérable à la température ordinaire. L'action du froid le transforme en une masse solide, transparente, ayant l'aspect de la glace, et qui fond à 15°. Outre cette forme solide, on en connaît une autre qui prend toujours naissance quand on conserve longtemps l'anhydride sulfurique. Elle a l'aspect d'une masse blanche, non transparente, analogue à l'amiante; quand on la chauffe elle ne fond pas et passe directement à l'état de vapeur.

Nous avons ici deux formes de stabilité différente, comme dans le cas du chlorure d'iode (p. 282). L'une de ces deux formes, celle qui est opaque, est stable, l'autre est instable, et, conformément à la règle de la page 246, c'est cette dernière qui apparaît d'abord quand l'anhydride quitte l'état liquide.

Entre le cas présent et celui des deux formes du soufre, il y a cette différence qu'il n'existe pas ici de température de transition pour laquelle la stabilité passe d'une forme à l'autre. Dans tout le domaine des observations l'une des formes est stable, l'autre est instable. La forme opaque, plus stable, de l'anhydride sulfurique, a une tension de vapeur moins élevée, et la transformation de l'anhydride transparent en anhydride opaque donne lieu à un dégagement de chaleur. En mesurant l'abaissement du point de congélation (p. 185) on a trouvé que la forme stable à l'état dissous répond à la formule S_2O_6 .

Action de l'eau. — L'anhydride sulfurique forme en présence de l'air d'épaisses fumées blanches. En effet, les vapeurs de ce composé, qui est très volatil, forment en se combinant avec l'eau de l'acide sulfurique, qui est très peu volatil, suivant la réaction



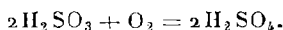
L'acide sulfurique passe immédiatement à l'état liquide, et ce sont les gouttelettes liquides qui forment le brouillard.

La tendance de l'anhydride sulfurique à se combiner avec l'eau se manifeste quand on met les deux substances en contact direct. Si l'on fait tomber dans de l'eau un peu d'anhydride, il se produit un bruissement comme quand on plonge dans l'eau un fer rouge. Aux points de contact de l'eau et de l'anhydride, il se dégage une si grande quantité de chaleur qu'une partie de l'eau se vaporise. La vapeur ainsi formée, étant en présence du reste de l'eau liquide, se condense, et ce sont ces brusques changements qui produisent le bruit sifflant que l'on observe.

L'anhydride sulfurique réagit et forme des composés avec beaucoup d'autres substances ; aussi sert-il à beaucoup d'usages dans l'industrie chimique. Généralement, on ne l'emploie pas à l'état de pureté, mais en solution dans l'acide sulfurique. Cette solution porte le nom d'*acide sulfurique fumant*. Les solutions qui contiennent 40 pour 100 et plus d'anhydride sulfurique sont solides à la température ordinaire, et ne deviennent liquides que si on les chauffe légèrement ; on les appelle, pour cette raison, *acide cristallisable*.

Le produit qu'on obtient, en faisant cristalliser ces solutions, répond à la formule $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ou $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$. C'est donc une combinaison de l'acide sulfurique avec l'anhydride sulfurique.

Acide sulfurique. — L'acide sulfureux ou l'anhydride sulfureux, en présence de l'eau, se transforment lentement en acide sulfurique par l'action de l'oxygène de l'air



Mais cette réaction, bien qu'elle s'accompagne d'une diminution considérable de l'énergie totale et de l'énergie libre, a lieu avec une lenteur surprenante, et ne peut être employée telle quelle à la préparation industrielle. Aussi préparait-on primitivement l'acide sulfurique par un autre procédé, qui consistait à chauffer vivement du sulfate de fer (vitriol de fer). Cette réaction n'est pas très simple, et nous en expliquerons les détails dans le chapitre du fer. Actuellement elle n'a qu'un intérêt historique, car elle n'est plus en usage.

Le procédé dont on se sert encore actuellement (*voir* p. 337) repose sur l'oxydation de l'anhydride ou de l'acide sulfureux, mais c'est grâce à une réaction auxiliaire qu'il est devenu assez rapide pour offrir un rendement industriel satisfaisant.

Cette méthode dérive des expériences entreprises pour substituer à l'oxygène de l'air des oxydants d'action plus rapide. On brûlait le soufre en le mélangeant de nitrate de potassium (salpêtre). Cette substance a pour formule KNO_3 , elle contient donc beaucoup d'oxygène et en cède facilement. Ces expériences montrèrent qu'il se formait beaucoup plus d'acide sulfurique que la quantité correspondant à l'oxygène du salpêtre. Ce fait tenait à ce qu'en présence des composés oxygénés gazeux de l'azote qui se forment dans ces conditions, l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air devient beaucoup plus rapide qu'elle ne l'est en leur absence.

Procédé industriel. — Ce procédé de préparation consistait donc en somme à obtenir de l'anhydride sulfureux en faisant brûler du

soufre, à mélanger au gaz obtenu la quantité d'air et de vapeur d'eau nécessaire à la formation de l'acide sulfurique, et à accélérer suffisamment la réaction en ajoutant au mélange des oxydes d'azote. L'application du procédé a passé par plusieurs phases que nous ne pouvons décrire ici ; il suffira d'indiquer la disposition d'une fabrique actuelle d'acide sulfurique. Aujourd'hui la plus grande partie de l'anhydride sulfureux se prépare non pas au moyen du soufre, mais surtout à l'aide des composés sulfurés du fer ; ces composés, brûlés dans des fours convenablement disposés, donnent de l'oxyde de fer, qui y demeure, et de l'anhydride sulfureux qui s'en échappe. On prépare aussi de grandes quantités d'acide sulfurique au moyen d'autres minerais riches en soufre. Pour préparer les métaux qu'ils contiennent, on les grille, c'est-à-dire qu'on les chauffe en présence de l'air. Leur soufre se transforme immédiatement en anhydride sulfureux, tandis que leurs métaux forment des oxydes.

Le mélange encore chaud d'anhydride sulfureux et d'air est amené d'abord dans une chambre vide où se déposent les particules solides entraînées, ou « poussières ».

Puis les gaz pénètrent par le bas dans une tour revêtue de pierres réfractaires (tour de Glover), où ils rencontrent un courant d'acide sulfurique brut dilué, tel que le produit la réaction. Cette disposition a pour effet de refroidir les gaz en les faisant servir à la vaporisation de l'eau de la solution diluée ; du même coup l'acide sulfurique se concentre. En même temps, l'acide est débarrassé des oxydes d'azote qu'il a retenus (voir plus loin) et ces oxydes se trouvent remis en circulation. De cette manière, non seulement on évite de perdre ces produits qui sont relativement coûteux, mais encore on débarrasse l'acide sulfurique d'une impureté qui serait préjudiciable dans la suite de ses manipulations et de son emploi.

Au sortir de cette tour, les gaz pénètrent dans un certain nombre de grandes chambres entièrement revêtues de feuilles de plomb (le plomb est relativement peu attaqué par l'acide sulfurique). Dans ces chambres ils sont mélangés à de la vapeur d'eau et à des oxydes d'azote ; l'oxydation a lieu, et l'acide sulfurique se dépose en pluie fine à la partie inférieure des chambres.

De ces chambres s'échappent l'azote de l'air employé à l'oxydation et la partie des oxydes d'azote qui ne s'est pas dissoute dans l'acide dilué qui vient de se former (acide des chambres). Pour ne pas laisser perdre ces gaz, on les amène dans une autre tour (tour de Gay-Lussac) où coule à leur rencontre de l'acide sulfurique concentré. Cet acide dissout aisément et en grandes quantités les oxydes d'azote ;

de cette manière, on conserve ces matériaux qui sont coûteux. L'azote de l'air se dégage par une grande cheminée qui entretient le tirage dans toute la série des appareils. L'acide sulfurique concentré et chargé d'oxydes d'azote est dirigé vers la première tour, où ces oxydes se dégagent.

Action des oxydes d'azote. — Pour expliquer ce fait que la présence des oxydes d'azote accélère la formation de l'acide sulfurique, on donne depuis cent ans une théorie suivant laquelle ces oxydes sont alternativement réduits par l'acide et de nouveau oxydés par l'oxygène de l'air. Cette théorie ne pourrait être exposée dans ses détails qu'après la description des oxydes d'azote. Comme les oxydes d'azote se trouvent à la fin de l'opération dans le même état qu'au commencement, et que leur quantité ne diminue pas, nous admettrons pour le moment qu'ils exercent simplement une action catalytique.

Concentration de l'acide. — L'acide sulfurique obtenu par ce procédé contient environ 65 pour 100 d'acide et 35 pour 100 d'eau. Pour que la production d'acide sulfurique soit rapide et régulière, il est nécessaire que les chambres de plomb contiennent préalablement cette quantité d'eau à l'état de vapeur. Mais, pour employer dans la suite l'acide sulfurique, il faut le concentrer.

On se sert pour cette opération de bacs de plomb, plats et chauffés par le haut. Quand l'acide a atteint une concentration de 80 pour 100, il commence à attaquer le plomb. A partir de ce moment on continue l'évaporation dans des cornues plates de platine. D'abord il s'évapore de l'eau pure; mais, quand la concentration de l'acide atteint 98,5 pour 100, la vapeur a à peu près la même composition que le liquide, et il est impossible de concentrer davantage. Avant que l'acide ait cette composition, on en remplit de grandes touries de verre, dans lesquelles on peut l'expédier.

Acide brut et acide pur. — L'acide sulfurique brut n'est pas pur. La principale impureté qu'il contient est le sulfate de plomb. Ce composé est plus soluble dans l'acide concentré que dans l'acide dilué; par suite, quand on ajoute de l'eau à l'acide concentré, il se dépose sous la forme d'un précipité blanc. De plus, l'acide a souvent une coloration brunâtre, qui tient à la présence de composés organiques dissous, provenant de particules de bois ou de paille tombées dans le liquide. On y trouve encore ordinairement des composés azo-

tés, à cause du procédé de préparation, et des composés arséniés, parce que les minerais employés contiennent de l'arsenic.

On obtient l'acide pur en distillant l'acide brut. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique est assez élevé, voisin de 338°.

L'acide distillé ne répond pas exactement à la formule H_2SO_4 : il contient une certaine quantité d'eau. Cela tient à ce que la vapeur émise par l'acide sulfurique n'est pas une substance définie, mais un mélange d'anhydride SO_3 et de vapeur d'eau. En effet, d'abord, la densité de cette vapeur n'est pas 98, ce qui répondrait à la formule de l'acide H_2SO_4 , mais la moitié de ce nombre, ce qui correspond à la densité d'un mélange $H_2O + SO_3$. De plus, on peut déceler la présence des parties constitutives de ce mélange en soumettant la vapeur à la *diffusion*. Si, par exemple, on maintient cette vapeur pendant quelques heures dans un ballon ouvert à une température supérieure à 350°, la vapeur d'eau qui est plus légère, diffuse plus rapidement, et, après refroidissement, on trouve dans le ballon un mélange d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique.

Étant donné qu'avec l'eau *liquide* l'anhydride sulfurique se combine d'une façon très vive, on doit se demander pourquoi à l'état de vapeur ces deux substances ne s'unissent aucunement. C'est que l'acide sulfurique ne peut former ses ions que s'il est en solution aqueuse.

Dans la vapeur provenant de l'acide sulfurique il n'y a pas d'ions, car elle ne conduit pas l'électricité. Or, l'acide sulfurique présente les caractères d'un acide fort, c'est-à-dire qu'il tend énergiquement à se décomposer en ions. C'est pourquoi l'anhydride sulfurique réagit énergiquement avec l'eau liquide, dans laquelle il peut former les ions de l'acide sulfurique, et ne réagit pas avec la vapeur d'eau, dans laquelle ces ions ne peuvent se former.

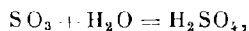
Acide sulfurique solide. — A basse température l'acide sulfurique forme des cristaux qui fondent à 10°, 5. Si l'acide contient de l'eau, le point de fusion s'abaisse proportionnellement à la quantité d'eau. De plus, l'acide peut rester liquide en surfusion. Aussi faut-il refroidir fortement l'acide sulfurique ordinaire, qui contient une certaine quantité d'eau, pour obtenir les cristaux en question.

La cristallisation nous fournit un bon moyen de préparer l'acide pur H_2SO_4 en partant de l'acide contenant un peu d'eau. On refroidit jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide ait cristallisé; on rejette la partie restée liquide; puis on fait fondre les cristaux; on solidifie le nouveau liquide obtenu, et l'on répète la même suite

d'opérations jusqu'à ce que le point de fusion soit arrivé à $10^{\circ},5$, température au-dessus de laquelle il ne s'élève pas.

A l'état liquide, l'acide sulfurique est un liquide épais, de poids spécifique élevé ($1,838$ à 15°). Il fume un peu en présence de l'air : en effet, comme le mélange qui bout en conservant une composition constante contient de l'eau, la vapeur de l'acide sulfurique pur doit contenir de l'anhydride sulfurique en excès. En refroidissant l'acide hydraté qui répond à la formule $H_2SO_4 + H_2O$, on obtient des cristaux de l'hydrate $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Ils fondent à $+8^{\circ}$.

Acide sulfurique étendu. — L'acide sulfurique se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur si considérable que quelquefois le liquide entre en ébullition. Cela tient à ce que la transformation de l'acide sulfurique en ses ions dégage une très grande quantité de chaleur. L'acide pur H_2SO_4 n'est presque pas conducteur de l'électricité, et c'est seulement après dilution dans l'eau qu'il devient très bon conducteur. Si l'on dissout de l'anhydride sulfurique dans une grande quantité d'eau, on constate le dégagement de 164^{kj} par molécule-gramme. La dissolution de l'acide H_2SO_4 dans de l'eau en excès dégage 75^{kj} . Il résulte de là que la combinaison d'une molécule-gramme d'anhydride avec 1 molécule d'eau, suivant l'équation



dégage 89^{kj} .

La dissolution a de plus pour effet de diminuer très notablement le volume total. Pour le montrer, on prend un tube d'environ 1^{cm} de largeur et 1^{m} de longueur fermé à l'une de ses extrémités; on y verse d'abord une colonne d'acide sulfurique, puis une colonne d'eau de la même hauteur; on ferme avec un bouchon de caoutchouc, et en renversant le tube on mélange les deux liquides. Il se dégage alors une quantité de chaleur telle qu'on est obligé de garantir ses mains avec un morceau d'étoffe; de plus, après refroidissement, on trouve que le niveau s'est abaissé de près de 3^{cm} .

Du fait de cette contraction, il n'existe pas de rapport simple entre la concentration d'une solution diluée d'acide sulfurique et le volume spécifique ou la densité de cette solution. Pour déduire la concentration de la densité on est obligé de recourir à des Tableaux tels que le suivant :

Densité et concentration de l'acide sulfurique.

<i>d.</i>	Proportion de H ₂ SO ₄ .	<i>d.</i>	Proportion de H ₂ SO ₄ .
1,000	0,09	1,500	59,70
1,050	7,37	1,550	64,26
1,100	14,35	1,600	68,51
1,150	20,91	1,650	72,82
1,200	27,32	1,700	77,17
1,250	33,43	1,750	81,56
1,300	39,19	1,800	86,90
1,350	44,82	1,810	88,30
1,400	50,11	1,820	90,05
1,450	55,03	1,830	92,10

De même toutes les autres propriétés de l'acide sulfurique varient d'une façon continue avec sa concentration. Le fait que les solutions d'acide sulfurique qui contiennent peu d'eau ont une tension de vapeur très faible offre un intérêt pratique particulier, parce qu'il permet d'employer l'acide sulfurique pour dessécher les gaz, et, indirectement, pour dessécher des corps non gazeux (p. 148).

On s'est souvent servi des solutions moins concentrées pour obtenir de la vapeur d'eau à une pression petite et déterminée.

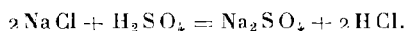
Ions de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique étant divalent, peut former deux sortes d'anions : l'anion monovalent HSO₄' et l'anion divalent SO₄'₂. Les solutions concentrées contiennent surtout de l'anion monovalent. Plus la solution est diluée, plus cet anion se décompose en ion hydrogène et anion divalent.

Usages de l'acide sulfurique. — Dans les laboratoires et surtout dans l'industrie, l'acide sulfurique joue un rôle extrêmement important; ses applications sont des plus variées. On a justement comparé la place qu'il tient dans les industries chimiques à celle que tient le fer dans les industries mécaniques. S'il comporte d'aussi nombreuses applications, c'est qu'il peut servir de deux manières à préparer d'autres acides à partir de leurs sels. Une substance appropriée à cet usage est des plus utiles, car les matériaux immédiats dont le chimiste dispose sont généralement non des acides, mais des sels, sur lesquels il faut agir pour obtenir les acides à l'état libre.

L'acide sulfurique est utilisable grâce à la réunion d'un certain nombre de circonstances. En effet, outre qu'il est d'une préparation

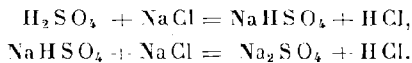
peu coûteuse, et que son point d'ébullition est élevé, l'acide sulfurique est un *acide fort*, c'est-à-dire très dissocié en ses ions.

On trouve, à la vérité, en le comparant avec l'acide chlorhydrique, qu'en solution équivalente, c'est-à-dire contenant la même quantité d'hydrogène, l'acide chlorhydrique est meilleur conducteur de l'électricité que l'acide sulfurique et que, par conséquent, il est plus fortement dissocié. Mais, si l'acide sulfurique est un peu moins dissocié (p. 290), ce désavantage est plus que compensé par le fait qu'il est moins volatil. C'est pour cela qu'on peut préparer de l'acide chlorhydrique en faisant agir de l'acide sulfurique sur du chlorure de sodium, suivant l'équation



C'est la différence de volatilité entre les deux acides qui permet de chasser de ses sels, ou, plus exactement, de préparer l'acide le plus fort au moyen du plus faible. Quand l'acide réagit avec le chlorure de sodium, il se forme d'abord une quantité assez faible d'acide chlorhydrique; et la réaction s'arrêterait, ou, en d'autres termes, il s'établirait un équilibre chimique, si tous les produits restaient en présence. Mais si l'on chauffe même légèrement, l'acide chlorhydrique s'échappe à l'état gazeux. Par suite, l'équilibre se trouve détruit; il se forme nécessairement une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'une nouvelle quantité de chlorure est décomposée. Si de nouveau l'acide chlorhydrique s'échappe, la réaction se poursuit jusqu'à ce que tout le chlorure de sodium soit décomposé ou tout l'acide sulfurique consommé (p. 244).

La décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique et les réactions analogues ont lieu en deux étapes nettement distinctes, et la première partie de la réaction se produit toujours plus facilement que la seconde partie, c'est-à-dire à température moins élevée. Cela tient à ce que l'acide est dibasique. Les deux périodes que comprend le phénomène sont représentées par les équations :



Comme il arrive pour tous les acides polybasiques, le premier poids de combinaison d'hydrogène est celui qui se sépare le plus facilement. Par suite, même s'il y a deux molécules-grammes de chlorure, il se forme d'abord du sulfate acide, suivant la première équation, et il reste 1^{mol} de sel marin. C'est seulement quand la première partie du phénomène est à peu près terminée que se produit, si l'on

élève la température, la seconde réaction, c'est-à-dire la décomposition du chlorure de sodium par le sulfate acide, avec formation de sulfate neutre.

L'acide sulfurique sert encore à obtenir les acides au moyen de leurs sels par un second procédé. Il a la propriété de former avec certains métaux, en particulier le baryum (Ba) et le plomb (Pb) des sels très peu solubles. Si l'on met en présence dans la même solution aqueuse de l'acide sulfurique et le sel de baryum ou de plomb de l'acide qu'on veut préparer, il se forme des sulfates de baryum ou de plomb, qui se précipitent à l'état solide, et l'acide reste en solution. C'est ainsi par exemple qu'on prépare l'acide chlorique HClO_3 (p. 252).

Recherche analytique de l'acide sulfurique.— La faible solubilité du sulfate de baryum sert aussi à reconnaître et à doser l'acide sulfurique et ses sels, d'une manière générale l'ion SO_4^{2-} . Toutes les fois que l'ion baryum Ba^{2+} se trouve en présence de l'ion SO_4^{2-} , il se dépose un précipité de sulfate de baryum BaSO_4 . Comme l'acide sulfurique est un acide assez fort, la présence d'autres acides libres n'augmente pas notablement la solubilité du sulfate de baryum. La réaction se produit donc également en solution acide. De plus, il n'y a pas d'autre substance dont la présence rende soluble le sulfate de baryum en solution aqueuse. Cette réaction fournit donc un moyen très sûr de reconnaître la présence de l'ion SO_4^{2-} ; la seule erreur possible tient à ce que l'acide sélénique, qui est très analogue à l'acide sulfurique (voir plus loin), donne avec les sels de baryum un précipité insoluble du même genre. Mais nous verrons plus tard le moyen d'éviter cette erreur.

On peut se demander si les deux ions distincts HSO_4^- et SO_4^{2-} ne présentent pas, parallèlement à leur différence de composition, des différences dans leurs propriétés et dans leurs réactions caractéristiques. Ces différences existent bien en réalité, mais il n'est pas facile de les mettre en évidence, car il faut pour cela connaître la proportion de chacun d'eux dans une solution donnée. Ce problème, sans être insoluble, est si compliqué que nous ne pouvons l'étudier ici.

Au contraire, pour reconnaître et doser simplement l'acide sulfurique à l'aide des composés de baryum, le rapport des quantités des deux ions dans une solution donnée est indifférent. Sans doute la formation du précipité de sulfate de baryum ne supprime d'abord que l'ion SO_4^{2-} ; mais, une fois cette première réaction accomplie, il se forme de nouvelles quantités d'ion SO_4^{2-} aux dépens de l'ion HSO_4^- ,

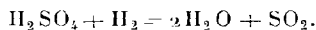
et la précipitation se poursuit jusqu'à ce qu'en fait tout l'acide sulfurique soit précipité. Si la concentration de l'ion hydrogène est très considérable, en d'autres termes si la solution est très acide, il reste une quantité mesurable d'ion HSO_4' qui n'est pas décomposée et ne se précipite pas. Il faut donc avoir soin de ne pas procéder à la précipitation du sulfate de baryum en solution trop acide.

Décompositions de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est un composé assez stable. Il ne s'oxyde davantage que dans des conditions très particulières, sous l'action du courant électrique. Il se réduit plus facilement, et il arrive qu'on se serve de cette réduction pour préparer de l'anhydride sulfureux. Elle a lieu, par exemple, quand on chauffe de l'acide sulfurique avec du cuivre.

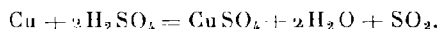
Le cuivre est un métal divalent, dont le sulfate répond à la formule CuSO_4 . Quand on chauffe de l'acide sulfurique avec du cuivre, tout d'abord, suivant la réaction ordinaire, l'hydrogène de l'acide est déplacé par le métal



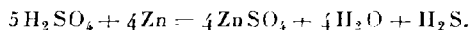
Mais l'hydrogène ne reste pas libre; il s'oxyde aux dépens d'une seconde molécule d'acide sulfurique; cette molécule réduite passe à l'état d'acide sulfureux, qui se décompose aussitôt en eau et anhydride sulfureux. On a l'équation



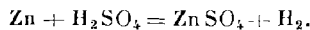
On peut résumer les deux réactions en une seule équation



Le mercure et l'argent agissent comme le cuivre. Avec le zinc la réduction va plus loin, et dans certaines conditions il se forme même de l'hydrogène sulfuré

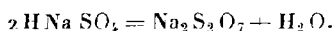


Cette réduction ne se produit qu'en solution assez concentrée; la réaction du zinc et de l'acide sulfurique dilué donne un dégagement d'hydrogène



Acide pyrosulfurique. — Le composé $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ de l'anhydride et de l'acide sulfurique (voir p. 339) est un acide particulier auquel on a donné le nom d'*acide pyrosulfurique*. Non seulement il existe à l'état libre, mais on peut en préparer les sels, par exemple le sel de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. On prépare ces sels par l'action de la chaleur sur

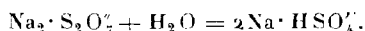
les sulfates acides; ainsi



Si l'on chauffe davantage, les sels perdent leur anhydride sulfurique et se transforment en sulfates neutres; ainsi



Il est important de noter qu'on ne connaît pas en solution aqueuse l'ion $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, correspondant à l'acide pyrosulfurique. Les pyrosulfates dissous s'unissent aux éléments de l'eau et se transforment en sulfates acides

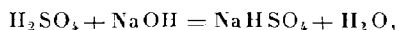


Cette réaction est si rapide qu'on n'est pas parvenu jusqu'à présent à trouver une différence entre la solution d'un pyrosulfate et la solution également forte du sulfate acide correspondant. Cependant, dans le cas de certains autres acides de composition analogue, l'expérience révèle des différences faciles à apprécier entre les ions des pyroacides et ceux des acides normaux.

Données thermochimiques. — La chaleur de formation de l'anhydride liquide, à partir des éléments, est égale à 432^{kJ}. Sa chaleur de vaporisation est égale à 49^{kJ}; sa chaleur de formation à l'état de vapeur est donc égale à 383^{kJ}. Comme la chaleur de formation de l'anhydride sulfureux est de 297^{kJ}, ce composé dégagerait 86^{kJ} en donnant par oxydation de l'anhydride sulfurique. Quoique cette quantité de chaleur soit très considérable, la réaction n'a lieu spontanément que d'une façon très lente et très incomplète. Il faut l'accélérer au moyen de catalyseurs (du platine par exemple) pour la rendre utilisable dans l'industrie.

L'anhydride sulfurique se dissout dans l'eau avec dégagement d'une quantité de chaleur considérable, 164^{kJ}. L'acide sulfurique H_2SO_4 se dissout dans l'eau en dégageant entre 75^{kJ} et 88^{kJ} (il se dégage encore des quantités de chaleur mesurables quand la solution est très diluée). Par conséquent, la formation de l'acide sulfurique, à partir de l'eau et de l'anhydride sulfurique, dégage environ 85^{kJ}.

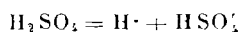
La chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique diffère suivant qu'il se forme du sel acide ou du sel neutre. Si, à 1 molécule-gramme de H_2SO_4 en solution diluée, on ajoute 1 molécule-gramme de soude, de telle manière qu'il se forme du sulfate de soude, suivant l'équation



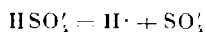
il se dégage 62^{kJ}; l'addition d'une seconde molécule-gramme de

soude provoque un dégagement de chaleur sensiblement plus considérable, 69^{kJ}.

Du fait que l'acide sulfurique, en se dissolvant dans l'eau, dégage une grande quantité de chaleur, on peut déjà conclure que sa dissociation en ions s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable. Dans les solutions demi-normales dont on se sert pour les expériences, le premier degré de la dissociation



est à peu près atteint, et le second



n'est encore réalisé environ qu'à moitié. L'action de la première molécule-gramme de soude produit d'abord la chaleur normale de neutralisation, 57^{kJ}; les 5^{kJ} en excès proviennent de ce qu'une partie de l'ion HSO_4^- se transforme en $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

La neutralisation par une seconde molécule-gramme de soude rend la dissociation complète, puisque la solution neutre contient uniquement l'anion SO_4^{2-} ; de là provient l'excès de 12^{kJ} sur la valeur normale.

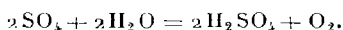
On n'a pas encore fait d'expériences propres à déterminer exactement les chaleurs de dissociation. On peut dire seulement que les deux étapes de la dissociation ont lieu l'une et l'autre avec un notable dégagement de chaleur (entre 20^{kJ} et 40^{kJ}).

F. AUTRES ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

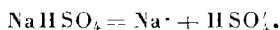
Acide persulfurique. — Par électrolyse, l'acide sulfurique dilué donne à la cathode un dégagement d'hydrogène, à l'anode un dégagement d'oxygène. Entre les quantités dégagées le rapport est le même qu'entre l'hydrogène et l'oxygène de l'eau. Aussi a-t-on longtemps admis, pour expliquer le phénomène, que l'eau était l'électrolyte, et que l'acide sulfurique servait seulement à rendre l'eau meilleure conductrice. Mais, sans compter qu'on ne voit pas de raison pour que l'acide sulfurique augmente la conductibilité électrique de l'eau, nous savons aujourd'hui que les ions qui prédominent dans la solution sont ceux de l'acide sulfurique, 2H^+ et SO_4^{2-} , et que ce sont eux qui rendent le liquide conducteur.

D'après cela, la production de l'hydrogène à la cathode est facile à concevoir. Pour la production de l'oxygène, l'explication la plus

simple, qui n'est peut-être pas absolument rigoureuse, est que l'anion SO_4' se dépose à la cathode. Comme il n'existe pas de composé chimique, non à l'état d'ion, qui réponde à la formule SO_4 , le groupe SO_4 réagit avec l'eau; il se reforme de l'acide sulfurique et il se dégage de l'oxygène :

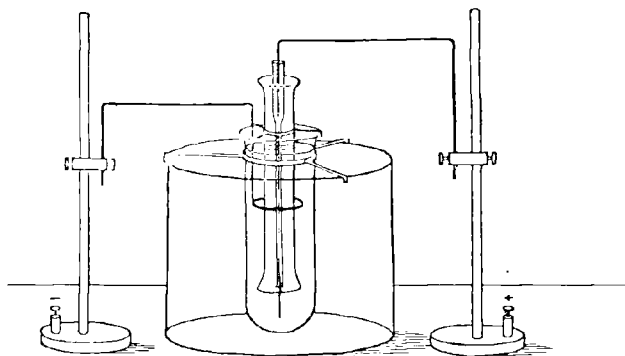


Cette interprétation est rendue vraisemblable parce qu'on observe dans l'électrolyse de l'acide sulfurique concentré. Si l'on fait agir un courant électrique sur de l'acide sulfurique à 50 pour 100 environ et maintenu à basse température, il se dégage, comme dans l'expérience précédente, de l'hydrogène à la cathode; mais à l'anode on n'observe pas de dégagement d'oxygène, et un nouveau composé, présentant des propriétés particulières, vient se mélanger à l'acide sulfurique. Ce composé, à l'état pur, a pour formule $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. On l'appelle *acide persulfurique*; sa formation s'explique de la manière suivante : En solution concentrée, la plus grande partie de l'acide sulfurique n'est dissociée qu'au premier degré, en $\text{H}^+ + \text{HSO}_4'$. L'ion HSO_4' se dégage à l'anode et donne en doublant son poids molaire, l'acide persulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La réaction se produit plus aisément encore si l'on remplace l'acide sulfurique par un de ses sels acides. Ces sels donnent également l'anion HSO_4' ; ainsi



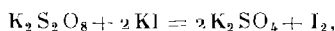
Le sel de potassium de l'acide persulfurique, en particulier, est assez peu soluble et se dépose en une masse cristalline quand on électrolyse le sulfate acide de potassium.

Fig. 88.



La figure 88 représente une disposition commode qu'on peut donner à cette expérience.

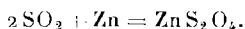
L'acide persulfurique et ses sels se transforment aisément, par perte d'oxygène, l'un en acide sulfurique et les autres en sulfates. Ce sont donc des oxydants et on les emploie en cette qualité dans l'industrie. Pour démontrer leur action oxydante, on les met en présence d'une solution d'iodure de potassium. De l'iode est mis en liberté, suivant l'équation



et l'on reconnaît la présence de cet iode libre à la coloration brune que prend la solution.

Acide hydrosulfureux. — Outre les acides que nous avons décrits, le soufre forme avec l'oxygène et l'hydrogène un grand nombre d'autres composés qui présentent tous des propriétés acides. Certains d'entre eux ont une grande importance industrielle et scientifique; d'autres n'ont encore servi à aucun usage notable.

Citons d'abord, comme le degré d'oxydation le moins élevé, l'acide hydrosulfureux ou hyposulfureux ⁽¹⁾. Quand on fait agir du zinc métallique sur de l'anhydride sulfureux, il se forme le sel de zinc de l'acide hydrosulfureux suivant l'équation



L'acide libre, qu'on ne connaît pas à l'état pur, répondrait donc à la formule $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

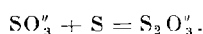
La propriété la plus frappante de cet acide est sa rapide action réductrice. Cette action réductrice, bien entendu, ne peut pas être supérieure *in summa* à celle du zinc qui a servi à la réduction de l'acide sulfureux; mais l'acide hydrosulfureux agit sur beaucoup de substances bien plus rapidement que le zinc. En particulier, l'oxygène gazeux est absorbé presque instantanément par une solution de cet acide. On se sert de cette réaction pour l'analyse quantitative de l'oxygène libre dissous dans l'eau ou dans d'autres liquides. Comme *indicateur* on emploie l'indigo, matière colorante organique que l'acide hydrosulfureux transforme par réduction en une substance incolore, et à laquelle l'oxygène rend sa couleur bleue.

Acide thiosulfurique. — Nous avons vu que l'anion SO_3^- de l'acide sulfureux fixe aisément de l'oxygène, se transformant ainsi en SO_4^- ,

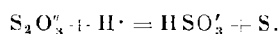
⁽¹⁾ Comme le nom d'acide *hyposulfureux* s'emploie aussi pour l'acide *thiosulfurique* dont nous allons parler prochainement, il est commode de conserver à l'acide $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ le nom d'*hydrosulfureux*, bien qu'il ne soit pas formé suivant les règles de la nomenclature.

ion de l'acide sulfurique. De la même manière, en présence du soufre, il fixe un poids de combinaison de cet élément et se transforme en S_2O_3'' , ion de l'acide qu'on appelle *hyposulfureux* ou *thiosulfurique*. On peut se représenter cet anion comme analogue de constitution à celui de l'acide sulfurique, et admettre que l'atome de soufre qu'il a fixé *prend la place* ou remplit la fonction du dernier atome d'oxygène dans l'acide sulfurique. Cette conception est nécessairement très vague; cependant elle représente un certain nombre de faits d'expérience.

Un fait très frappant est l'instabilité de l'acide thiosulfurique libre, ou en d'autres termes l'incompatibilité des ions S_2O_3'' et $H\cdot$. Comme nous l'avons vu, on obtient très aisément le sel de sodium de cet acide en faisant agir du soufre sur le sulfite de sodium. Il suffit de chauffer du soufre avec une solution concentrée de ce sel pour produire aussitôt la réaction



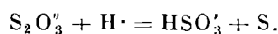
Mais si l'on *acidule* le liquide, au bout d'un instant il se trouble parce que du soufre est mis en liberté, et il se forme de l'acide sulfureux



Cette réaction est assez sensible comme révélatrice de l'ion hydrogène; il suffit pour la produire des quantités très minimes de cet ion, comme celles que contiennent les acides faibles. C'est pour cela que des solutions parfaitement limpides de thiosulfate (hyposulfite) de soude se troublent non seulement par addition de quelques gouttes d'un acide quelconque, mais même sous l'action de l'acide carbonique (voir plus loin) dont l'air contient une certaine quantité, et qui est un acide faible. Aussi est-il impossible de conserver limpides ces solutions au contact de l'air; la réaction est lente, mais au bout d'un certain temps (quelques heures ou quelques jours) on voit apparaître le trouble blanc bleuâtre produit par les traces de soufre en liberté.

La présence de sulfites retarde ou arrête complètement cette décomposition. Plus il y a de sulfites dans la solution, plus on peut y ajouter d'ion hydrogène, ou, en d'autres termes, plus on peut la rendre fortement acide sans que du soufre soit mis en liberté.

On s'explique ce phénomène par la réaction qui a lieu entre les ions en présence, et dont voici l'équation



Dans cette réaction il se produit du soufre et de l'anion primaire de

l'acide sulfureux. Comme cet anion est assez stable, la transformation se fait surtout du système de gauche au système de droite, et se poursuit jusqu'à ce que la concentration de l'ion hydrogène soit devenue très faible.

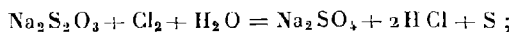
Mais si l'on augmente la concentration de l'anion sulfureux primaire, il faut aussi plus d'ion hydrogène pour que l'équilibre ait lieu, et, par suite, la solution peut contenir une certaine quantité d'acide sans que le soufre soit mis en liberté. De là provient l'effet protecteur qu'exerce sur le thiosulfate une addition d'acide sulfureux ou de sulfite de sodium; la solution peut, tout en restant limpide, être rendue d'autant plus acide qu'elle contient plus de sulfite.

Une autre particularité digne d'attention dans ce phénomène est qu'il demande un temps appréciable. Si l'on mélange des solutions diluées (à peu près décimales), d'hyposulfite de soude et d'acide chlorhydrique, tout d'abord le liquide reste parfaitement limpide, et c'est seulement au bout d'une demi-minute qu'il se produit soudainement un trouble dû à la mise en liberté du soufre. Plus le liquide est dilué, plus il faut de temps; la durée nécessaire au changement augmente aussi quand la température s'abaisse.

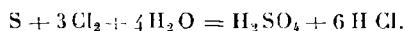
Pour se rendre compte de ce phénomène, il ne faut pas se représenter l'acide thiosulfurique comme restant un certain temps dans la solution sans éprouver de changement, puis se décomposant brusquement. Nous admettrons plutôt que la décomposition commence aussitôt que les liquides se sont mélangés; mais le soufre qui se forme reste d'abord dissous, et c'est seulement quand sa concentration a atteint une certaine valeur, ou quand il a subi un changement d'état, que se produit une réaction visible, la formation d'un précipité de soufre. Comme on pouvait le prévoir (p. 306), le soufre qui se dépose est d'abord amorphe; mais ses propriétés ne sont pas celles du soufre amorphe préparé par brusque refroidissement.

Le plus connu et le plus employé des thiosulfates est le thiosulfate (hyposulfite) de soude $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$. On en prépare de grandes quantités, en partie par le procédé que nous avons décrit, mais surtout par un autre procédé que nous ne décrirons pas, en partant des résidus de la fabrication du gaz.

L'utilité des thiosulfates tient, d'une part, à ce qu'ils dissolvent les sels des métaux lourds, propriété que nous expliquerons dans la suite; d'autre part, à ce qu'ils sont réducteurs. L'action du chlore sur le thiosulfate de soude donne du sulfate et du soufre



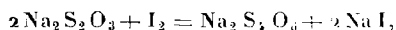
si le chlore est en excès, le soufre est transformé en acide sulfurique



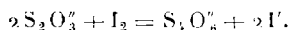
Le thiosulfate peut donc détruire une grande quantité de chlore libre, en le transformant en acide chlorhydrique. Aussi l'emploie-t-on pour enlever aux fils et aux tissus décolorés par le chlore l'excès de chlore qui les détruirait. C'est pour cela qu'on lui a donné le nom d'*antichlore*.

Il est nécessaire de soumettre au lavage les fils et les tissus ainsi traités, et on les débarrasse ainsi des produits de l'oxydation du thiosulfate et de l'excès de ce sel qu'ils peuvent contenir. Dans les fibres du papier déchlorées par ce procédé, au contraire, il reste ordinairement un excès de thiosulfate, et beaucoup de papiers à écrire et de cartons contiennent une certaine quantité de ce sel. Cette particularité est importante à connaître en beaucoup de circonstances.

L'iode libre oxyde le thiosulfate d'une façon différente. La réaction a lieu suivant l'équation suivante :



c'est-à-dire, en ions :



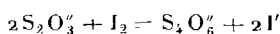
Il se forme ainsi non un sulfate, mais un sel particulier contenant l'ion divalent S_4O_6 . L'acide correspondant à ce sel est l'*acide tétrathionique*. Il en sera parlé en même temps que des autres composés du même groupe; pour le moment nous considérons seulement la transformation du thiosulfate.

Cette réaction est extrêmement nette et rapide; aussi a-t-on pu en faire la base d'une belle méthode d'analyse quantitative. On peut ainsi doser de l'iode libre au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de soude. On peut de plus doser toutes les substances qui, comme le chlore et le brome, décomposent l'iodure de potassium en mettant en liberté une certaine quantité d'iode. Enfin, on peut doser toutes les substances qui se combinent avec l'iode libre: il suffit pour cela de les faire agir sur de l'iode en excès, dissous dans de l'iodure de potassium; on connaît la quantité primitive d'iode libre, et l'on dose le reste à l'aide du thiosulfate.

L'importance de cette méthode ne tient pas seulement à la variété de ses applications, mais aussi à ce fait que la solution aqueuse de thiosulfate, bien qu'énergiquement réductrice, ne s'oxyde pas ou plutôt s'oxyde d'une manière extrêmement lente en contact de l'oxy-

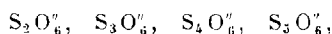
gène libre contenu dans l'air. Pour toutes les analyses dont nous venons de parler, on pourrait employer le sulfite de soude à la place du thiosulfate, mais comme la solution de sulfite de soude se modifie beaucoup en présence de l'air, les mesures seraient moins commodes, et, par suite, moins précises.

L'équation



montre que la réaction entre l'iode et le thiosulfate de soude ne fait pas apparaître ni disparaître d'ions hydrogène ni d'ions hydroxyle. Par suite, quand le liquide était neutre avant la réaction, il reste neutre, et, s'il était acide auparavant, son degré d'acidité reste le même (1). Ce fait est important à noter, car il a certaines conséquences en analyse quantitative.

Acides thioniques. — Le soufre forme encore avec l'oxygène une série d'anions bivalents

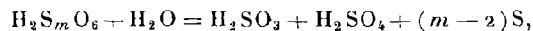


qui présentent une certaine analogie de composition. Voici les formules et les noms des acides correspondants :

Acide dithionique.....	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$,
Acide trithionique.....	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$,
Acide tétrathionique.....	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$,
Acide pentathionique.....	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$.

Ces acides contiennent donc, pour 2 poids d'hydrogène et 6 poids d'oxygène, 2, 3, 4 ou 5 poids de soufre. Leurs noms respectifs, dérivés des noms de nombres grecs, expriment le nombre de poids de soufre qu'ils contiennent.

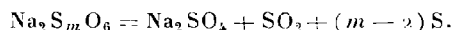
Ces acides, qu'on appelle, d'une manière générale, *acides thioniques*, sont tous très aisément décomposables. On ne les connaît pas à l'état pur, mais seulement par leurs solutions aqueuses diluées et par leurs sels. Leurs solutions se décomposent d'elles-mêmes à la longue suivant l'équation



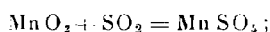
c'est-à-dire en donnant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du soufre. Seule la solution d'acide dithionique donne des acides

(1) Le liquide ne peut être alcalin, car l'iode ne reste pas à l'état libre en présence d'une base.

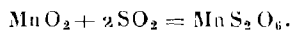
sulfureux et sulfurique sans mise en liberté de soufre. Ce phénomène se produit dans les solutions des acides et dans les solutions de leurs sels. Mais, à la température ordinaire, la vitesse du phénomène est petite, et dans le cas des sels elle est pratiquement nulle. En élevant convenablement la température, on peut, au contraire, réaliser la réaction en quelques instants. Les sels se transforment en sulfates, l'anhydride sulfureux se dégage et, sauf dans le cas de l'acide dithionique, on voit apparaître le dépôt de soufre. En prenant pour exemple les sels de sodium, on a l'équation



Acide dithionique. — Les divers acides thioniques ne se préparent pas tous de la même façon. L'*acide dithionique*, qu'on appelle aussi *acide hyposulfurique*, s'obtient en préparant d'abord son sel de manganèse. Dans ce but, on fait arriver de l'anhydride sulfureux dans de l'eau froide qui contient une bouillie de peroxyde de manganèse pulvérisé. A température plus élevée il se formerait du sulfate de manganèse, suivant l'équation



mais, à basse température, si l'on conduit l'expérience avec précaution, il se produit du dithionate de manganèse suivant l'équation



Ce sel est soluble dans l'eau; et l'on peut se rendre compte du progrès de la réaction en suivant la disparition progressive de la poudre noire de peroxyde.

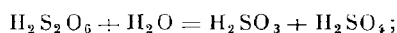
Pour obtenir l'acide libre, on décompose le dithionate en solution par l'hydrate de baryum. On obtient ainsi un dépôt d'hydrate de manganèse, et l'on prépare le dithionate de baryum à l'état de pureté par évaporation et cristallisation ⁽¹⁾. On décompose enfin une solution de ce sel par l'acide sulfurique dilué; le sulfate de baryum, peu soluble, se précipite (p. 346), et l'acide dithionique libre reste dans la solution.

Quand la transformation de certaines substances données peut se faire de plusieurs manières différentes, comme il arrive dans le

⁽¹⁾ Dans cette réaction il se forme toujours du sulfate en même temps que du dithionate. En traitant la solution par l'hydrate de baryum, on précipite ce sulfate à l'état de sulfate de baryum, et la solution ne contient plus que du dithionate pur.

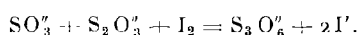
cas présent, ce sont les produits les moins stables qui se forment tout d'abord. Cette importante loi générale a déjà été exposée à propos de l'action du chlore sur les solutions de soude; nous en trouvons ici une nouvelle application. Sans elle nous n'aurions jamais l'occasion de connaître l'existence des composés instables.

La solution aqueuse d'acide dithionique a une odeur acide et réagit comme un acide fort. Si l'on essaie de la concentrer par évaporation, elle dégage bientôt une odeur d'anhydride sulfureux; en même temps on constate qu'elle contient de l'acide sulfurique. La décomposition a lieu suivant l'équation

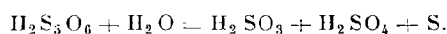


elle est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. On ne connaît pas de réactif qui précipite l'acide dithionique, ou plus exactement l'ion $\text{S}_2\text{O}_6''$, car il ne forme que des sels solubles. On le reconnaît et on le distingue à ce qu'il se transforme en acide sulfureux et acide sulfurique *sans* mise en liberté de soufre.

Ion trithionique. — On obtient les sels de cet ion au moyen de diverses réactions, dont la plus facile à comprendre est l'oxydation d'un sulfite et d'un hyposulfite par l'iode :

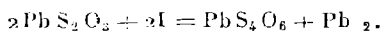


On ne connaît guère l'acide trithionique libre, même en solution aqueuse diluée, car il se décompose extrêmement vite en donnant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du soufre



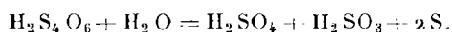
Comme l'anion de l'acide thiosulfurique, l'ion $\text{S}_3\text{O}_6''$ est assez stable en solution neutre, c'est-à-dire en l'absence de l'ion hydrogène, mais en présence de l'ion hydrogène il se transforme immédiatement. Ici encore l'explication du phénomène est qu'en présence de l'ion hydrogène se forment des composés plus stables à la production desquels il est indispensable.

Ion tétrathionique. — Nous avons vu déjà (p. 354) que le sel de sodium de cet ion prend naissance quand on fait agir de l'iode sur le thiosulfate de sodium. Pour préparer l'acide libre, on se sert du thiosulfate de plomb, qu'on décompose au moyen de la quantité d'iode convenable suivant l'équation

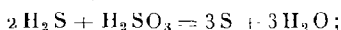


Il se forme ainsi de l'iodure et du tétrathionate de plomb. La réaction ressemble absolument à la décomposition du thiosulfate de sodium. On filtre la solution, puis, en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique dilué, on précipite le plomb à l'état de sulfate insoluble; l'acide tétrathionique reste en solution.

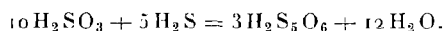
Cette solution a une saveur acide et réagit comme un acide fort. Elle est beaucoup plus instable que celle de l'acide dithionique. Au bout de peu de temps on constate un dépôt de soufre, un dégagement d'anhydride sulfureux, et la présence de l'acide sulfurique. La décomposition a lieu suivant l'équation



Acide pentathionique. — On obtient l'acide pentathionique en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'acide sulfureux. Une partie du système se transforme en soufre et en eau suivant l'équation



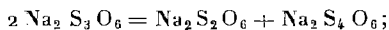
une autre partie donne de l'eau et de l'acide pentathionique



En filtrant on sépare une partie du soufre, mais le reste de soufre est à l'état de si fine subdivision qu'il se comporte à peu près comme une substance dissoute, et, en particulier, ne peut être retenu par un filtre (1). En préparant avec cette solution un sel de l'acide pentathionique, en le faisant cristalliser, etc., on peut arriver à obtenir à l'état de pureté un composé de cet acide. Nous ne décrirons pas ici le détail de ce procédé qui est très compliqué.

L'acide pentathionique, lui aussi, est instable; il se décompose facilement en acide sulfureux, acide sulfurique et soufre.

Les solutions qui contiennent un polythionate de degré supérieur se décomposent facilement en donnant naissance aux autres polythionates: ainsi le trithionate se décompose en dithionate et tétrathionate. Le trithionate de sodium, par exemple, se transforme suivant l'équation



les autres sels se transforment suivant des équations analogues. Aussi est-il difficile d'avoir ces composés à l'état pur.

(1) Ce soufre est à l'état de *solution colloïdale*. Nous reviendrons sur les solutions colloïdales à propos des composés du silicium.

G. COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU SOUFRE.

Chlorures de soufre. — En faisant arriver un courant de chlore sec dans une cornue contenant du soufre légèrement chauffé, on obtient un liquide rouge brun, d'odeur très désagréable, qui distille à 138°. C'est un composé chloré du soufre; sa composition répond à la formule S_2Cl_2 ; on l'appelle *sous-chlorure de soufre*. Il se solidifie à -80° .

Le chlorure de soufre est un dissolvant pour le soufre, il peut en absorber de grandes quantités. Par distillation de la solution, on peut de nouveau séparer le sous-chlorure, assez volatil, du soufre qui est très peu volatil. L'action de l'air humide et, en général, de l'eau le détruit; le chlore donne de l'acide chlorhydrique; le soufre est mis partiellement en liberté; de plus, il forme de l'acide sulfureux et de l'acide thiosulfurique. Le rapport entre les quantités qu'on obtient de ces deux acides varie avec la quantité d'eau présente, de sorte qu'il est impossible de représenter cette réaction par une équation à coefficients déterminés.

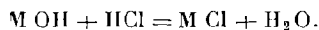
Le chlorure de soufre est employé dans l'industrie à vulcaniser le caoutchouc. Le caoutchouc imprégné de soufre est plus élastique et supporte mieux les changements de température.

Si l'on fait arriver du chlore sur le sous-chlorure, le chlore est absorbé, mais en quantités qui varient suivant la température et la pression. On avait pensé qu'il se formait d'abord un composé SCl_2 , ensuite du composé SCl_4 . Mais le *tétrachlorure* SCl_4 est le seul composé défini dont la formation soit certaine dans cette réaction; il ne se forme pas de composé SCl_2 . Le tétrachlorure est très analogue au sous-chlorure comme aspect; son point de fusion est voisin de -30° ; à la température ordinaire il se décompose partiellement en sous-chlorure et chlore libre.

Les autres halogènes forment eux aussi des composés avec le soufre. Ainsi on connaît un *bromure de soufre* S_2Br_2 , liquide rouge brun très décomposable, analogue au sous-chlorure de soufre. Avec le fluor, le soufre forme du *fluorure de soufre* SF_6 , composé gazeux incolore, qui se solidifie à 55° et dont le point d'ébullition est très voisin du point de fusion. Chose remarquable, ce gaz est inodore, et il a d'ailleurs pour caractère d'être chimiquement très peu actif.

Chlorures de sulfuryle. — Quand on neutralise une base au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure du métal de la base

et en même temps de l'eau



On donne une représentation de ce phénomène en disant que l'hydroxyle est remplacé par le chlore. Il y a lieu de se demander si l'hydroxyle ne pourrait pas être remplacé de la même manière dans les composés autres que des bases.

Or on peut admettre que dans l'acide sulfurique, comme dans tous les acides oxygénés, l'hydrogène est uni à l'oxygène de manière à former le radical hydroxyle. L'utilité de cette hypothèse résulte de ce que certaines réactions réelles de ces acides s'accordent avec elle.

Il existe, par exemple, des dérivés de l'acide sulfurique qui présentent avec lui le même rapport que les chlorures métalliques avec les hydrates correspondants, et confirment ainsi l'idée que, dans l'acide sulfurique, l'hydrogène et l'oxygène sont unis de façon à former de l'hydroxyle.

L'existence de ces dérivés ne constitue pas une *démonstration* de l'hypothèse. Le fait que l'on constate est que les éléments O et H abandonnent le composé dans le rapport de O à H, et qu'en même temps Cl entre en combinaison. On n'est pas autorisé à affirmer que, pour se détacher simultanément, ces deux éléments ont dû être unis auparavant, car il y a beaucoup de faits qui ne s'accordent pas avec cette hypothèse. L'hypothèse sert seulement à indiquer que la réaction qu'elle exprime est fréquente et facilement réalisable.

Toutes les formules dites « de constitution » reposent sur des faits du même genre. Elles servent à exprimer brièvement des réactions chimiques réellement constatées. Mais comme en général ces réactions dépendent non seulement de la nature chimique des substances, mais encore d'autres conditions, comme la température, la pression, la présence de certaines autres substances, on peut prévoir qu'une certaine formule de constitution ne représentera qu'en partie les propriétés d'une substance donnée; elle apparaîtra d'autant plus inadéquate qu'on aura sur les propriétés chimiques de la substance considérée des connaissances plus approfondies et plus étendues.

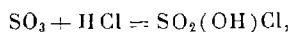
On peut exprimer la diversité des réactions en admettant pour la même matière plusieurs formules de constitution distinctes, mais cette solution n'est qu'un expédient. Pour représenter d'une manière complète les propriétés chimiques d'une substance, il faudrait connaître, au point de vue quantitatif, les relations réciproques entre tous les modes de transformation possibles de cette substance. La chimie actuelle est évidemment bien éloignée de cet état.

L'acide sulfurique, considéré comme un composé de l'hydroxyle, a pour formule $\text{SO}_2(\text{OH})_2$. Le groupement d'atomes SO_2 a reçu le nom de *sulfuryle*. Les deux dérivés chlorés de cet acide auraient respectivement pour noms et pour formules :

$\text{SO}_2(\text{HO})\text{Cl}$	Chlorure de sulfurylhydroxyle
SO_2Cl_2	Chlorure de sulfuryle.

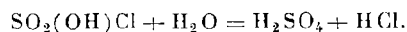
Le premier de ces deux noms n'est plus employé parce qu'il est trop long. On appelle le premier composé, celui qui contient encore un hydrogène acide, *acide chlorosulfurique*.

On prépare cet acide en chauffant doucement ensemble de l'anhydride sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Ils se combinent suivant l'équation



et l'on obtient un liquide incolore de densité 1^o,7, qui bout à 152^o.

L'acide chlorosulfurique fume à l'air, parce que l'action de la vapeur d'eau le décompose en acide sulfurique, peu volatil, et acide chlorhydrique



L'eau reconstitue ainsi l'acide primitif en réagissant sur le chlorure qui en dérive. Cette réaction est commune aux chlorures acides.

A cet égard les chlorures acides diffèrent essentiellement des chlorures métalliques, auxquels ils sont analogues par leur formule (p. 360). L'hydrate métallique et l'acide chlorhydrique, réagissant entre eux, se transforment en chlorure métallique et en eau; au contraire, les chlorures acides en présence de l'eau donnent de l'acide chlorhydrique et un hydrate acide du radical auquel le chlore est uni. La transformation



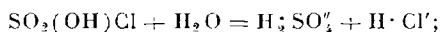
a lieu de gauche à droite dans le cas des chlorures acides, de droite à gauche dans le cas des chlorures métalliques.

Si l'on tient compte de ce que, en principe, aucune transformation chimique n'a lieu intégralement dans un seul sens, on dira qu'ici la différence consiste essentiellement en ce que l'un des sens de la réaction prédomine de beaucoup dans le premier cas, tandis que dans le second cas c'est l'autre sens qui prédomine. On encore, en se fondant sur ce qui a été expliqué page 294, on peut dire que les chlorures acides subissent dans l'eau une *hydrolyse* presque intégrale.

Les réactions que nous venons d'expliquer sont celles qui se passent entre les chlorures en question et de faibles quantités d'eau.

Il nous faut étudier aussi ce qui se produit quand on dissout ces substances dans de l'eau en grande quantité. Dans ces conditions, il peut se former des ions et, d'une façon générale, *les réactions qui se produisent sont celles qui donnent naissance à des ions particulièrement stables*. L'ion chlore est précisément un des ions les plus stables.

L'acide chlorosulfurique, dans une grande quantité d'eau, se décompose suivant l'équation



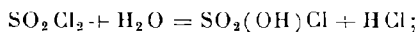
en d'autres termes, il se forme les ions de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Comme ces deux acides se dissocient fortement (c'est-à-dire forment des ions stables), la transformation est pratiquement intégrale.

Ainsi, du fait que l'acide a la propriété de former des ions stables, il résulte que le chlorure acide qui lui correspond est très décomposable par l'eau.

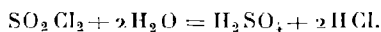
On conçoit, d'après ce qui précède, qu'il peut exister des hydrates intermédiaires entre les acides et les bases, et tels que les deux transformations de sens inverse se contrebalancent pour ainsi dire. Dans certaines conditions ces hydrates se comporteront comme des acides; dans d'autres conditions ils se comporteront comme des bases. Nous aurons l'occasion de signaler des substances de ce genre.

Le second chlorure de l'acide sulfurique SO_2Cl_2 , qu'on appelle chlorure de *sulfuryle*, s'obtient par combinaison directe du chlore avec l'anhydride sulfureux. Cette réaction n'est pas très rapide; mais on peut l'accélérer beaucoup à l'aide du camphre, composé organique qui exerce dans ce cas une action catalytique. On obtient ainsi un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 1,67 et le point d'ébullition 69° . Le chlorure de sulfuryle bout donc à une température beaucoup moins élevée que l'acide chlorosulfurique. C'est là un exemple particulier d'une loi générale : le point d'ébullition des composés du chlore est toujours notablement plus bas que celui des composés de l'hydroxyle. Ainsi l'acide chlorosulfurique bout à une température beaucoup moins élevée (152°) que l'acide sulfurique (340°).

Le chlorure de sulfuryle fume peu à l'air parce qu'il réagit avec l'eau beaucoup plus lentement que l'acide chlorosulfurique. S'il y a peu d'eau, la réaction est la suivante :



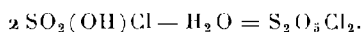
si l'eau est en grande quantité, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique



La décomposition du chlorure de sulfuryle dans l'eau en grande quantité est beaucoup plus lente que celle de l'acide chlorosulfurique. Aussi pourrait-on croire que le chlorure se transforme directement en acide sulfurique et en eau, sans passer par le degré intermédiaire de l'acide chlorosulfurique : car l'acide sulfurique se décompose si rapidement qu'à aucun moment du phénomène on n'en peut déceler une quantité appréciable.

Des faits analogues se présentent souvent en chimie. On trouvera fréquemment des transformations où des degrés intermédiaires réels paraîtront avoir été sautés ; il faudra alors se souvenir que la présence de ces stades intermédiaires peut être dérobée à l'observation par l'inégalité des vitesses de réaction, comme dans le cas actuel.

Outre les deux chlorures de l'acide sulfurique, on connaît un chlorure de l'acide pyrosulfurique, le chlorure de pyrosulfuryle $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. On l'obtient en déshydratant l'acide chlorosulfurique au moyen de l'anhydride phosphorique



Ce composé est semblable à l'acide chlorosulfurique, sauf qu'il est plus visqueux et plus épais ; sa densité est de 1,82. Il bout à 142°, et sa vapeur se décompose, sous l'action de la chaleur, en chlore, anhydride sulfureux et anhydride sulfurique.

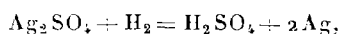
Le chlorure de pyrosulfuryle réagit avec l'eau comme les autres chlorures de l'acide sulfurique ; la réaction semble moins énergique que dans le cas de l'acide chlorosulfurique, parce qu'elle est plus lente à se produire.

H. POIDS DE COMBINAISON DU SOUFRE.

Pour déterminer le poids de combinaison du soufre, nombre important, on a pu se servir de procédés très variés, car le soufre forme un grand nombre de composés stables et qu'on peut analyser avec précision. C'est Stas qui a obtenu le nombre le plus précis : il a déterminé le rapport suivant lequel s'unissent le soufre et l'argent pour former le sulfure d'argent, et mesuré, d'autre part, la quantité d'argent qu'on peut retirer d'une petite quantité de sulfate d'argent pesée à l'avance. Il avait ainsi les données nécessaires pour déter-

miner le nombre cherché d'une façon indépendante des recherches antérieures.

Ainsi, en chauffant $59^{\text{g}},4225$ d'argent dans la vapeur de soufre, il obtenait $68^{\text{g}},2482$ de sulfure d'argent; ces deux poids sont dans le rapport de 1 à 1,1485. D'autre part, $81^{\text{g}},023$ de sulfate d'argent, chauffés dans un courant d'hydrogène et se décomposant suivant l'équation



donnaient $56^{\text{g}},071$ d'argent. Comme le rapport entre les quantités d'argent et de soufre est le même dans le sulfure Ag_2S que dans le sulfate Ag_2SO_4 , pour les $56^{\text{g}},071$ d'argent trouvés dans le sulfate, il doit y avoir $64^{\text{g}},3985$ de $\text{Ag}_2 + \text{S}$, autrement dit, $8^{\text{g}},3275$ de soufre, et la quantité d'oxygène est égale au reste

$$81,023 - 64,3985 = 16,6245.$$

Comme le sulfate d'argent contient quatre poids de combinaison d'oxygène pour un de soufre, on a la proportion

$$\frac{4 \times 16}{x} = \frac{16,6245}{8,3275},$$

d'où

$$x = 32,06.$$

Toutes les mesures de ce genre ont donné pour le poids de combinaison du soufre la même valeur moyenne $\text{S} = 32,06$.



CHAPITRE XIII.

SÉLÉNIUM ET TELLURE.

Généralités. — Comme le chlore, le brome et l'iode, les éléments du groupe du soufre forment un ensemble de substances analogues, dont les propriétés se graduent comme leurs poids de combinaison. L'analogie des rapports de poids résulte de la comparaison suivante :

Chlore.....	35,45	Soufre.....	32,06
Brome.....	79,96	Sélénium.....	79,02
Iode.....	126,85	Tellure.....	127,06

On voit que le poids de combinaison de chaque élément est très voisin du poids de combinaison de l'élément correspondant de l'autre groupe. Mais, tandis que le poids du soufre est un peu inférieur à celui du chlore, et le poids du sélénium un peu inférieur à celui du brome, pour l'iode et le tellure c'est l'inverse qui a lieu.

Une autre analogie entre les deux groupes consiste en ce que le soufre et le chlore sont tous deux extrêmement répandus dans la nature, tandis que les éléments des deux autres couples sont relativement rares. L'étude du sélénium et du tellure nous suggérera encore d'autres analogies.

Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzélius, dans les résidus d'une fabrique d'acide sulfurique à Gripsholm (Suède). Comme le soufre, il peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Précipité de sa solution aqueuse, il apparaît sous l'aspect d'une substance rouge, amorphe. Cette substance, à l'état de grande dilution, est colloïde, c'est-à-dire qu'elle semble dissoute et qu'elle peut traverser un filtre.

Le sélénium provenant d'une solution concentrée forme un précipité d'un rouge vif. A la température de l'eau bouillante il se trans-

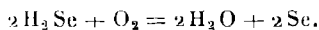
forme en une masse dense, d'un rouge noirâtre. A 217° , le sélénium fond en donnant un liquide noir, visqueux, qui, par refroidissement brusque, se condense en une masse amorphe, à cassure écailleuse, et de couleur rouge noirâtre. Ce sélénium amorphe, maintenu pendant un temps assez long entre 100° et 150° , devient cristallin, et prend une couleur grise et un certain éclat métallique. Il bout à 650° .

Le sélénium amorphe ne conduit pas l'électricité d'une façon appréciable; le sélénium cristallisé, au contraire, conduit le courant électrique.

On constate à ce propos le fait singulier que la conductibilité électrique du sélénium cristallisé dépend de l'*éclaircement* auquel il est soumis. Sa conductibilité est d'autant plus grande que la lumière qu'il reçoit est plus intense. Elle change avec une extrême rapidité quand on fait varier l'intensité lumineuse. La raison de cette propriété singulière n'a pas encore été élucidée. Il semble que les traces des substances étrangères mélangées au sélénium, et en particulier des combinaisons du sélénium avec les métaux lourds, jouent un grand rôle dans sa production. Dans l'industrie on a souvent tiré parti de ces variations rapides pour transmettre électriquement des signaux.

Par ses composés le sélénium est très analogue au soufre : non seulement l'hydrogène sélénié, l'acide sélénieux et l'acide séléinique ont une composition analogue à celle des combinaisons correspondantes du soufre; mais, de plus, ils leur sont analogues par certaines réactions. La description de ces divers composés fera apparaître les analogies et les différences. Le symbole du sélénium est Se, et son poids de combinaison 79,2.

Hydrogène sélénié H_2Se . — L'hydrogène sélénié est un gaz incolore, d'une odeur très désagréable, qui rappelle celle du raifort pourri. Il est très toxique et l'on doit le manier avec beaucoup de précaution. Il se dissout dans l'eau aisément et en grandes quantités. La solution a une réaction faiblement acide; en présence de l'air, il s'y produit rapidement un dépôt de sélénium rouge, car l'hydrogène de H_2Se forme de l'eau par combinaison avec l'oxygène de l'air, suivant l'équation



De même que l'hydrogène sulfuré est l'hydracide du soufre, l'hydrogène sélénié est l'hydracide du sélénium (acide sélénydrique). Les sels de l'acide sélénydrique s'appellent *séléniures*. L'acide sélénydrique contient deux poids de combinaison d'hydrogène; par

suite il est dibasique, et ses sels contiennent soit deux poids de combinaison d'un métal monovalent, soit un poids de combinaison d'un métal divalent, etc. On peut obtenir l'acide sélénhydrique en faisant agir des acides forts sur des séléniures. Ordinairement on le prépare en chauffant d'abord du sélénium avec de la limaille de fer, ce qui donne du séléniure de fer FeSe , et en traitant ce composé par l'acide chlorhydrique. La réaction est tout à fait analogue à la préparation de l'acide sulfhydrique : il se forme du chlorure de fer et de l'acide sélénhydrique suivant l'équation



Avec les solutions des différents métaux lourds le sélénium donne des précipités rouges ou de couleur sombre, formés des séléniures de ces métaux. Au contraire, les composés que forme le sélénium avec le sodium et les métaux analogues sont solubles dans l'eau. En présence de l'air ces composés se décomposent comme l'acide sélénhydrique, de sorte que dans leurs solutions il se forme au bout d'un certain temps un précipité rouge de sélénium libre. On se sert de cette réaction pour préparer ou purifier le sélénium : on fait fondre le sélénium brut avec de l'hydrate de soude (ou du carbonate de soude, qui a la même action), on dissout le produit de la fusion, et l'on expose à l'air, dans des récipients plats, la solution filtrée.

L'action toxique de l'hydrogène sélénié, que nous avons signalée, résulte principalement de la facilité avec laquelle l'oxygène le décompose. Le sélénium mis en liberté se dépose dans les tissus à l'état de fine division, et y produit des phénomènes d'irritation tant chimique que mécanique.

Isomorphisme. — Le sélénium qu'on met en liberté en faisant agir l'oxygène de l'air sur des séléniures solides est à l'état cristallin. En l'étudiant de près on constate qu'il présente les mêmes formes cristallines que le soufre prismatique qui se sépare d'une masse de soufre fondue. De plus, certains dépôts naturels de soufre contiennent du sélénium dans ce même état, uniformément mélangé ou combiné au soufre, et lui communiquant une teinte sombre et rougeâtre. Enfin un grand nombre de composés analogues de ces deux éléments présentent les mêmes formes cristallines et sont aptes à former, par mélange homogène, des « cristaux mixtes », c'est-à-dire des cristaux dont la composition n'est pas déterminée par des lois stœchiométriques, et qui, comme les solutions, peuvent contenir leurs éléments mélangés suivant tous les rapports compris entre certaines limites.

Ces phénomènes sont contraires à ce qui se passe ordinairement, car en général des matières différentes cristallisent séparément, et il se forme, à côté de cristaux purs d'une espèce, des cristaux purs de l'autre espèce. Ce que nous constatons dans le cas présent relève de ce que l'on appelle l'*isomorphisme* (identité de forme). On dit que deux substances sont isomorphes quand elles ont la même forme cristalline et qu'elles sont aptes à former des cristaux mixtes. En ce sens le soufre et le sélénium sont isomorphes en ce qui concerne leur forme prismatique, car non seulement ils cristallisent séparément sous des formes identiques; mais, quand ils se solidifient ensemble, ils forment des cristaux mixtes, dont la composition variable dépend principalement du rapport entre les quantités des deux éléments contenues dans la solution mère.

Quand de deux substances isomorphes l'une a la propriété de cristalliser sous des formes diverses, il arrive souvent que l'autre présente la même propriété et que les diverses formes de l'une soient respectivement identiques à celles de l'autre. On pourrait donc s'attendre à ce qu'il existât une forme rhombique du sélénium, correspondant à la forme rhombique du soufre, puisque, dans un grand nombre de cas, on constate une correspondance analogue. En fait, on ne connaît pas de sélénium sous la forme rhombique, mais il existe dans la nature des cristaux de soufre rhombique qui contiennent plus ou moins de sélénium. Le sélénium est donc apte à former des cristaux mixtes avec le soufre rhombique, d'où l'on peut conclure avec vraisemblance qu'il existe une forme rhombique du sélénium, trop peu stable peut-être dans les conditions où l'on a cherché à la produire pour qu'on ait pu l'observer.

Les éléments isomorphes à l'état libre ont de plus la propriété que les composés analogues qu'ils forment avec d'autres éléments sont ordinairement isomorphes. Ainsi, presque tous les sels de l'acide sulfurique ont la même forme cristalline que les sels correspondants de l'acide sélénique, en entendant par sels correspondants ceux qui contiennent les mêmes métaux et répondent à des formules semblables. Ce parallélisme se rencontre fréquemment, parfois même dans des cas où l'on ne constate pas d'isomorphisme entre les éléments. De ces faits dérive une notion plus générale de l'isomorphisme : on appelle *isomorphes au sens large* des éléments qui ne sont pas isomorphes entre eux, mais dont les composés de formules semblables sont isomorphes. Nous trouverons dans la suite beaucoup d'exemples de cette espèce d'isomorphisme.

Comme l'isomorphisme va de pair avec l'analogie de composition,

on peut dans certains cas douteux s'appuyer sur l'isomorphisme pour déterminer la formule des composés d'éléments nouveaux, en d'autres termes, pour choisir le poids de combinaison le plus commode entre différents multiples d'un certain nombre (p. 169). Les relations d'isomorphisme ont rendu, surtout autrefois, de grands services à cet égard.

Avant de tirer des conclusions de l'isomorphisme, il est nécessaire de vérifier qu'il existe bien réellement. L'identité de système cristallin et le fait qu'on peut représenter les formes des deux corps avec des constantes cristallographiques différant de quantités moindres que l'erreur de mesure possible, ne suffisent pas à démontrer l'isomorphisme, car ils peuvent résulter d'une concordance accidentelle. L'isomorphisme véritable est mieux établi si l'on démontre que les deux substances de forme identique sont aptes à former des cristaux mixtes.

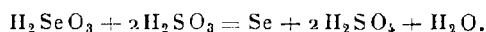
Acide sélénieux. — Quand on chauffe du sélénium à l'air ou dans l'oxygène pur, il prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu pâle en donnant de l'anhydride sélénieux SeO_2 . A la température ordinaire ce composé n'est pas un gaz comme l'anhydride sulfureux, mais une substance solide, cristalline. Quand on le chauffe, il se volatilise sans fondre, se transformant en une vapeur qui a la couleur du chlore.

On obtient encore de l'anhydride sélénieux en traitant le sélénium par un oxydant quelconque. On le prépare ordinairement en chauffant du sélénium avec de l'acide azotique, en évaporant jusqu'à dessiccation et en sublimant le résidu solide.

L'anhydride sélénieux se dissout dans l'eau. Sa dissolution est un liquide de réaction acide, elle contient de l'acide sélénieux H_2SeO_3 , dont les sels sont appelés *sélénites*. On obtient par évaporation cet acide à l'état de cristaux transparents ; quand on les chauffe ils perdent leur eau et se transforment en anhydride sélénieux.

L'acide sélénieux n'est pas réducteur comme l'acide sulfureux : au contraire, il abandonne assez facilement son oxygène et met en liberté du sélénium. Ainsi les poussières organiques qui sont en suspension dans l'air suffisent à réduire l'acide sélénieux, et c'est pourquoi les récipients où on le conserve sont généralement recouverts à leur orifice d'une croûte rougeâtre de sélénium ; la substance elle-même prend au bout d'un certain temps une teinte rougeâtre.

L'acide sulfureux réduit l'acide sélénieux à l'état de sélénium ; la transformation se produit facilement suivant l'équation

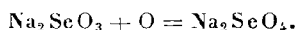


O.

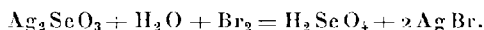
24

Le sélénium passe d'abord à l'état colloïde en formant un liquide rouge et transparent. Il peut rester longtemps dans cet état; sous l'action de la chaleur il se dépose vivement en précipité rouge brun. Cette réaction peut servir à caractériser l'acide sélénieux et ses sels.

Acide séléinique. — L'acide séléinique est le degré d'oxydation le plus élevé du sélénium. Il faut employer des oxydants puissants pour transformer l'acide sélénieux en acide séléinique. On obtient le sel de sodium de l'acide séléinique en faisant fondre du sélénite de sodium avec de l'azotate de sodium. L'azotate perd un poids de combinaison d'oxygène, qui sert à oxyder le sélénite, suivant l'équation



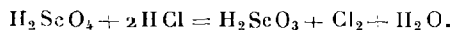
La façon la plus simple de préparer l'acide séléinique libre consiste à traiter par le brome le sel d'argent de l'acide sélénieux. Il se forme du bromure d'argent et de l'acide séléinique suivant l'équation



Pour réaliser cette expérience on verse de l'eau sur le sel d'argent et l'on ajoute du brome en agitant constamment jusqu'à ce que sa couleur persiste après agitation.

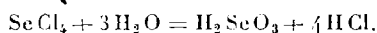
On peut concentrer, par évaporation, la solution aqueuse d'acide séléinique. On obtient finalement un liquide épais, de densité égale à 2,6 et de même aspect général que l'acide sulfurique concentré. L'acide pur se solidifie en cristaux qui fondent à 58°; la présence de très faibles quantités d'eau suffit à abaisser considérablement le point de fusion. On connaît aussi un hydrate cristallisable $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, qui fond à 25°.

L'acide séléinique diffère de l'acide sulfurique par son action fortement oxydante. Il dissout facilement les métaux précieux. En agissant sur l'acide chlorhydrique il produit un dégagement de chlore et se transforme en acide sélénieux :



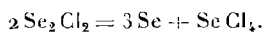
Les sels de l'acide séléinique sont isomorphes (p. 368) avec ceux de l'acide sulfurique et leur sont analogues au point de vue de la solubilité. En particulier, les deux sels de baryum sont aussi peu solubles l'un que l'autre; aussi est-on exposé à les confondre. Pour reconnaître la présence de l'acide séléinique mélangé à l'acide sulfurique, on traite le mélange par un réducteur; l'acide séléinique est réduit à l'état d'acide sélénieux ou de sélénium; l'acide sulfurique n'est pas modifié et l'on peut en reconnaître les propriétés caractéristiques.

Composés du sélénium et du chlore. — Parmi les autres composés du sélénium, il faut citer encore le tétrachlorure de sélénium. C'est une substance blanche, cristalline, qui a pour formule SeCl_4 , et qu'on obtient facilement en chauffant du sélénium dans un courant de chlore. L'action de la chaleur le transforme directement en vapeur sans le faire fondre. En réagissant avec l'eau il forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux, suivant l'équation



Par comparaison avec le tétrachlorure de soufre, substance très facilement décomposable (p. 359), le tétrachlorure de sélénium doit être considéré comme une substance très stable. Cette stabilité croissante des composés chlorés quand on passe du soufre au sélénium s'oppose d'une façon frappante à l'instabilité croissante des composés oxygénés et hydrogénés.

Outre le tétrachlorure, il existe un chlorure de sélénium qui a pour formule Se_2Cl_2 et qui correspond au sous-chlorure de soufre. C'est un liquide sombre, rouge brun. L'action de la chaleur le transforme en vapeur de tétrachlorure, et il reste un dépôt de sélénium



Les relations de stabilité ne sont donc pas de même sens que dans le cas du soufre, puisque c'est le tétrachlorure de soufre qui se décompose en chlore et en bichlorure.

Tellure. — Tandis que l'iode est très analogue au brome sinon par son aspect extérieur, du moins par les caractères de ses composés, le tellure présente, par rapport au sélénium, des différences bien plus prononcées, à tel point qu'on a souvent mis en doute qu'il faille considérer ces deux éléments comme appartenant à la même famille.

Le tellure est une matière d'un gris blanc, d'éclat métallique. Sa densité est 6,4, et il est conducteur de l'électricité comme un métal. Il fond vers 450° et bout vers 1400° . Sa densité de vapeur est un peu supérieure à celle qui répondrait à la formule Te_2 .

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le poids de combinaison du tellure ($\text{Te} = 127,6$) est supérieur à celui de l'iode, tandis que les poids de combinaison des autres éléments du même groupe sont inférieurs à ceux des halogènes correspondants. On a fait beaucoup de recherches à ce sujet, dans la pensée que cette divergence tenait à des erreurs de mesure; mais ces recherches ont confirmé les nombres antérieurement trouvés.

Le tellure ne se présente pas toujours sous la forme métallique, mais aussi à l'état de matière noire et en apparence amorphe. C'est dans cet état qu'on l'obtient en le précipitant de ses solutions. Sa densité sous cette forme est beaucoup moins élevée.

Le tellure se combine avec les métaux en formant des tellures, dont la formule est analogue à celle des sulfures et qui ont généralement l'aspect métallique. Les tellures alcalins sont solubles dans l'eau, ils forment les Te'' et $\text{H'Te}'$; sous l'action de l'oxygène de l'air ils perdent leur tellure, qui se précipite.

En faisant agir des acides forts sur les tellures on obtient de l'hydrogène telluré H_2Te . C'est un gaz de mauvaise odeur et de propriétés toxiques. Ses réactions sont analogues à celles des composés hydrogénés du soufre et du sélénium. Comme eux il se décompose facilement en solution aqueuse sous l'action de l'oxygène de l'air.

Le tellure chauffé dans l'air brûle en se transformant en bioxyde, substance de couleur blanche, qui se volatilise à la température du rouge sombre. On obtient l'acide tellureux H_2TeO_3 en oxydant le tellure par l'acide azotique. L'acide tellureux se présente à l'état de masse blanche, peu soluble dans l'eau. Il n'a les propriétés des acides qu'à un degré très faible. En présence des acides forts il se comporte comme une base : il perd de l'hydroxyle et forme des sels. Ces sels dérivent d'une base tétravalente $\text{Te}(\text{OH})_4 = \text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; ils sont très peu stables en présence de l'eau. D'une manière générale, quand une substance peut réagir soit comme base, soit comme acide, les composés qu'elle forme d'une manière ou de l'autre sont peu stables.

Au moyen d'oxydants puissants on peut transformer l'acide tellureux en acide tellurique H_2TeO_4 . Cet acide n'a plus aucune analogie avec l'acide sulfurique ou l'acide sélénique. Il est cristallisé, peu soluble dans l'eau, et faiblement acide.

Les cristaux qu'on obtient au moyen de sa solution aqueuse répondent à la formule $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, autrement dit, $\text{Te}(\text{OH})_6$. L'action de la chaleur les transforme d'abord en acide tellurique H_2TeO_4 , puis en anhydride tellurique TeO_3 . Cet anhydride tellurique est jaune et ne donne pas de réaction avec l'eau.

Comme l'acide tellureux, l'acide tellurique a des propriétés basiques.

Ainsi, tandis que les composés oxygénés du tellure sont encore très analogues à ceux du soufre et du sélénium par leur composition, ils en diffèrent beaucoup par leurs réactions chimiques. D'une manière générale, d'ailleurs, les éléments dont le poids de combinaison est

élevé forment des composés soit plus faiblement acides, soit plus fortement basiques que ceux des éléments analogues dont le poids de combinaison est plus faible ; mais il est rare que la transition soit aussi brusque que dans le cas présent.

Signalons encore que le tellure forme avec le chlore et le brome les composés TeCl_2 et TeCl_4 , TeBr_2 et TeBr_4 . Ce sont des substances cristallines qui, à haute température, se volatilisent sans se décomposer. Elles ressemblent, par leurs propriétés, aux composés halogénés des métaux, par exemple à ceux du mercure.



CHAPITRE XIV.

AZOTE.

Généralités. — Comme nous l'avons montré page 45, l'air contient, outre l'oxygène, une autre substance qui constitue la plus grande partie de son volume et de son poids. Comme le résidu qu'on obtient en retirant à l'air son oxygène n'entretient ni les combustions ni la vie, on lui a donné le nom d'*azote*. Le symbole de l'azote est la lettre N, initiale du mot latin « nitrogenium », qui lui aussi désigne l'azote, parce que l'azote est un élément essentiel du nitre ou salpêtre. Le poids de combinaison de l'azote est $N = 14,04$.

Les propriétés de l'azote sont essentiellement celles de l'air, moins celles qui dérivent de la présence de l'oxygène. Il est incolore, inodore, peu soluble dans l'eau. Son poids molaire est 28; sa formule à l'état de gaz est donc N^2 . Il diffère de l'oxygène principalement en ce qu'il est très peu apte à réagir chimiquement avec d'autres matières. Il y a très peu de substances qui se combinent directement avec l'azote. Par contre, si l'azote entre en combinaison, les composés qu'il forme présentent beaucoup de variété et sont très aisément transformables. Aussi les composés de l'azote constituent-ils un groupe considérable et important.

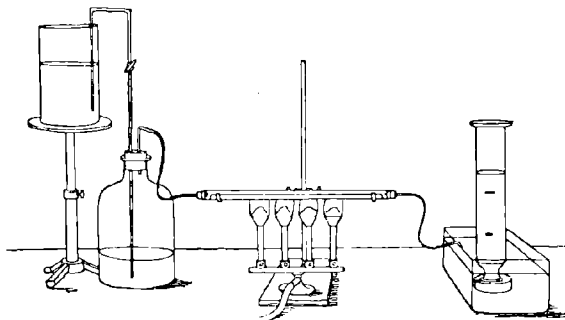
Les combinaisons de l'azote existent dans la nature inorganique, et aussi et surtout dans la nature organique. Il faut nommer tout d'abord les deux groupes importants de l'acide azotique et de l'ammoniaque, que nous allons bientôt étudier en détail. Dans le monde organique l'azote a une importance toute particulière, car les matières auxquelles se rattachent directement les phénomènes vitaux, et qui paraissent indispensables à leur production, les *albuminoïdes*, contiennent toujours de l'azote.

Préparation et propriétés. — Pour obtenir de l'azote, il suffit de débarrasser l'air ordinaire de l'oxygène qu'il contient. Le moyen le

plus commode est d'employer des métaux qui se combinent à l'oxygène en formant des oxydes solides, non volatils. Il faut éviter de choisir des métaux qui décomposent l'eau, car l'action de ces métaux sur les traces de vapeur d'eau présentes donnerait du gaz hydrogène qui rendrait l'azote impur et serait difficile à en séparer. Le choix du métal se trouve ainsi assez limité. C'est le *cuivre* qui réunit le mieux les diverses conditions nécessaires.

On remplit un tube de tournure de cuivre ou de cuivre en fil fin, on le porte à la température du rouge sombre, et l'on y fait passer un courant d'air. L'air abandonne tout son oxygène au cuivre, et il se dégage de l'azote, qu'on peut recueillir sur la cuve à eau (*fig. 89*). On obtient ainsi un gaz incolore, caractérisé par le fait, facile à mettre en

Fig. 89.



évidence, que les matières combustibles, et non seulement le bois, mais même le soufre et le phosphore, s'y éteignent.

La densité de l'azote ainsi préparé est un peu plus grande que celle de l'azote qu'on retire de ses composés au moyen de réactions chimiques. Cette différence, qui au premier abord paraissait mystérieuse, s'est expliquée par la découverte d'un gaz plus lourd que l'azote, contenu dans l'air en faibles quantités, qui, de même que l'azote, ne se combine pas avec le cuivre, et reste par suite mélangé avec l'azote. Ce gaz a été séparé de l'azote de l'air et préparé à l'état de pureté en 1894 par Rayleigh et Ramsay ; il présente les caractères d'un élément. On lui a donné le nom d'*argon*.

Le rapport entre la densité de l'azote pur et celle de l'oxygène est, à très peu près, $\frac{7}{8}$. L'azote est donc la partie la plus légère de l'air ; il est par conséquent plus léger que l'air lui-même.

Sous la pression atmosphérique, l'azote porté à -194° se condense en un liquide incolore, qui, à -214° , se transforme en une matière solide, analogue d'aspect à la glace.

A toute température supérieure à -146° , il est impossible de faire passer, sous aucune pression, de l'azote gazeux à l'état liquide. -146° est la *température critique* de l'azote. La pression sous laquelle l'azote se liquéfie à une température très peu inférieure à -146° (*pression critique*) est 35^{atm} .

Il n'y a pas de réaction chimique qui permette de distinguer aisément l'azote gazeux des autres gaz. Aussi se contente-t-on, en général, d'admettre qu'un gaz est de l'azote quand il n'est pas combustible, n'entretient pas la combustion, et ne se combine pas avec les métaux, le phosphore et les autres réactifs usuels des gaz. Comme nous l'avons dit, l'azote libre a peu de tendances à prendre part aux réactions chimiques; aussi n'est-il pas en général très important qu'il y ait ou n'y ait pas d'azote dans un milieu donné : sur les gaz auxquels il se trouve mélangé, l'azote n'agit qu'à la manière d'un diluant, indifférent au point de vue chimique.

Si l'on a de l'azote sous faible pression dans un tube à décharges électriques (p. 114), on obtient en le rendant lumineux un spectre à lignes très nombreuses caractérisé en particulier par la présence de bandes dégradées toutes d'un même côté. Ces bandes sont formées d'une infinité de lignes fines, d'un côté serrées les unes contre les autres en une plage ininterrompue, et s'écartant de l'autre côté régulièrement et progressivement les unes des autres. Ce phénomène permet de reconnaître assez facilement la présence de l'azote dans les gaz.

L'air. — L'air qui nous environne est un simple mélange, mais il intervient dans un si grand nombre de phénomènes que nous devons lui consacrer une étude.

Un volume d'air est composé, en chiffres ronds, de 0,21 d'oxygène pour 0,79 d'azote. En multipliant ces volumes par les densités des gaz composants, et en divisant par la somme des deux nombres, on trouve pour la composition en poids les nombres 0,23 et 0,77. Les nombres observés ne sont pas tout à fait constants, car il se produit continuellement dans l'air des phénomènes qui tendent à faire varier le rapport des deux gaz. Cependant des recherches précises ont montré qu'en fait les variations ont lieu entre des limites très rapprochées et que les volumes oscillent aux environs des valeurs moyennes suivantes : 0,210 pour l'oxygène; 0,781 pour l'azote; 0,009 pour l'argon.

Les influences qui tendent à faire varier la composition de l'air consistent d'une part dans les oxydations de toute espèce, combustions vives et combustions lentes, qui lui enlèvent de son oxygène. D'autre

part, les plantes vertes ont la propriété de céder de l'oxygène au milieu ambiant, et la composition de l'air à peu près constante que l'on observe résulte de ce que ces deux actions de sens contraires se contrebalancent exactement.

Étant donné que les phénomènes d'oxydation se concentrent dans les grandes villes, où d'autre part le dégagement d'oxygène est très faible, et que d'ailleurs c'est seulement en été et pendant le jour que les plantes vertes produisent de l'oxygène, on devrait s'attendre à des différences de composition beaucoup plus considérables que celles qu'on observe en réalité. L'uniformité de composition tient aux déplacements considérables qu'éprouve continuellement l'air par le vent. En raison de ces mouvements, les causes de variation n'agissent pas toujours sur une seule et même masse d'air bien délimitée; leur action se répartit sur des masses d'air très considérables et souvent renouvelées qui passent en un lieu sous forme de courants. Ces mouvements ont de plus pour effet de bien mélanger les diverses masses d'air, et le résultat final est de donner à l'air une composition relativement très constante.

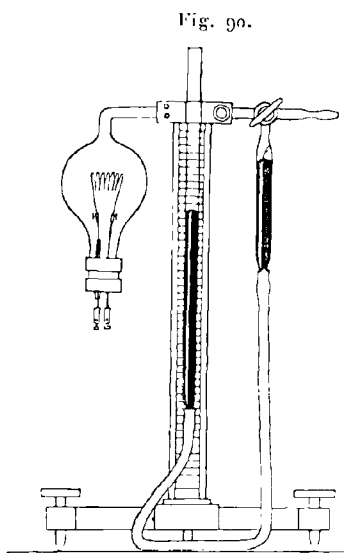
Comme le rapport des volumes des gaz qui composent l'air a une valeur voisine du nombre simple $\frac{4}{5}$, on a parfois supposé que l'air pourrait être une combinaison chimique de ses deux éléments constitutifs. Cette conception est inexacte, car les propriétés de l'air sont exactement celles qu'on peut déduire des propriétés des éléments dont il est le mélange, et du rapport suivant lequel se mélangent ces éléments. Une combinaison chimique, au contraire, a des propriétés essentiellement différentes des propriétés intermédiaires entre celles de ses éléments.

C'est parce que l'air est un mélange qu'il change de composition en se dissolvant dans l'eau, où l'oxygène se dissout plus que l'azote. L'eau saturée d'air contient 0,35 d'oxygène pour 0,65 d'azote. On peut aussi séparer les deux parties constitutives de l'air par diffusion, mais l'expérience ne réussit pas très bien, parce que l'oxygène et l'azote ont des densités assez voisines.

Outre les deux gaz dont nous avons parlé, l'air contient encore d'une façon normale de la vapeur d'eau, de l'argon et de l'anhydride carbonique. Nous avons parlé précédemment de la vapeur d'eau (p. 146); l'argon et l'anhydride carbonique seront étudiés dans la suite.

Pour faire l'analyse de l'air on peut procéder de plusieurs façons. On peut transformer en méthode de mesure l'expérience de la page 375, comme l'indique la figure 89. On obtient les résultats les plus exacts

en introduisant l'air dans un récipient limité par du mercure, en mesurant la pression, la température et le volume, puis en faisant disparaître l'oxygène au moyen d'une spirale de fil de cuivre que l'on

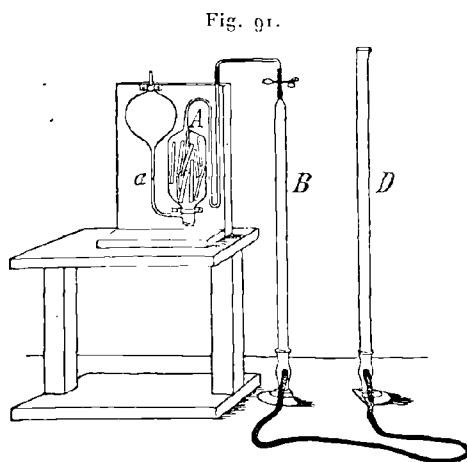


porte à incandescence à l'aide d'un courant électrique. Après refroidissement on mesure à nouveau les trois grandeurs et l'on en déduit les rapports des volumes. La figure 90 représente un appareil destiné à cette expérience.

Au lieu du cuivre porté au rouge on peut employer le phosphore, qui présente l'avantage de fixer à la température ordinaire la totalité de l'oxygène contenu dans l'air. On place de petits bâtons de phosphore dans un récipient de verre A (fig. 91), qu'on a de plus entièrement rempli d'eau jusqu'en *a*. On mesure l'air qu'on veut étudier dans le récipient gra-

dué B, qu'on appelle *burette à gaz*, et l'on relie ensuite par un étroit tuyau cette burette B au récipient A où doit se faire l'absorption. En soulevant le tube D, on amène l'air au contact du phosphore et, quand la fixation de l'oxygène a pris fin, en remettant en place le tube D on ramène l'azote dans la burette, où on le mesure, après avoir rétabli la pression atmosphérique en ramenant l'eau au même niveau dans les deux tubes B et D.

Un troisième procédé, imaginé il y a plus de cent ans par Volta, l'inventeur de la pile électrique, est fondé sur la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. On introduit de l'air sur du mercure dans un tube gradué à l'extrémité supérieure duquel se trouvent soudés deux fils de



platine; on mesure le volume, la température et la pression, puis on ajoute de l'hydrogène. En mesurant de nouveau, on détermine le volume total des gaz. Si après cela on fait passer une étincelle électrique dans le mélange, l'oxygène se combine avec l'hydrogène, et disparaît en totalité si l'on a ajouté une quantité d'hydrogène suffisante. On mesure le gaz restant; on sait que le volume de gaz disparu se composait de deux tiers d'hydrogène pour un tiers d'oxygène; on obtient donc le volume de l'oxygène contenu dans l'air étudié en divisant par 3 la diminution de volume produite par le passage de l'étincelle électrique.

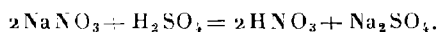
On attachait autrefois une grande importance à la détermination de la quantité d'oxygène contenue dans l'air, parce qu'on croyait à une relation entre l'état de santé de l'homme et des animaux et la proportion d'oxygène dans l'air. Mais les oscillations que présente la composition de l'air sont en fait très petites, et la quantité relative d'oxygène dépend bien davantage des variations, même relativement faibles, de la pression atmosphérique suivant les moments et les altitudes. Aussi s'est-on convaincu que ces petites oscillations n'ont pas d'influence notable, et par suite l'analyse de l'air a perdu beaucoup de l'intérêt qu'on lui accordait.

Composés oxygénés de l'azote. — Le nombre des composés que l'oxygène, souvent joint à l'hydrogène, peut former avec l'azote, est très considérable. Au lieu de les étudier méthodiquement suivant un ordre fondé sur leur composition, il nous sera plus commode de considérer d'abord le plus important et le plus répandu de ces composés, celui qui sert à préparer la plupart des autres. C'est l'*acide azotique* (acide nitrique), dont les sels s'appellent *azotates* (nitrates).

L'*acide azotique* a pour formule HNO_3 : il contient l'ion incolore monovalent NO_3 . Il est exceptionnel qu'on le trouve dans la nature à l'état libre, car c'est un acide fort, et par suite il donne immédiatement des sels. Aussi les sels de l'acide azotique sont-ils très nombreux et très répandus. Le nitrate de potassium, ou *salpêtre*, KNO_3 , est connu depuis l'antiquité; on le trouve dans les terrains où des matières azotées animales, en particulier des excréments, se trouvent soumises à l'action de l'oxygène atmosphérique. Il est facile de le préparer en épuisant avec de l'eau la terre qui le contient et en évaporant la solution ainsi obtenue. Le nitrate de sodium NaNO_3 est un minéral qui se trouve en grandes masses dans les régions sèches du Chili. On l'appelle *salpêtre du Chili*, et c'est le plus important des produits qui servent à préparer l'acide azotique et ses dérivés.

Enfin il faut signaler que sous l'action de certains phénomènes électriques l'azote, l'oxygène et l'eau peuvent se combiner dans l'air en formant de l'acide azotique. C'est pourquoi il n'est pas rare que l'on trouve dans l'eau de pluie des sels de l'acide azotique, en quantités d'ailleurs très faibles.

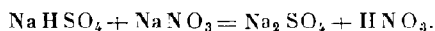
On obtient l'acide azotique à l'état de pureté en distillant des azotates avec de l'acide sulfurique. Il se forme le sulfate correspondant au métal de l'azotate, et l'acide azotique qui est assez volatil se sépare aisément, par distillation, de ce sel non volatil. Dans le cas de l'azotate de sodium, la réaction a lieu suivant l'équation



Ici encore la réaction comprend deux étapes : il se forme d'abord du sulfate acide de sodium (p. 345) :



et c'est seulement à une température plus élevée que se produit la réaction



Comme à cette température l'acide azotique est déjà instable et se décompose en d'autres matières, on a coutume de mettre en présence des quantités de sel et d'acide dans le rapport qui correspond à la première partie de la réaction ; on obtient ainsi de l'acide azotique et du sulfate acide de sodium. On a coutume aussi d'ajouter un peu d'eau à l'acide sulfurique, parce que l'acide azotique additionné d'eau se décompose beaucoup moins aisément que l'acide absolument pur sous l'action de la chaleur.

En raréfiant l'air dans le récipient, on abaisse la température de distillation (p. 188) et l'on évite ainsi la décomposition de l'acide. Actuellement on obtient dans l'industrie de grandes quantités d'acide azotique presque absolument pur par distillation sous pression réduite.

L'acide azotique pur est un liquide incolore, qui a pour densité 1,56 et qui bout à 86°. Il se conserve mal, car l'action de la lumière suffit à le décomposer en oxygène et en composés inférieurs, c'est-à-dire moins oxygénés. Ces composés se dissolvent dans ce qui reste d'acide azotique et lui donnent une couleur jaune. L'acide azotique additionné d'eau est beaucoup plus stable. La cause de cette différence de stabilité est la même que dans le cas de l'acide perchlorique (p. 259) ; l'acide azotique a beaucoup de tendance à former des ions, et par

suite les phénomènes chimiques dans lesquels il se forme de l'eau aux dépens de l'acide azotique ont lieu avec une facilité particulière. Et c'est ce qui se produit quand l'acide azotique se décompose à la lumière, car alors l'hydrogène de l'acide forme de l'eau.

Quand on ajoute à l'acide azotique de l'eau en quantités de plus en plus grandes, non seulement sa température d'ébullition rejoint celle de l'eau, mais même elle la dépasse notablement. C'est l'acide à 68 pour 100 qui a le point d'ébullition le plus élevé, 120° sous la pression atmosphérique. En ajoutant encore de l'eau on rabaisse la température d'ébullition, qui finit par redevenir égale à celle de l'eau.

Ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux que présente l'acide chlorhydrique (p. 216). Ici également, le mélange formé de 0,68 d'acide azotique pour 0,32 d'eau, qui répond approximativement à la formule $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ne doit pas être considéré comme une combinaison chimique, car sa composition varie avec la pression. L'acide correspondant à la température maximum est d'autant plus concentré qu'on procède à la distillation sous une pression plus considérable.

Propriétés chimiques de l'acide azotique. — Il faut distinguer les propriétés que l'acide azotique possède *en tant qu'acide* de celles qui se manifestent par ses autres réactions. Les premières, comme nous l'avons exposé plus haut (p. 287 et suiv.), dépendent essentiellement de la proportion d'ion hydrogène que contient l'acide; les autres au contraire dépendent de la composition de l'anion, de la stabilité de cet anion et de l'acide non dissocié.

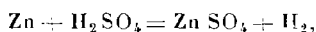
En ce qui concerne le premier point, l'acide azotique est un des acides les plus forts : il se range à cet égard immédiatement à côté de l'acide chlorhydrique. Aussi a-t-il la saveur acide même quand il est très dilué; il rougit le papier de tournesol. De même il attaque facilement les métaux et il les dissout. Dans ces réactions il arrive souvent que l'hydrogène ne soit pas mis en liberté; il forme de l'eau avec l'oxygène de l'acide, en même temps que se produisent les composés réduits correspondants.

Comme la dissociation augmente avec la dilution, c'est en solution diluée que l'acide azotique manifestera le mieux les propriétés générales des acides; au contraire les réactions propres de l'acide azotique apparaîtront surtout en solution concentrée.

De ce que la seule action de la lumière suffit à décomposer l'acide azotique pur, comme nous l'avons indiqué, on peut conclure que

cette matière est un composé du même genre que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, qui forment des composés plus stables qu'eux-mêmes en abandonnant de l'oxygène, et se comportent par conséquent en *oxydants* énergiques. Telle est bien, en effet, la propriété fondamentale de l'acide azotique, et c'est sur elle que reposent la plupart de ses applications.

C'est d'abord sur les métaux qu'on a reconnu l'action oxydante de l'acide azotique. Il y a un certain nombre de métaux comme le cuivre, le mercure et l'argent, qui ne sont pas dissous par les acides dilués ; au contraire, l'hydrogène agissant sur leurs sels les met en liberté. L'explication de ce fait nous est fournie par la grande diversité des conditions de concentration dans lesquelles s'établit l'équilibre chimique entre les métaux, l'hydrogène et les ions en présence. Comme toute matière réagit d'autant plus énergiquement, ou en d'autres termes tend d'autant plus à perdre sa forme actuelle, qu'elle est plus concentrée, on peut penser que tous les métaux peuvent être chassés de leurs sels par l'action de l'hydrogène, pourvu qu'on donne à cet hydrogène une concentration convenable. On pourrait ainsi renverser le sens d'une réaction telle que la suivante :



de manière à obtenir, avec du sulfate de zinc et de l'hydrogène, du zinc et de l'acide sulfurique.

Dans leur façon de réagir avec les acides, les métaux ne diffèrent que par le degré de concentration qu'il faudrait à l'hydrogène pour provoquer une semblable réaction. Dans le cas du zinc cette concentration devrait être très grande, puisque ce métal décompose très facilement les acides. Au contraire, dans le cas de l'argent, il ne faut qu'une concentration très faible, car l'hydrogène sous la pression ordinaire, et par conséquent à une concentration faible, suffit à chasser l'argent de ses sels et à le faire passer à l'état métallique. Ainsi on peut classer les métaux suivant un ordre déterminé, en commençant par le métal dont la mise en liberté exige la plus forte concentration de l'hydrogène, et en finissant par le métal qui se trouve en équilibre avec l'hydrogène le plus dilué. Pour subdiviser en deux la série ainsi formée, le moyen le plus naturel est de choisir le point pour lequel la concentration de l'hydrogène est celle qui correspond à la pression atmosphérique. Ce choix est certainement arbitraire, mais il répond bien à la très grande majorité des cas que l'on a à étudier.

A la première subdivision, celle des métaux qui mettent l'hydro-

gène en liberté, appartiennent d'abord tous les métaux légers et, de plus, parmi les métaux lourds, ceux du groupe du fer. Les métaux lourds des autres groupes appartiennent en général à la seconde catégorie; néanmoins l'étain fait exception, et le plomb est à la limite des deux subdivisions.

La plupart des métaux qui, dans les autres acides dilués, ne se dissolvent pas en mettant en liberté de l'hydrogène, se dissolvent néanmoins aisément dans l'acide azotique. Cela tient à ce que les traces non appréciables d'hydrogène qui se forment au début de l'action du métal sont immédiatement oxydées par l'acide azotique, qui les transforme en eau et débarrasse ainsi de l'hydrogène le champ de la réaction. Le rôle de l'acide azotique, en d'autres termes, consiste à maintenir extrêmement faible la concentration de l'hydrogène, ce qui permet à la dissolution du métal de se poursuivre.

Il y a quelques métaux, tels que l'or et le platine, qui ne se dissolvent pas même dans l'acide azotique. La cause en est que la faible concentration de l'hydrogène maintenue par l'action de l'acide azotique est elle-même trop grande pour qu'une réaction ayant pour effet de produire de l'hydrogène puisse avoir lieu. Pour dissoudre ces métaux il faut des oxydants plus énergiques, abaissant encore davantage la concentration de l'hydrogène (1).

Nous venons de voir que l'acide azotique dissout l'argent, mais laisse l'or intact. Cette propriété sert à séparer les éléments des mélanges ou alliages de ces deux métaux : quand on les traite par l'acide azotique, l'argent se dissout et l'or reste insoluble.

Les métaux qui, comme le zinc ou le magnésium, se dissolvent dans les acides dilués en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène, sont également dissous par l'acide azotique. Malgré la dissolution, le dégagement d'hydrogène est alors très réduit. Ce phénomène provient lui aussi de ce que l'hydrogène forme de l'eau en s'unissant à l'oxygène de l'acide azotique; mais dans ce cas la réduction va plus loin et aboutit à la formation non plus de matières gazeuses brunes, mais de composés hydrogénés de l'azote, qui possèdent des propriétés basiques. Ces composés restent dissous dans le liquide acide, qui contient aussi les sels correspondant à ces bases. Le produit ultime de la réaction est l'ammoniaque, dont il sera question dans la suite de ce chapitre.

(1) On obtient la dissolution même à l'aide d'oxydants moins énergiques, si le produit de leur action est particulièrement stable. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

Sels de l'acide azotique. — L'acide azotique est monobasique et forme une seule série de sels. Les métaux monovalents donnent des sels du type MNO_3 , les métaux divalents des sels du type $M(NO_3)_2$, et ces sels peuvent naître suivant tous les modes de formation connus, en particulier par action de l'acide azotique sur les bases ou oxydes métalliques.

Les nitrates ont la propriété d'être tous plus ou moins solubles dans l'eau : on ne connaît pas de réaction qui précipite l'ion NO_3^- . Par suite de leur grande richesse en oxygène, ces sels *déflagrent* quand on les jette sur des charbons portés au rouge : il se produit une combustion vive du carbone aux dépens de l'oxygène des nitrates, et avec émission d'une vive lumière. Quand on chauffe les nitrates leur oxygène est mis en liberté : quoiqu'ils soient beaucoup plus stables que l'acide azotique, ils présentent tous la propriété de se décomposer à haute température avec dégagement d'oxygène ; leurs métaux restent alors en général à l'état d'oxydes.

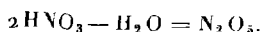
Les usages les plus importants des nitrates reposent sur cette facilité avec laquelle ils cèdent leur oxygène. Nous les signalerons plus tard en traitant des divers métaux correspondants.

L'action oxydante de l'acide azotique et des nitrates sert à caractériser ces matières. Si l'on chauffe avec du cuivre et de l'acide sulfurique un liquide contenant des nitrates, le cuivre est oxydé et les produits de la réduction de l'acide azotique se dégagent à l'état de vapeurs brunes qui sont faciles à reconnaître. Pour reconnaître la présence de petites quantités de NO_3^- , on colore avec un peu d'indigo le liquide acide à étudier, et l'on chauffe. L'indigo est une matière colorante visible même en très faibles quantités, à cause de sa couleur d'un bleu pur, et qui s'oxyde facilement en donnant des produits incolores ou jaunâtres. Si la solution d'indigo, une fois acidulée, se décolore sous l'action de la chaleur, on peut présumer la présence de l'acide azotique. Mais cette épreuve comporte plus d'une interprétation, car d'autres oxydants, par exemple l'acide chlorique, décolorent aussi l'indigo.

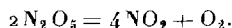
Une réaction probante consiste dans la coloration sombre que prennent les liquides qui contiennent des nitrates sous l'action des sels de fer. Nous indiquerons prochainement la théorie et la pratique de cette réaction à l'occasion de la substance qui y entre en jeu, le bioxyde d'azote.

Pentoxyde d'azote. — Traité par des substances qui absorbent l'eau, l'acide azotique pur perd les éléments de l'eau et se transforme

en son anhydride (p. 249), suivant la formule



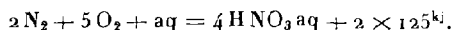
L'acide sulfurique n'est pas assez énergique pour servir à réaliser cette réaction : il faut employer la plus active des substances connues comme propres à fixer l'eau : c'est le pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique). Cette substance, que nous décrirons prochainement, est une poudre blanche, analogue d'aspect à la neige, et qu'on obtient en brûlant du phosphore dans de l'air sec. Si on l'introduit dans une cornue contenant de l'acide azotique et si l'on distille, au bout de quelque temps l'anhydride azotique distille à l'état de liquide mobile et très volatil; bientôt il se solidifie et forme une matière blanche, cristalline, fondant à 30°. Cette substance est extrêmement instable : elle se transforme spontanément en oxygène et peroxyde d'azote :



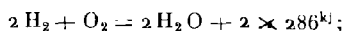
On n'arrête pas la décomposition en enfermant le gaz dans des tubes scellés de manière à le protéger contre l'action de l'air : ces tubes, au bout d'un certain temps, font explosion, par suite de la pression considérable qu'ont prise les gaz produits par la décomposition.

Le pentoxyde d'azote se dissout dans l'eau en donnant de l'acide azotique. Le phénomène est représenté par la même équation que la formation du pentoxyde, avec cette différence que la réaction a lieu dans le sens inverse.

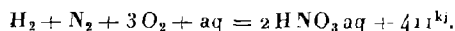
Données thermo-chimiques. — La chaleur de formation du pentoxyde d'azote solide est 55^{kJ}; celle du pentoxyde d'azote est égale à zéro. La dissolution dans l'eau, avec production de 2 molécules-grammes d'acide azotique dilué, dégage 70^{kJ}; on a donc l'équation



Pour rapporter la chaleur de formation de l'acide azotique à ses éléments, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, il faut ajouter la chaleur de formation de l'eau. On a



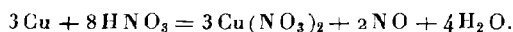
en additionnant on obtient



La chaleur de formation de 1 molécule d'acide azotique dilué à partir de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et de l'eau, est donc égale à 205^{kJ}.

Bioxyde d'azote. — Les oxydes inférieurs de l'azote prennent naissance quand on fait agir de l'acide azotique sur du cuivre ou d'autres métaux. Nous avons expliqué plus haut la nature de cette réaction; elle a lieu parce que l'hydrogène de l'acide azotique, mis en liberté par le cuivre, s'unit à l'oxygène d'une autre partie de l'acide et forme ainsi de l'eau. Les produits de la réduction de l'acide varient suivant les métaux employés, la température et la concentration de l'acide. Le plus facile à obtenir pur est le *bioxyde d'azote* NO.

La réaction par laquelle il prend naissance est représentée par l'équation suivante



Pour comprendre cette équation il faut remarquer que le cuivre est bivalent (p. 181) et qu'un poids de combinaison de cuivre remplace deux poids de combinaison de l'hydrogène de l'acide azotique. Le nitrate de cuivre qui se produit a donc pour formule $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

On réalise la préparation en faisant agir, sur des fils ou de la tournure de cuivre, de l'acide azotique modérément concentré. Il se dégage alors des gaz de coloration brune, qui deviennent incolores si on les fait barboter dans l'eau. Le gaz incolore est précisément le bioxyde d'azote. Son poids molaire est 30, il répond à la formule indiquée NO.

Le bioxyde d'azote est peu soluble dans l'eau, et il est absolument analogue par ses propriétés physiques aux gaz qu'on appelle *gaz permanents*, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Il se liquéfie sous la pression atmosphérique seulement à -154° ; sa température critique est voisine de -93° .

La propriété la plus frappante de ce composé est son aptitude à se combiner avec l'oxygène à la température ordinaire. Si l'on ouvre à l'air une éprouvette remplie de bioxyde d'azote, le contenu de l'éprouvette prend une coloration brune, parce que le gaz fixe de l'oxygène et se transforme dans le composé de formule NO_2 , qui a une couleur brune.

Si l'on fait arriver de l'oxygène pur dans du bioxyde d'azote placé sur la cuve à eau, le volume au lieu d'augmenter diminue, et en ajoutant l'oxygène avec précaution on peut arriver à ce qu'il n'y ait plus de gaz du tout. Cela tient à ce que le composé NO_2 qui se forme se dissout dans l'eau en réagissant chimiquement avec elle.

On a souvent cherché autrefois à se servir de cette réaction pour faire l'analyse de l'air : on mélangeait l'air à une quantité de « gaz azotique » mesurée à l'avance, et l'on mesurait la diminution de poids.

Mais la réaction varie quelque peu suivant les conditions, et par suite elle ne peut servir à une analyse exacte.

Les solutions de *sels de fer* dissolvent facilement le bioxyde d'azote, en prenant une couleur sombre d'un brun violet. Cette réaction, que nous ne pourrons expliquer que plus tard, constitue un moyen commode de reconnaître non seulement le bioxyde, mais aussi les autres composés oxygénés de l'azote, qui, sous l'action du sel de fer employé (c'est généralement le sulfate ou « vitriol » de fer) commencent par se transformer en bioxyde. Quand on chauffe à ébullition, le composé brun sombre qui s'était formé se décompose en restituant le sel de fer et le bioxyde, qui se dégage. On peut ainsi obtenir du bioxyde d'azote pur, en absorbant du bioxyde impur dans une solution d'un sel de fer, puis en provoquant par la chaleur le dégagement du gaz. Les autres gaz ne sont pas absorbés, ou, s'ils sont absorbés, ne se dégagent pas sous l'action de la chaleur.

Quand on veut utiliser cette réaction pour *caractériser les composés oxygénés de l'azote*, on dissout la substance à étudier dans de l'acide sulfurique un peu concentré, et l'on ajoute une solution de sulfate de fer en prenant soin qu'elle ne se mélange pas à l'acide, mais forme une couche supérieure distincte; il est facile d'y réussir grâce à la grande différence de densité. Si la substance étudiée contient un composé oxygéné de l'azote, il se forme au bout de peu de temps entre les deux liquides une couche sombre qui, vue latéralement, apparaît sous l'aspect d'un trait noir (*fig. 92*).

Le bioxyde d'azote est assez facilement décomposable en azote et oxygène. C'est pourquoi le phosphore brûle dans ce gaz comme dans l'oxygène avec un grand éclat. Cependant l'oxygène du bioxyde n'est pas de l'oxygène à l'état libre, et les actions faibles s'exerçant à basse température ne le mettent pas en liberté assez vite pour qu'il entretienne les combustions. Ainsi des charbons ardents ou du soufre en combustion s'éteignent dans le bioxyde d'azote, tandis que le bois en combustion vive continue à y brûler. La chaleur de formation du bioxyde d'azote est -190^{kJ} ; aussi sa décomposition dégage-t-elle une quantité de chaleur considérable.

Il faut fournir cette quantité de chaleur à un mélange d'azote et d'oxygène pour qu'il se transforme en bioxyde d'azote. Ce phénomène n'a pas lieu à la température ordinaire, mais on l'observe au-dessus de 1000° , sur le trajet des décharges électriques. Comme l'azote combiné coûte assez cher (environ 1 mark par kilogramme), on a essayé de préparer à l'aide des décharges électriques, en partant de



Fig. 92.

l'air atmosphérique, du bioxyde d'azote, et, au moyen de ce bioxyde, de l'acide azotique. Mais jusqu'à présent le rendement de ce procédé, étant donnée la dépense d'énergie qu'il nécessite, n'a pas été assez avantageux pour qu'il soit industriellement pratique.

Peroxyde d'azote. — Le gaz brun qui se forme immédiatement quand le bioxyde d'azote se combine à l'oxygène contient deux fois plus d'oxygène que le bioxyde. Sous l'action d'un mélange réfrigérant, il se condense facilement en un liquide jaune rouge, dont la couleur s'efface de plus en plus à mesure que la température s'abaisse. Lorsque la température est devenue assez basse, le liquide se condense en cristaux presque incolores, qui ont leur point de fusion au voisinage de -12° . Le liquide bout à $+22^{\circ}$.

D'après ce que nous avons dit, le composé en question doit avoir pour formule NO_2 ou un multiple de NO_2 . Si l'on cherche à la déterminer par l'étude de la densité de vapeur, on trouve pour le poids molaire des valeurs qui varient avec la température et avec la pression.

Plus la température est basse et plus la pression est élevée, plus ce poids est voisin de 92; au contraire, si la température s'élève et que la pression diminue, on trouve des nombres qui se rapprochent de 46. A 100° , le poids molaire prend la valeur 46 sous une pression de 2^{cm} , 3 et conserve cette valeur si l'on abaisse la pression davantage.

En même temps la couleur de la vapeur se modifie. A basse température on observe une teinte jaune brun d'intensité moyenne; cette teinte passe au rouge brun et devient de plus en plus sombre à mesure qu'on s'engage dans la région des faibles densités de vapeur; elle finit par être rouge noir et presque opaque même en couches minces. Si l'on refroidit et que l'on condense, on retrouve la couleur pâle primitive.

Il est facile de mettre ces faits en évidence. On prend deux tubes semblables, d'environ 2^{cm} de diamètre; on les remplit, dans des conditions identiques, de vapeur de peroxyde d'azote, on les bouche à la lampe et l'on chauffe l'un des deux. Tandis que le tube maintenu à la température ordinaire est d'une teinte brun pâle, le tube chauffé prend bientôt une coloration sombre très frappante. Les deux tubes sont bien comparables, puisque, quelles que soient leurs températures, ils contiennent des quantités de matières égales.

L'explication de ces phénomènes est la suivante: il existe deux composés distincts, de composition identique, mais *polymères*; l'un d'eux contient, de chaque élément, deux fois plus que n'en contient

l'autre. L'un répond, d'après sa densité, à la formule NO_2 , l'autre à la formule N_2O_4 . Le premier a une couleur sombre et se produit à haute température et sous faible pression; l'autre est presque incolore et se forme aux dépens du premier dans les conditions contraires; la vapeur de peroxyde d'azote est toujours un mélange de ces deux formes, et de la densité du mélange on peut déduire la part qui revient à chacune d'elles.

Par exemple, à 50° et sous la pression de 49^{cm} , 8, le poids molaire a été trouvé égal à 62. Si l'on appelle x la fraction du volume total formée de NO_2 , la fraction du volume total formée de N_2O_4 est égale à $1 - x$, et tout mélange des deux formes a pour poids molaire

$$D = 46x + 92(1 - x).$$

Il en résulte que

$$x = \frac{92 - D}{46}.$$

En remplaçant D par la valeur indiquée ci-dessus $D = 62$, on trouve x égal à 0,65. Donc, à 50° et sous la pression de 48^{cm} , 9, la vapeur est composée, en volumes, de 0,65 de la forme simple pour 0,35 de la forme double. Comme 0,35 de la forme double pèsent autant que 0,70 de la forme simple, la fraction, en poids, de la forme simple est égale à

$$\frac{0,65}{0,65 + 0,70} = 0,48.$$

Il existe entre les deux formes NO_2 et N_2O_4 un équilibre chimique, en vertu duquel le rapport des quantités de ces deux formes se trouve déterminé par la température et la pression. Deux de ces grandeurs étant données, la troisième est déterminée également; en d'autres termes, à une température et sous une pression données, les deux parties du mélange sont nécessairement dans un certain rapport bien déterminé. D'autre part, pour avoir sous une certaine pression déterminée un rapport donné entre les deux parties du mélange, il faut qu'on ait une certaine température bien déterminée.

La loi de cet équilibre est représentée par l'équation

$$\frac{a^2}{b} = K,$$

dans laquelle a désigne la concentration de NO_2 , et b désigne la concentration de N_2O_4 . K est une quantité qui dépend de la température, mais qui est constante si la température est constante. On l'appelle pour cette raison *constante d'équilibre*.

On entend par concentration de chaque matière présente le quotient de la quantité de cette matière, calculée en molécules, par le volume qu'elle occupe, évalué en centimètres cubes.

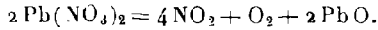
Il résulte de cette équation que quand les concentrations des deux gaz se trouvent diminuées par suite de l'augmentation du volume total, le rapport des quantités ne reste pas inaltéré. Si, par exemple, l'augmentation du volume est telle que la valeur de a est abaissée de moitié, b doit se réduire non à la moitié, mais au quart de sa valeur primitive pour que l'équation soit satisfaite. En d'autres termes, lorsqu'il y a augmentation de volume, et par conséquent diminution de pression, une partie de la forme N_2O_4 doit se transformer en NO_2 ; c'est ce que nous avons indiqué plus haut comme un fait d'expérience.

La transformation que nous venons d'indiquer de la forme la plus dense en la forme la plus légère a pour résultat de rendre la pression plus grande qu'elle ne serait s'il n'y avait pas transformation. On voit donc que l'équation que nous venons de donner exprime la loi énoncée d'une manière purement qualitative page 275; le changement d'état que l'on fait éprouver au système a pour conséquence un phénomène qui s'oppose à ce changement. Si l'on diminue la pression, une certaine quantité du gaz le plus dense se décompose, et la diminution de pression est ainsi en partie réparée. Inversement, si l'on diminue le volume, la pression ne croît pas autant que pour un gaz simple; une certaine quantité de NO_2 se contracte en N_2O_4 , ce qui réduit l'élévation de pression.

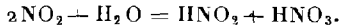
D'autre part, il est établi que la formation de N_2O_4 aux dépens de NO_2 dégage de la chaleur. D'après le principe que nous venons de rappeler, lorsque la température s'élève, il doit se produire le phénomène qui s'oppose à l'élévation de température; du gaz N_2O_4 doit donc se transformer en NO_2 , puisque ce phénomène absorbe de la chaleur. Ce raisonnement est lui aussi confirmé par l'expérience.

Pour préparer le peroxyde d'azote, on peut se servir de la réaction signalée page 386, c'est-à-dire transformer du bioxyde en peroxyde à l'aide de l'oxygène libre. Après avoir desséché les vapeurs brunes que produit l'action de l'acide azotique sur les métaux, on les fait passer, mélangées à l'oxygène, à travers un mélange réfrigérant, en réglant le courant d'oxygène de telle manière que ce gaz soit toujours en excès. Il est facile de purifier par distillation la substance ainsi obtenue. On peut encore tirer parti de la décomposition que subissent un grand nombre de nitrates sous l'action de la chaleur. Le nitrate de plomb, par exemple, donne du peroxyde d'azote conformé-

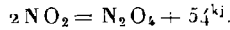
ment à l'équation suivante :



Comme nous l'avons signalé, le peroxyde d'azote est soluble dans l'eau. Il n'y reste d'ailleurs pas inaltéré : il donne, en s'unissant aux éléments de l'eau, de l'acide azotique et de l'acide azoteux,

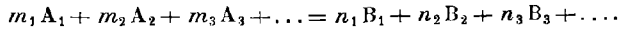


La chaleur de formation de la forme simple NO_2 du peroxyde d'azote est égale à -32^{kJ} ; la formation de cette substance absorbe donc une certaine quantité d'énergie. La transformation de NO_2 en N_2O_4 dégage de la chaleur :



Loi de l'action de masse. — Les faits que nous venons d'exposer constituent un cas particulier d'une loi générale qui régit tous les équilibres chimiques. On peut exprimer cette loi de la manière suivante.

Considérons un phénomène chimique ayant lieu entre m_1, m_2, \dots molécules-grammes des matières $\text{A}_1, \text{A}_2, \dots$, formant n_1, n_2, \dots molécules-grammes des matières $\text{B}_1, \text{B}_2, \dots$, et représenté par une équation de la forme



L'équilibre existera quand les concentrations $a_1, a_2, a_3, \dots, b_1, b_2, b_3, \dots$ des matières qui participent à la réaction auront atteint certaines valeurs. Ces valeurs des concentrations doivent vérifier l'équation suivante

$$\frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots}{b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots} = k.$$

Ainsi toutes les matières qui font partie de l'un des membres de l'équation de la réaction figurent, par leurs concentrations respectives, dans le numérateur d'une certaine fraction; toutes les matières qui entrent dans l'autre membre de l'équation de la réaction figurent dans le dénominateur de cette fraction; et dans cette fraction la concentration de chaque matière entre comme facteur un nombre de fois égal au nombre de molécules-grammes par lequel cette matière intervient dans la réaction. Nous supposons l'équation de la réaction écrite avec les formules des poids molaires. La quantité k est constante pour une température donnée; c'est-à-dire qu'elle est indépendante des valeurs absolues des concentrations, mais variable avec la température.

Seules les substances gazeuses ou dissoutes peuvent présenter des concentrations variables. Dans le cas des matières solides et des liquides homogènes, la concentration varie si peu avec la pression que l'influence de ses variations n'est guère sensible. Par suite, quand des matières solides ou des liquides homogènes prennent part à l'équilibre, les termes qui leur correspondent dans la fraction placée à gauche du signe = sont des constantes; on peut les faire passer à droite du signe =, et elles forment un produit constant (à température constante).

Cette équation simple est la base de toute la théorie de l'équilibre chimique; elle s'applique dans tous les cas où se présentent des questions de cet ordre.

Pour en expliquer l'usage par un exemple, nous pouvons revenir à l'étude du cas dont nous avons parlé page 119. Il s'agit de l'équilibre entre la vapeur d'eau, le fer, l'oxyde de fer et l'hydrogène. L'oxyde de fer produit a pour formule Fe_3O_4 ; l'équation du phénomène est donc



et l'équation d'équilibre est la suivante

$$\frac{a_1^4 a_2^3}{b_1^4 b_2} = k.$$

Les quantités a_2 et b_2 sont relatives à des matières solides, le fer et l'oxyde de fer, et par conséquent sont constantes. En les faisant passer à droite du signe =, on obtient

$$\frac{a_1^4}{b_1^4} = \frac{b_2 k}{a_2^3},$$

et, en prenant la racine quatrième des deux membres et en posant

$$\sqrt[4]{\frac{kb_2}{a_2^3}} = K,$$

on a

$$\frac{a_1}{b_1} = K.$$

Ainsi, à température constante, le rapport des concentrations, autrement dit des pressions partielles de l'hydrogène et de vapeur d'eau, doit avoir une valeur constante; ces deux quantités doivent être proportionnelles. C'est exactement ce que montre l'expérience.

Influence de la température sur l'équilibre chimique. — C'est une opinion très répandue qu'à très haute température tous les composés

chimiques se résoudraient en leurs parties constitutives, et qu'ainsi, dans les endroits où règne une température très élevée, comme le soleil, les éléments ne peuvent exister ensemble qu'à l'état *non combiné*.

Si l'on interroge l'expérience et la théorie fondée sur les lois générales de l'énergie, l'une et l'autre donnent une réponse toute différente. En appliquant le principe général de l'équilibre mobile, d'après lequel toute contrainte qui déplace un équilibre provoque des phénomènes qui s'opposent à cette contrainte, on conclut également que, si la température s'élève, il doit se produire la transformation qui s'oppose à l'élévation de température, autrement dit la transformation qui absorbe de la chaleur. Si toute décomposition chimique avait lieu avec absorption de chaleur, l'opinion dont il s'agit serait justifiée. Mais il y a beaucoup de matières qui se forment à partir de leurs éléments en absorbant de l'énergie; les composés oxygénés de l'azote appartiennent presque tous à cette catégorie. Les composés de cette nature doivent justement devenir de plus en plus stables à mesure que la température s'élève; il n'est donc pas possible que la chaleur les détruise.

On peut donner, de cette loi générale, des exemples en abondance. Quand la température s'élève, la pression de vapeur de tout liquide augmente, c'est-à-dire qu'il se vaporise dans un volume donné une quantité de liquide plus grande. Il en est ainsi parce que la vaporisation a lieu avec absorption de chaleur; mais, si l'on trouvait jamais un liquide qui se transformât en vapeur avec dégagement de chaleur, toute élévation de température en abaisserait la pression de vapeur.

Si nous considérons à ce point de vue l'équation d'équilibre de la page 391, nous arrivons à la conclusion suivante : quand la température s'élève, les matières dont la quantité doit augmenter sont celles qui se forment avec absorption de chaleur aux dépens des matières placées dans l'autre membre de l'équation de la réaction. Cette considération permet de prévoir dans quel sens se déplace un équilibre chimique quand on élève la température.

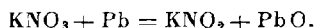
Dans l'exemple que nous avons indiqué, l'action de la vapeur d'eau sur le fer dégage de la chaleur; par suite, la réaction inverse par laquelle il se forme de la vapeur d'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxyde de fer a lieu avec absorption de chaleur. Par conséquent, quand la température s'élève, le rapport de la vapeur d'eau à l'hydrogène doit augmenter, c'est-à-dire que le fer doit décomposer la vapeur d'eau de moins en moins. C'est un résultat que l'expérience avait également montré avant que la théorie fût constituée.

On a donné à cette proposition qualitative une forme mathématique,

que nous nous dispenserons de développer, la forme qualitative étant suffisante pour les applications que nous aurons à faire (1).

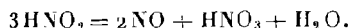
Acide azoteux. — Quand on traite par des matières réductrices les nitrates, le nitrate de potassium par exemple, ils perdent de l'oxygène et se transforment en sels d'un autre acide, l'acide azoteux. Ces nouveaux sels s'appellent *azotites* ou *nitrites*.

Pour réaliser cette réaction, on emploie de préférence le plomb à l'état métallique. Son action est représentée par l'équation



En épuisant par l'eau le produit de la réaction, on sépare le nitrite de potassium, matière soluble, de l'oxyde de plomb qui est très peu soluble. La solution obtenue contient de petites quantités de plomb dissous par suite d'une réaction accessoire; on les précipite au moyen de l'anhydride carbonique.

Quand on traite les nitrites par des acides forts dans le but de mettre en liberté l'acide HNO_2 , on constate que cet acide ne constitue pas une matière stable. En versant de l'acide sulfurique sur du nitrite de potassium on obtient des vapeurs brunâtres dont la composition, qui répond à la formule N_2O_3 , est bien celle d'un anhydride de l'acide azoteux; mais ces vapeurs sont en réalité un mélange de bioxyde et de peroxyde d'azote. Elles se dissolvent dans l'eau en donnant un liquide d'une faible coloration bleue, qui contient une certaine quantité d'acide azoteux, mais qui émet continuellement du bioxyde d'azote et finit par se transformer en acide azotique suivant l'équation



On obtient les mêmes vapeurs en décomposant l'acide azotique au moyen de substances réductrices dans certaines conditions. Si l'on prend de l'acide azotique ayant 1,30 à 1,35 de densité, et qu'on le chauffe avec de l'anhydride arsénieux, cet anhydride enlève à l'acide un de ses poids de combinaison d'oxygène, et l'acide azoteux ainsi obtenu se décompose en donnant de l'eau et les vapeurs brunes connues sous le nom de *vapeurs rutilantes*. On emploie souvent ce procédé pour obtenir les vapeurs rutilantes qui servent dans beaucoup de réactions chimiques importantes, notamment en chimie organique.

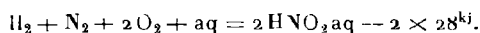
(1) Un exemple important est la combinaison de l'azote libre et de l'oxygène (p. 387). Comme elle a lieu avec absorption de chaleur, on doit obtenir d'autant plus de bioxyde que la température de réaction est plus élevée. Et en effet l'air fournit environ 1 pour 100 de bioxyde d'azote à 1600°, et environ 5 pour 100 à 1800°.

En refroidissant ces vapeurs au moyen d'un mélange réfrigérant, on obtient un liquide de couleur variant du bleu au vert. Par distillation fractionnée on peut isoler de ce liquide une substance qui bout à 3°, 5 et dont la couleur bleu sombre est particulièrement pure aux températures basses. Le produit de la distillation a la composition de l'anhydride azoteux (trioxyde d'azote) N_2O_3 ; on peut admettre que c'est de l'anhydride azoteux.

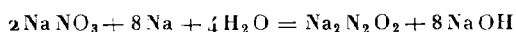
Pour caractériser l'ion NO_2^- on se sert d'abord de la réaction générale que donnent avec le sulfate de fer les composés oxygénés de l'azote (page 384). Il est facile ensuite de le distinguer de l'ion NO_3^- de l'acide azotique, grâce à la propriété que présentent tous les nitrites de dégager de ces vapeurs rutilantes, dont nous venons d'indiquer la nature, quand on les acidule au moyen d'acides plus forts que l'acide nitreux. On peut transformer l'ion NO_2^- en ion NO_3^- par l'action d'oxydants énergiques. Cette réaction est le principe d'une méthode d'analyse qualitative que nous exposerons plus tard à propos du permanganate de potassium.

L'ion NO_2^- forme d'ailleurs, avec le cobalt (p. 66) des sels « complexes » dont certains sont faciles à reconnaître. Mais comme cette réaction est plutôt employée pour caractériser le cobalt que pour caractériser l'acide azoteux, c'est à propos du cobalt que nous la décrivons.

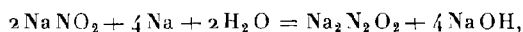
La chaleur de formation de l'acide nitreux, en solution aqueuse diluée à partir de ses éléments, est égale à -28^{kj} ; on a l'équation



Acide hypoazoteux. — En réglant convenablement la réduction des nitrates, on peut leur enlever encore plus d'oxygène; on obtient ainsi des *hypoazotites* (hyponitrites), sels de l'*acide hypoazoteux*. Il existe pour les préparer plusieurs méthodes; la plus claire au point de vue théorique consiste à faire agir le sodium sur les nitrates ou nitrites. On dissout du sodium dans du mercure; la solution ainsi obtenue, qu'on appelle *amalgame de sodium*, réagit avec les autres substances d'une façon beaucoup plus modérée que le sodium pur; aussi l'emploie-t-on de préférence au sodium dans un grand nombre de préparations. On traite par cet amalgame une solution de nitrate ou de nitrite de sodium. La réaction peut être représentée par l'une ou l'autre des équations



ou



selon qu'on emploie le nitrite ou le nitrate.

Le sel de sodium ainsi obtenu permet de préparer le sel d'argent insoluble correspondant, qu'on purifie par lavage. En décomposant ce sel par l'acide chlorhydrique dissous dans l'éther (on emploie ce composé organique comme dissolvant pour éviter la présence de l'eau) on obtient enfin l'acide hypoazoteux à l'état de cristaux feuilletés très peu stables et très explosifs. Ces cristaux sont solubles dans l'eau; la solution, quoique plus stable que les cristaux, n'a elle-même qu'une existence passagère. Bientôt il s'en dégage un gaz répondant à la formule N_2O , et qui est l'anhydride de l'acide hypoazoteux.

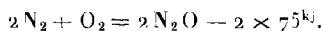
Cette même substance N_2O , qu'on appelle *protoxyde d'azote*, se forme dans beaucoup d'autres circonstances, où l'on devrait obtenir de l'acide hypoazoteux. Il est beaucoup plus stable que son acide, et l'on n'a pas encore réussi à le transformer en cet acide ni en un sel de cet acide.

On prépare ordinairement le protoxyde d'azote en traitant par la chaleur de l'azotate d'ammonium. Nous renvoyons pour l'étude de cette réaction au paragraphe où nous traiterons des composés de l'ammoniaque. Pour le moment, nous indiquerons seulement les propriétés du protoxyde.

Le protoxyde d'azote est un gaz composé de deux poids de combinaison d'azote pour un poids de combinaison d'oxygène. Sa densité est égale à 44; elle répond à la formule N_2O . Il est incolore, doué d'une faible odeur douceâtre, et assez soluble dans l'eau. A la température ordinaire un volume d'eau dissout à peu près un volume de ce gaz. Le protoxyde est aussi assez facile à liquéfier : sa température critique est située au voisinage de $+39^{\circ}$; la pression critique est de 78^{atm} . A 0° le protoxyde bout sous la pression de 36^{atm} ; sa température d'ébullition, sous la pression normale de 1^{atm} , est au voisinage de -90° . Le protoxyde d'azote cède son oxygène encore plus aisément que le bioxyde : non seulement le phosphore et le bois enflammé, mais même le charbon et le soufre y continuent leur combustion commencée à la condition qu'à l'avance on ait élevé suffisamment la température. Si au contraire on n'a pas assez chauffé, le soufre en combustion s'éteint dans le protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote est absorbé par le sang et détermine ainsi des phénomènes de narcose; aussi peut-on l'employer pour obtenir pendant peu de temps le sommeil anesthésique. L'organisme ne décompose pas le protoxyde d'azote, il ne peut donc en utiliser l'oxygène. C'est pourquoi, quand on veut inhaler du protoxyde d'azote pendant un temps prolongé, il faut mélanger ce gaz d'oxygène de façon à avoir la même proportion d'oxygène que dans l'air.

La formation du protoxyde d'azote à partir de ses éléments exigeait une grande quantité d'énergie, 75^{kJ} :

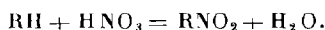


La décomposition du protoxyde d'azote dégage sous forme de chaleur précisément cette quantité d'énergie.

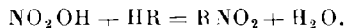
Composés nitrés. — Les réactions acides de l'acide azotique ont lieu parce que le composé HNO_3 abandonne facilement son ion hydrogène. Étant donné que d'autres acides oxygénés, comme par exemple l'acide sulfurique, présentent aussi des réactions où entre en jeu non plus l'hydrogène, mais l'hydroxyle, il y a lieu de se demander si l'oxygène et l'hydrogène de l'acide azotique agissent quelquefois groupés en radical hydroxyle.

S'il existe des phénomènes de ce genre, il faut s'attendre à ce qu'ils se produisent dans un milieu anhydre, car l'acide azotique a une forte dissociation électrolytique, et la présence de l'eau donne lieu à la formation de l'ion hydrogène. Ces considérations sont vérifiées par l'expérience.

Il existe en chimie organique un grand nombre de composés qui résultent de l'action de l'acide azotique sur des composés hydrogénés. L'hydrogène de ces substances forme de l'eau en s'unissant à l'hydroxyle de l'acide azotique, et le groupe restant NO_2 de l'acide azotique décomposé s'unit à la substance organique qui a perdu un poids de combinaison d'hydrogène. On appelle le groupe NO_2 *azotyle* et *composés nitrés* les substances obtenues suivant l'équation générale



Par ses caractères extérieurs ce phénomène est tout à fait analogue à la formation d'un sel, surtout si l'on admet que l'hydroxyle est préexistant dans l'acide azotique, et si l'on écrit l'équation sous la forme

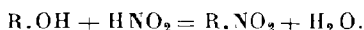


Mais on serait conduit à des notions inexactes si l'on donnait à cette similitude de forme la valeur d'une identité essentielle. Car alors il faudrait considérer dans cette réaction l'acide azotique comme la base, et le composé hydrogéné RH comme l'acide.

La réaction dont il s'agit diffère de la formation d'un sel principalement en ce qu'elle n'est pas, rigoureusement parlant, une réaction entre ions : le composé hydrogéné RH n'est pas un acide, l'acide

azotique n'est pas une base, et enfin le composé nitré qui se forme n'est pas un sel. Comme nous l'avons indiqué plus haut (et ce détail met particulièrement en lumière la différence des deux phénomènes), le composé nitré se forme d'autant mieux qu'on se débarrasse plus complètement de toute eau, soit présente au début de la réaction, soit produite par la réaction elle-même. Pour éviter l'influence de l'eau produite par la réaction, on se sert de matières desséchantes, ordinairement de l'acide sulfurique concentré; d'une manière générale, la préparation des composés nitrés se fait en présence d'acide sulfurique concentré, en quantité plus ou moins considérable.

De même que l'acide azotique contribue à former des composés nitrés en perdant son groupe hydroxyle, l'acide *azoteux* peut contribuer à la formation de composés nitrés en perdant de l'hydrogène. Pour que cette perte d'hydrogène ait lieu, il faut que l'autre substance qui doit participer à la formation du composé nitré contienne une partie propre à former avec l'hydrogène une combinaison stable. Dans la plupart des cas cette partie est l'hydroxyle qui, en s'unissant à l'hydrogène, donne de l'eau. Nous avons donc l'équation

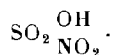


Cette équation, comme la première, n'a qu'une analogie de forme, et nullement une ressemblance réelle avec l'équation de la formation des sels. La meilleure preuve en est fournie par le rôle des radicaux NO_2 et R , inverse de leur rôle dans la formation des sels.

Enfin, on peut obtenir des composés nitrés en faisant agir du peroxyde d'azote sur des substances aptes à former des combinaisons nouvelles directement par simple addition. Cette réaction ressemble à la formation de chlorures par action du chlore sur les matières qui présentent cette propriété, par exemple les métaux.

On connaît en chimie organique un grand nombre de composés nitrés; les composés nitrés inorganiques sont au contraire en nombre relativement petit. Quelques-uns d'entre eux méritent d'être étudiés ici.

Acide nitrosulfurique. — Le plus important des composés nitrés inorganiques est l'acide nitrosulfurique, dont la composition et les réactions sont représentées par la formule

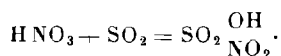


Pour obtenir cette substance, on peut ou bien faire agir l'acide azotique sur le composé hydrogéné du radical $SO_2(OH)$, ou bien

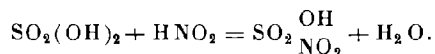
faire agir l'acide azoteux sur le composé de ce radical et de l'hydroxyle. Ces deux procédés conduisent au même résultat.

Le composé hydrogéné du radical $\text{SO}_2(\text{OH})$ n'est autre chose que l'acide sulfureux (p. 333); on devrait donc obtenir de l'acide nitrosulfurique en faisant réagir ensemble de l'acide sulfureux et de l'acide azotique.

En réalité on prépare l'acide nitrosulfurique en faisant arriver dans l'acide azotique concentré non pas l'acide sulfureux, mais l'anhydride sulfureux. Ainsi il ne se forme pas d'eau au cours de la réaction, et l'on a l'avantage d'éviter les désordres qui résultent de la présence de l'eau. La réaction a lieu suivant la simple équation

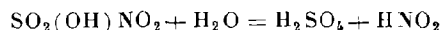


L'autre procédé aboutit au même résultat. Si l'on amène de l'acide azoteux (ou des vapeurs de même composition que l'acide azoteux, voir p. 394), sur la combinaison du groupe hydroxyle avec le radical $\text{SO}_2(\text{OH})$, c'est-à-dire sur de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'acide nitrosulfurique et de l'eau; l'eau est absorbée par l'acide sulfurique en excès. Le phénomène est représenté par l'équation



Outre ces deux méthodes fondamentales il en existe un certain nombre d'autres qui, dans ce qu'elles ont d'essentiel, se ramènent à ces deux premières. Nous aurons occasion d'en signaler quelques-unes.

L'acide nitrosulfurique est une matière solide, cristalline, de couleur blanche, qui fond à 73° en se décomposant. Il est très sensible à l'action de l'eau, qui le décompose en acide sulfurique et acide azoteux :



(l'acide azoteux lui-même se décompose ensuite en partie, voir p. 394). Dans l'acide sulfurique concentré, au contraire, l'acide nitrosulfurique se dissout en donnant une solution très stable. On peut dans une certaine mesure diluer cette solution dans l'eau : il s'établit un équilibre.

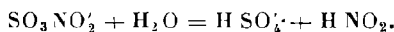
On appelle encore les cristaux de ce composé *cristaux des chambres de plomb*, car on les obtient aisément dans les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique, en laissant l'eau manquer dans ces chambres. Les cristaux des chambres de

plomb n'apparaissent pas quand la production de l'acide sulfurique est bien réglée; en augmentant la quantité de vapeur d'eau on les fait aisément disparaître.

C'est encore sur la formation de l'acide nitrosulfurique qu'est fondé le procédé qui sert à reconstituer les oxydes d'azote, composés coûteux, au moyen des résidus gazeux de la fabrication de l'acide sulfurique. Nous avons vu page 340 qu'on traite ces gaz par l'acide sulfurique concentré dans la *tour de Gay-Lussac*. On obtient ainsi une solution d'acide nitrosulfurique dans l'acide sulfurique en excès; en mélangeant cette solution d'eau ou d'*acide des chambres* dilué, on réalise la décomposition indiquée plus haut, et il se dégage de nouveau de l'acide azoteux. Ce phénomène se passe dans la *tour de Glover*, avant l'entrée des gaz dans les chambres de plomb (p. 340).

Comme l'acide nitrosulfurique contient intact un des poids de combinaison d'hydrogène de l'acide sulfurique, on peut admettre que ce composé doit présenter encore des propriétés acides. Néanmoins on ne connaît aucun sel de cet acide, qui d'ailleurs ne peut subsister en solution aqueuse puisqu'il est décomposé par l'eau.

Pour s'expliquer cette décomposition, on peut admettre qu'il se produit d'abord une dissociation électrolytique de l'acide HSO_3NO_2 , avec formation de l'anion SO_3NO_2^- . Cet anion n'est pas stable; il se décompose en présence de l'eau suivant l'équation



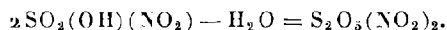
Ces deux produits de la décomposition subissent eux-mêmes de nouvelles transformations. L'un, qui est l'ion primaire de l'acide sulfurique, se décompose partiellement en ion secondaire de l'acide sulfurique et en ion hydrogène; l'acide azoteux se décompose de la façon décrite page 394, en donnant de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

Si l'acide nitrosulfurique est aussi sensible à l'action de l'eau, c'est, comme dans beaucoup d'autres cas, parce que cette action aboutit à la formation d'ions très stables.

Autres composés nitrés de l'acide sulfurique. — De même qu'il peut y avoir remplacement d'un des groupes hydroxyles de l'acide sulfurique par le radical azotyle, cette substitution devrait être réalisable avec le second groupe hydroxyle, et il y aurait lieu de prévoir l'existence d'un composé dinitrosulfurique $\text{SO}_2(\text{NO}_2)_2$. Ce composé dériverait, suivant le schéma donné ci-dessus, de l'anhydride sulfureux et du peroxyde d'azote; il serait tout à fait comparable au

chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 (p. 362). Mais on ne connaît pas actuellement de substance répondant à cette formule.

Au contraire, on peut obtenir un composé doublement nitré de l'acide pyrosulfurique, composé comparable au pyrochlorure de sulfuryle. Il suffit pour cela de chauffer de l'acide nitrosulfurique; il perd alors de l'eau et se transforme suivant la réaction



On obtient la même substance en faisant agir du bioxyde d'azote sur de l'anhydride sulfurique; il se dégage en même temps de l'anhydride sulfureux.

Ce *dinitropyrosulfuryle* forme une masse blanche cristalline analogue d'aspect aux cristaux des chambres de plomb; il fond à 217° et bout à 360° .

Eau régale. — En mélangeant de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, on obtient un réactif qui sert à dissoudre certains métaux, tels que l'or et le platine, insolubles dans l'acide azotique seul et dans l'acide chlorhydrique seul. Les alchimistes avaient donné à ce réactif le nom d'*eau régale* à cause de sa propriété de dissoudre l'or.

L'action de l'eau régale tient tout d'abord à ce que son acide chlorhydrique, oxydé par l'acide azotique, donne du chlore qui attaque les métaux en question et les transforme en chlorures. En outre, il se forme des dérivés chlorés des oxydes d'azote; nous reviendrons à ces composés dans un instant.

Il y a lieu de se demander pourquoi l'eau régale est en apparence un oxydant plus énergique que ses parties constitutives, et en particulier que l'acide azotique. Du fait que l'acide azotique oxyde l'acide chlorhydrique et met du chlore en liberté, l'énergie chimique de l'acide azotique ne peut que diminuer et non augmenter.

Pour résoudre cette difficulté il faut remarquer que les chlorures des métaux en question sont beaucoup plus stables que les nitrates qui se formeraient sous l'action de l'acide azotique. Si la chute d'énergie, entre les matières existant au point de départ et les produits ultimes de la réaction, est réellement plus grande dans le cas de l'eau régale que dans celui de l'acide azotique, ce n'est pas que l'eau régale soit à un niveau plus élevé que l'acide azotique, c'est qu'elle forme des produits dont le niveau est beaucoup plus bas.

En chauffant de l'eau régale on provoque un dégagement de matières volatiles composées d'azote, de chlore et d'oxygène, et qui sont des mélanges de plusieurs combinaisons distinctes.

Celles de ces combinaisons qui nous intéressent sont le chlorure d'azotyle NO_2Cl et le chlorure de nitrosyle NOCl . Comme les propriétés de ces substances ne sont pas encore bien établies, nous ne les indiquerons pas ici. Mais nous ferons remarquer que ces composés peuvent être considérés comme des chlorures de l'acide azotique et de l'acide azoteux, résultant de la substitution, dans ces acides, du chlore au radical hydroxyle. Ils sont donc comparables aux chlorures de l'acide sulfurique (p. 361 et suiv.).

Actions catalytiques des oxydes d'azote. — Quand on emploie l'acide azotique comme oxydant, on observe d'ordinaire qu'au début son action oxydante est très faible. Elle augmente ensuite, atteint un maximum, puis diminue jusqu'à redevenir insensible.

La dernière partie du phénomène est facile à comprendre. Du fait de l'oxydation, la concentration de l'acide azotique et aussi, en général, celle de la substance qu'il s'agit d'oxyder diminuent constamment; de là on conclut que la vitesse du phénomène, qui croît et diminue avec la concentration des matières qui réagissent, doit devenir de plus en plus petite.

D'où provient alors l'accélération du début? Une raison nous est fournie par le dégagement de chaleur considérable qui accompagne la réaction. Par suite de ce dégagement la température s'élève et, comme la vitesse de réaction croît nécessairement avec la température (p. 79), il est fort possible que l'accélération provoquée par cette cause l'emporte sur le retard provenant de l'épuisement des matières qui réagissent.

Mais, si l'on évite les effets de l'élévation de température en détournant continuellement la chaleur produite (par exemple en disposant le récipient à l'intérieur d'une masse d'eau de température constante), on observe néanmoins toujours une accélération très notable au début. Cela tient à ce que la vitesse avec laquelle l'acide azotique exerce son action oxydante est augmentée très notablement par l'action catalytique des produits de sa réduction, en particulier du peroxyde d'azote. Nous avons vu que le peroxyde d'azote joue le rôle d'un accélérateur actif et important dans la fabrication de l'acide sulfurique, c'est-à-dire dans l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène libre (p. 339). Il existe encore un certain nombre d'autres cas où il agit en accélérant les oxydations.

En conséquence, lorsque l'on veut rendre l'action oxydante aussi intense que possible, on emploie de l'acide azotique rouge fumant, c'est-à-dire de l'acide azotique contenant en solution des oxydes in-

férieurs, et en particulier du peroxyde d'azote. Pour l'obtenir on distille l'acide azotique à haute température ou bien l'on ajoute à l'acide, lors de la distillation, une certaine quantité de matière réductrice (de matière organique).

Au contraire, dans les cas où l'on veut obtenir d'autres effets de l'acide azotique, et où il faut éviter l'oxydation, on emploie de l'acide azotique aussi exempt que possible des oxydes inférieurs. On reconnaît aisément l'acide pur à ce qu'il est incolore. On peut débarrasser l'acide jaune de ces oxydes inférieurs en faisant passer dans l'acide un courant d'air sec, car ces oxydes sont plus volatils que l'acide azotique. Ce point a son importance pour la préparation des composés nitrés organiques (*voir* p. 398).

Rôle des oxydes d'azote dans la préparation de l'acide sulfurique. — Catalyse de transmission. — Nous avons vu page 341 que la présence d'oxydes d'azote accélère la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb; des travaux récents nous permettent de nous faire une idée un peu plus précise de leur action. D'après de récentes expériences, tandis que l'oxydation *directe* de l'acide sulfureux par l'oxygène libre est un phénomène très lent à se produire, la formation des composés nitrés de l'acide sulfurique et des produits analogues a lieu très rapidement lorsque le milieu contient des oxydes d'azote, et il en est de même de la décomposition de ces produits par l'eau en excès. On peut donc s'expliquer le fait que les oxydes d'azote accélèrent la formation de l'acide sulfurique en admettant qu'il se produit réellement des *réactions intermédiaires* de ce genre. Il n'a pas encore été possible de déterminer exactement quels produits intermédiaires prennent naissance dans le cas en question, car la réaction de l'acide sulfureux avec l'acide azotique donne toute une série de produits qui ont tous la propriété de se former et de se décomposer rapidement; aussi est-il vraisemblable que l'étape intermédiaire ne consiste pas en un produit unique : il doit se former et se décomposer simultanément plusieurs produits intermédiaires, dont les proportions réciproques dépendent de la température, de la quantité d'eau, et des concentrations des matières en présence.

Ces produits intermédiaires se décomposent dans les conditions mêmes où ils prennent naissance. Nous avons donc ici le caractère essentiel des phénomènes catalytiques. La substance qui accélère la réaction ne fait pas partie du produit terminal de cette réaction, et, par suite, il n'existe pas de relation stœchiométrique entre cette substance et les matières finalement obtenues. Le fait qu'il puisse se for-

mer des produits intermédiaires instables de ce genre s'explique par la loi générale d'après laquelle les formes plus instables prennent naissance les premières (p. 246).

On peut aussi se demander si *tous* les phénomènes catalytiques pourront être interprétés de la façon que nous venons d'indiquer. Il n'est pas possible pour le moment de répondre d'une façon arrêtée à cette question; cependant la chose n'est pas vraisemblable. Les phénomènes catalytiques dans lesquels le rôle des produits intermédiaires est démontré ont été appelés *catalyses de transmission*.

Comparaison des composés oxygénés de l'azote avec ceux des halogènes. — Entre les acides qui dérivent de l'azote par combinaison avec l'oxygène et les composés correspondants des halogènes, il existe une analogie frappante, qui se traduit non seulement par la similitude des formulés, mais aussi par les caractères relatifs à la solubilité et à la stabilité, ainsi que par l'isomorphisme des sels qui se correspondent. Cette analogie apparaît dans le Tableau ci-dessous.

.....		Acide perchlorique.....	HClO_4
Acide azotique.....	HNO_3	Acide chlorique.....	HClO_3
Acide azoteux.....	HNO_2	Acide chloreux.....	HClO_2
Acide hypoazoteux.....	HNO	Acide hypochloreux...	HClO
Peroxyde d'azote.....	NO_2	Peroxyde de chlore....	ClO_2
Bioxyde d'azote.....	NO
Protoxyde d'azote.....	N_2O	Protoxyde de chlore...	Cl_2O

Dans les deux séries la stabilité croît avec la richesse en oxygène. Mais d'une manière générale les composés chlorés sont moins stables que ceux de l'azote.

Les deux principaux composés, l'acide chlorique et l'acide azotique, ne forment que des sels solubles.

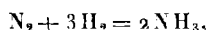
Ammoniaque. — L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir en formant un composé qui contient trois poids de combinaison d'hydrogène pour un d'azote. Le poids molaire de cette substance est 17,1; il répond à la formule NH_3 . C'est une matière gazeuse, soluble dans l'eau, et qui a une odeur piquante très caractéristique.

Si, après avoir mélangé de l'azote et de l'hydrogène dans le rapport de un volume pour trois volumes, on fait éclater dans le mélange une étincelle électrique, on n'observe pas de combinaison avec explosion. De même, quand on chauffe du gaz ammoniac ou qu'on y fait passer des étincelles électriques, il ne se produit pas de décomposition explosive. Mais dans les deux cas il y a des modifications: dans le

premier il se forme un peu d'ammoniaque, dans le second il s'en décompose une certaine quantité. En prolongeant l'action assez longtemps, on finit par obtenir dans les deux cas le même résultat : 2 pour 100 de la quantité totale à l'état d'ammoniaque, et le reste, soit 98 pour 100, à l'état d'éléments non combinés. Tel est l'équilibre chimique qui s'établit entre les diverses matières dans les circonstances que nous venons d'expliquer, et par des réactions s'accomplissant avec une extrême lenteur.

En retirant du mélange l'ammoniaque à mesure qu'il se forme, on peut arriver à faire entrer en combinaison la totalité des éléments. C'est ce qui se produit, par exemple, quand on met un acide en contact avec le gaz. L'ammoniaque est absorbé par les acides; en faisant passer constamment des étincelles dans le mélange préalablement placé sur un acide, on finit par faire disparaître tout le gaz.

Comme le montre l'équation



lorsque les éléments de l'ammoniaque entrent en combinaison, le volume total passe de 4 à 2, c'est-à-dire qu'il diminue de moitié. Quand on décompose l'ammoniaque, on constate la variation de volume inverse.

La variation d'énergie liée à ce phénomène est exprimée par l'équation suivante



L'ammoniaque est très soluble dans l'eau; l'eau en absorbe, à la température ordinaire, environ 800 fois son volume, ce qui correspond à 0,6 de son poids. Néanmoins il vérifie dans une certaine mesure la loi de Henry, surtout à température élevée. En chauffant la solution, on peut en expulser tout l'ammoniaque. De ce fait on conclut avec certitude que le point d'ébullition d'une solution ammoniacale doit être moins élevé que celui de l'eau pure. Car, s'il y avait une solution dont le point d'ébullition fût plus élevé, en distillant on verrait cette solution subsister, et finir par passer en conservant une composition constante.

La solution aqueuse d'ammoniaque bleuit le papier de tournesol rouge; elle contient par conséquent une matière basique. Comme toute matière basique doit contenir l'ion hydroxyle OH' , on est obligé d'admettre que l'ammoniaque dissous dans l'eau s'est transformé au moins en partie en une combinaison renfermant le groupe hydroxyle. Comme cela n'a pu avoir lieu que par fixation des éléments de l'eau, il doit exister dans la solution un composé répondant à la formule

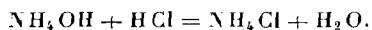
générale $\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O}$. De tous les faits connus, il résulte que le nombre n n'est autre que 1; la formule du composé en question est donc $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ou, en faisant ressortir le groupe hydroxyle, NH_4OH .

De même que dans l'acide azotique nous avons trouvé un ion composé NO_3^- analogue à l'ion simple Cl^- de l'acide chlorhydrique, de même nous concluons de ce qui précède que la solution d'ammoniaque contient, outre l'hydroxyle, le cation composé NH_4^+ , analogue à l'ion sodium Na^+ . Comme il est uni à un ion hydroxyle, il est monovalent comme l'ion potassium ou l'ion sodium. A d'autres égards encore, et notamment par le système cristallin de ses sels, l'ion NH_4^+ est très analogue à l'ion potassium. On appelle l'ion NH_4^+ *ion ammonium*.

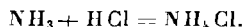
Il faut donc considérer l'ammoniaque NH_3 comme l'*anhydride* de l'hydrate d'ammonium NH_4OH . Jusqu'à présent on n'a pas réussi à isoler à l'état pur l'hydrate d'ammonium, de même qu'on connaît l'anhydride de l'acide sulfureux SO_2 , et non l'acide sulfureux H_2SO_3 lui-même. Mais l'existence de l'hydrate d'ammonium, ou plutôt de l'ion ammonium NH_4^+ , est tout aussi peu douteuse que celle de l'ion SO_3^- de l'acide sulfureux.

La principale raison d'affirmer l'existence de l'ion ammonium est qu'il existe un très grand nombre de sels, qu'on obtient en faisant réagir l'ammoniaque avec les acides, et qui contiennent tous l'ion NH_4^+ . Cet ion présente une série de propriétés bien définies, comme tout autre ion simple ou composé.

Si, par exemple, on fait agir une solution aqueuse d'ammoniaque sur une solution d'acide chlorhydrique, on obtient la réaction ordinaire de la formation d'un sel à partir d'un acide et d'une base (p. 236). Le phénomène a lieu suivant l'équation



L'action des acides sur l'hydrate d'ammonium met en liberté exactement autant d'eau qu'en absorbe la formation de l'hydrate d'ammonium à partir de l'eau et de l'ammoniaque. Il en résulte que cette eau n'est pas nécessaire à la formation des sels et qu'on obtient le même produit si l'on met simplement en présence l'ammoniaque et l'acide. Par exemple,



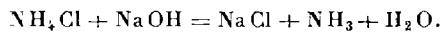
Cette réaction a lieu en fait, et on la rend bien visible en plaçant l'une à côté de l'autre, dans une large éprouvette, une capsule contenant de l'acide chlorhydrique concentré et une capsule contenant

une solution d'ammoniaque. Les deux substances se rencontrent à l'état gazeux, et comme le composé NH_4Cl qu'elles forment, et qu'on appelle *chlorure d'ammonium*, n'est pas volatil à la température ordinaire, il apparaît sous la forme d'une buée blanche, formant un nuage au-dessus des deux capsules.

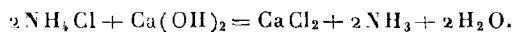
Il suffit de si faibles quantités d'ammoniaque pour qu'il se forme une buée visible, que cette réaction sert à déceler la présence de l'ammoniaque. Si, de l'ouverture d'un récipient où se forme de l'ammoniaque, on approche un bâton de verre humecté d'acide chlorhydrique, l'ammoniaque se trahit immédiatement par la production d'une buée.

De l'ammoniaque en solution aqueuse, une faible partie seulement se trouve à l'état d'hydrate dissocié. Il en résulte que les propriétés basiques de la solution d'ammoniaque ne sont pas, à beaucoup près, aussi développées que celles de la solution correspondante d'hydrate de sodium par exemple. En étudiant la conductibilité électrique, ce qui est le moyen le plus commode de mesurer la quantité d'ions présents, on trouve que, dans une solution d'ammoniaque à 1 pour 100, il n'existe, à l'état de dissociation en ion ammonium et ion hydroxyle, qu'environ 0,005 de la quantité totale d'hydrate d'ammonium qui pourrait se former. D'ailleurs, de ce que la loi d'absorption de Henry s'applique approximativement à l'ammoniaque, on peut conclure que la plus grande partie du gaz dissous reste à l'état d'ammoniaque ou de simple hydrate, et que la quantité dissociée en ions est peu considérable. L'acide chlorhydrique, qui est au contraire très dissocié, présente des écarts considérables par rapport à la loi de Henry (p. 215). Beaucoup d'autres phénomènes, que nous étudierons plus tard, montrent encore que l'ammoniaque est une base assez faible, c'est-à-dire une base formant peu d'ion hydroxyle.

Pour préparer l'ammoniaque, on chauffe en présence d'une autre base les sels ammoniacaux qu'on obtient en grandes quantités comme produits accessoires de la fabrication du gaz d'éclairage. Il se forme d'abord de l'hydrate d'ammonium, mais comme ce composé n'est pas stable, il se décompose aussitôt en ammoniaque et en eau, et l'ammoniaque se dégage à l'état gazeux. Ainsi la réaction du chlorure d'ammonium avec la soude donne de l'ammoniaque suivant l'équation



Dans l'industrie on remplace la soude par l'hydrate de calcium qui coûte moins cher. Le calcium étant bivalent, le phénomène a pour équation

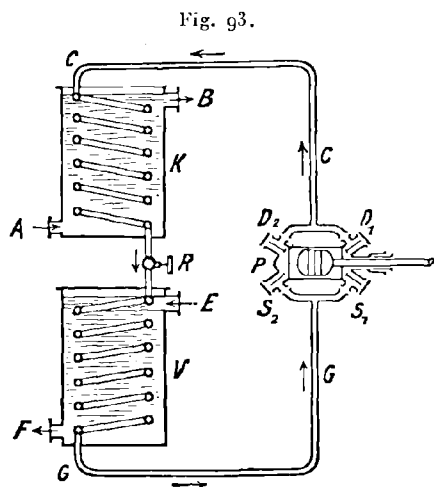


On conduit le gaz ammoniac obtenu dans l'eau, et on le conserve ou on l'expédie à l'état de solution aqueuse. Par abréviation on donne généralement à la solution le nom d'*ammoniaque*. On l'appelle encore *esprit de sel ammoniacal*, parce qu'elle dérive du chlorure d'ammonium, autrefois appelé *sel ammoniac*. La solution sent fortement le gaz ammoniac, et quand on élève la température elle en dégage plus ou moins suivant son degré de saturation. C'est la source de gaz ammoniac la plus facile à utiliser, puisqu'il suffit de la chauffer. On se débarrasse de la vapeur d'eau entraînée avec l'ammoniaque en faisant passer le gaz sur de l'hydrate de sodium solide.

La température critique de l'ammoniaque est $+130^{\circ}$. Il est donc liquéfiable par compression à la température ordinaire. A 10° , il se liquéfie sous une pression comprise entre 6^{atm} et 7^{atm} . Son point d'ébullition sous la pression atmosphérique est voisin de $-35^{\circ},5$. A basse température, l'ammoniaque liquide, qui est incolore, se solidifie en une masse blanche, dont le point de fusion est -74° .

Comme par les conditions de sa liquéfaction l'ammoniaque est très propre à la production des basses températures, on l'emploie en grand dans les appareils frigorifiques. Le principe de la méthode est le suivant : on liquéfie l'ammoniaque par compression, et l'on fait absorber la chaleur ainsi produite par de l'eau à la température ordinaire. Puis on vaporise l'ammoniaque liquide, ce qui absorbe de la

chaleur ; on emprunte la chaleur nécessaire à une solution saline dont le point de congélation est suffisamment bas. Une fois abaissée à la température qu'on veut obtenir, la solution est dirigée vers l'endroit où sera utilisée son action réfrigérante. L'ammoniaque gazeux est ramené à l'appareil ; il en est de même de la solution saline, qui, en servant comme réfrigérant, a repris une température plus élevée.

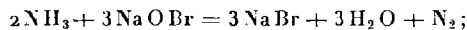


La figure 93 représente schématiquement le type de presque toutes les machines réfrigérantes à l'ammoniaque actuellement employées. P est une pompe, munie de soupapes D servant à la compression et de soupapes S

servant à l'aspiration. Cette pompe refoule l'ammoniaque dans le réfrigérant K, où il est liquéfié et prend la température de l'eau de l'enceinte réfrigérante. L'ammoniaque liquide passe par le robinet de réglage R dans l'enceinte de vaporisation V, où il se vaporise par aspiration; dans l'enceinte V circule la solution saline, qui sort par l'orifice F et rentre réchauffée par l'orifice E. Tel est le cycle complet des opérations.

Comme de la chaleur ne peut passer spontanément d'une température basse à une température plus élevée, cette série d'opérations nécessite une dépense de travail. Le travail est fourni par la machine qui met en action la pompe P. Le travail à fournir croît avec la quantité de chaleur qu'il faut retirer à la solution saline, et avec l'abaissement de température qu'il faut obtenir.

Pour démontrer la composition chimique de l'ammoniaque, on se sert de la décomposition de l'ammoniaque par l'hypobromite de sodium ou « lessive de brome » (p. 271). L'équation de ce phénomène est la suivante :



l'hydrogène de l'ammoniaque est oxydé par l'oxygène de l'hypobromite, et l'azote se dégage à l'état gazeux.

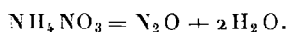
Pour réaliser l'expérience on recueille sur le mercure une certaine quantité de gaz ammoniac mesurée à l'avance, et l'on ajoute un peu d'eau. Très rapidement le mercure monte dans le tube, ce qui prouve la vitesse considérable avec laquelle l'eau a dissous le gaz ammoniac. On a préparé de la lessive de brome en dissolvant 10^g de soude dans 100^g d'eau et en ajoutant à la solution conservée froide 6^{cm}³ de brome. En se servant d'une pipette recourbée à son extrémité inférieure, on introduit un peu de cette solution dans la solution d'ammoniaque. Il se dégage de l'azote qui, si l'on rétablit la pression primitive du gaz ammoniac, occupe la moitié du volume que ce gaz occupait. On reconnaît que c'est bien de l'azote à ce qu'il ne brûle pas et n'entretient pas la combustion.

Comme l'ammoniaque contient de l'hydrogène, il est combustible, mais sa vitesse de combustion est trop faible pour qu'un courant de gaz ammoniac brûle dans l'air. Dans l'oxygène pur, au contraire, la combustion se produit. Si l'on chauffe dans un verre une solution concentrée d'ammoniaque, et qu'on fasse passer de l'oxygène à la surface du liquide, le mélange de gaz ainsi obtenu est inflammable. Autour du tube d'oxygène se produit une flamme verdâtre et le gaz brûle avec un bruit sifflant. La combustion ne donne pas de l'azote,

mais de l'acide azoteux et de l'acide azotique, qui donnent des sels en s'unissant à l'ammoniaque en excès.

Le platine chauffé accélère par action catalytique la combustion de l'ammoniaque. Si l'on suspend, dans un mélange d'ammoniaque avec de l'oxygène ou de l'air, une spirale de platine chauffé, elle reste rouge, et il se forme des nuages de nitrate et de nitrite d'ammonium. En faisant passer rapidement de l'ammoniaque, mélangé à de l'air en excès, sur une lame de platine chauffée dont la surface est recouverte d'un peu de mousse de platine, on peut amener tout cet ammoniaque à l'état d'acide azotique.

Parmi les sels d'ammonium, ceux que forment l'acide azotique et l'acide azoteux sont pour nous d'une importance particulière. L'azotate d'ammonium forme de grands cristaux, très solubles dans l'eau et qui provoquent en se dissolvant un refroidissement considérable. Ils déflagrent si on les place sur des charbons ardents, et, si on les chauffe avec précaution, ils se décomposent en eau et en protoxyde d'azote



C'est le procédé le plus commode et le plus employé pour préparer le protoxyde d'azote (p. 396).

L'azotite d'ammonium se décompose d'une manière analogue, et beaucoup plus facilement :



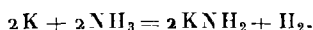
Il se forme ainsi de l'eau et de l'azote. La réaction est très facile à réaliser; elle a lieu d'une façon tumultueuse déjà au-dessous de 100°.

Pour la produire, il n'est pas nécessaire de préparer d'abord de l'azotite d'ammonium à l'état de pureté; il suffit de mettre en présence les ions NH_4^+ et NO_2^- , par exemple, de chauffer en solution aqueuse un azotite soluble (comme l'azotite de sodium du commerce) avec un sel d'ammonium (comme le sulfate d'ammonium); on obtient ainsi un dégagement régulier d'azote.

On a soutenu que la réaction inverse a lieu également : il se formerait de l'azotite d'ammonium par combinaison d'azote libre avec l'eau, en particulier quand de l'eau s'évapore à l'air. D'une façon générale il est bien vrai que toute réaction chimique qui a lieu en un certain sens se produit également dans le sens contraire; mais il s'agit de savoir quelles sont les *quantités* de matières qui se forment. Quoiqu'on n'ait pas fait à ce sujet de mesures exactes, il y a lieu de penser que suivant toute vraisemblance il ne se forme aux dépens de

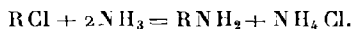
l'azote et de l'eau que des quantités extrêmement faibles d'azotite d'ammonium. Il est donc bien douteux qu'on puisse déceler la quantité d'azotite d'ammonium ainsi produite, ou vérifier si l'azotite d'ammonium dont on constate la présence est dû à cette réaction.

Composés amidés. — Quand on chauffe du potassium dans du gaz ammoniac, il se transforme en une masse blanche qui, une fois fondue, présente une couleur bleue; en même temps il se dégage de l'hydrogène. La substance obtenue répond à la formule KNH_2 ; elle se forme suivant l'équation



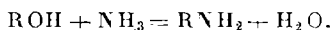
De même que l'acide chlorhydrique HCl et que l'eau H_2O , l'ammoniac NH_3 peut perdre un de ses poids de combinaison d'hydrogène, cet hydrogène étant remplacé par du potassium ou par un autre métal. Mais la substitution a lieu plus difficilement pour H_2O que pour HCl , et pour NH_3 que pour H_2O . La plupart des métaux déplacent l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; peu de métaux déplacent l'hydrogène de l'eau; les métaux alcalins seuls déplacent l'hydrogène de l'ammoniac. De plus, le composé obtenu est assez instable; quand on le chauffe fortement il se décompose, et en présence de l'eau il se transforme en hydrate de potassium et ammoniac, de la même manière qu'un hydrate métallique, en présence de l'acide chlorhydrique, donne un chlorure métallique et de l'eau.

Le groupe NH_2 , obtenu en soustrayant à l'ammoniac un de ses poids de combinaison d'hydrogène, joue dans beaucoup de composés un rôle analogue à celui du groupe hydroxyle, qui dérive de l'eau de la même manière. On appelle le groupe NH_2 *amide*; ainsi le composé KNH_2 s'appelle *amidure de potassium*. Le groupe amide est présent dans un grand nombre de composés. Comme il dérive de l'ammoniac par perte d'un hydrogène, il est univalent et peut remplacer le chlore, l'hydrogène ou l'hydroxyle. Le moyen le plus aisé pour obtenir des combinaisons amidées à partir des composés du chlore qui sont moins stables consiste à traiter ces composés par l'ammoniac. Le chlore se déplace en formant avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; cet HCl se combine généralement aussitôt avec le surplus de l'ammoniac, et donne du chlorure d'ammonium; le groupe amide prend la place du chlore suivant l'équation générale



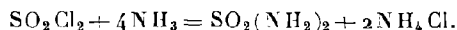
Une seconde méthode de préparation des composés amidés consiste

à faire agir l'ammoniaque sur des composés de l'hydroxyle



La réaction a lieu, en général, à température assez élevée.

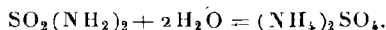
Par exemple, en faisant agir de l'ammoniaque sur du chlorure de sulfuryle, on obtient l'*amidure de sulfuryle*, qu'on appelle plus brièvement *sulfamide*



Pour que la température ne s'élève pas trop, il faut dissoudre le chlorure de sulfuryle dans un liquide convenablement choisi, et faire arriver lentement l'ammoniaque.

Le sulfamide est un composé incolore, cristallisable, assez soluble dans l'eau, et qui ne présente plus les propriétés acides de l'acide sulfurique : ce n'est pas non plus un sel, car la solution de sulfamide n'a pas de conductibilité électrique appréciable.

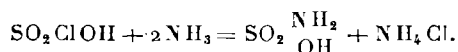
Quand on conserve assez longtemps la solution aqueuse de sulfamide, la conductibilité électrique augmente peu à peu, ce qui démontre qu'il se forme un sel. Le sulfamide a fixé de l'eau, suivant l'équation



Le sel obtenu est donc du sulfate d'ammonium.

Cette réaction est générale : les combinaisons amidées donnent, sous l'action de l'eau, des composés de l'hydroxyle et en outre de l'ammoniaque. Cette réaction est l'inverse de celle que nous avons indiquée (p. 412) pour la préparation des composés amidés ; ce changement de sens résulte de la loi de l'action de masse. Si l'on enlève l'eau, il peut se former à nouveau de l'amide aux dépens de l'ammoniaque et du composé de l'hydroxyle. Au contraire, si l'eau est *en excès*, il se forme de ce composé aux dépens de l'amide.

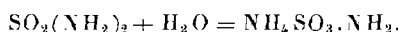
On peut se demander s'il n'existe pas entre le sulfamide et le sulfate d'ammonium une substance intermédiaire, de même que l'acide chlorosulfurique est une étape intermédiaire entre le chlorure de sulfuryle et l'acide sulfurique. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi. On obtient, aux dépens de l'acide chlorosulfurique et de l'ammoniaque, l'*acide sulfamique*



Cette substance contient encore un hydrogène acide ; c'est donc un acide monobasique. Elle est incolore, elle cristallise bien et se

dissout bien dans l'eau. La solution a une réaction acide, mais c'est un acide plus faible que l'acide sulfurique. Ce phénomène est général : l'introduction d'un radical amide affaiblit les propriétés acides.

On obtient l'acide sulfamique à l'état de sel ammoniacal, en faisant agir lentement de l'eau sur une solution de sulfamide

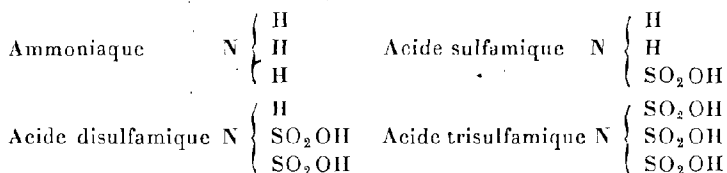


Cette réaction met encore mieux en évidence le caractère de l'acide sulfamique, étape intermédiaire entre le sulfamide et l'acide sulfurique.

Le même composé prend encore naissance dans un certain nombre d'autres réactions, dont plusieurs seront indiquées dans la suite de cet Ouvrage.

On peut aussi le considérer comme dérivant de l'ammoniaque : un des hydrogènes de l'ammoniaque s'unissant à un des hydroxyles de l'acide sulfurique pour former de l'eau, les deux radicaux restant s'unissent en donnant précisément l'acide sulfamique.

Il y a lieu de se demander si l'ammoniaque subit plusieurs fois cette transformation, s'il peut échanger de la même manière deux ou trois de ses hydrogènes. L'expérience montre qu'il en est ainsi, et l'on connaît les substances suivantes :



Nous n'insisterons pas sur le mode de préparation et les propriétés de ces substances. Nous ne les avons citées ici que pour montrer comment le raisonnement par analogie, qui consiste à conclure de la possibilité d'une réaction la possibilité d'autres réactions analogues, peut servir de point de départ à la recherche de matières nouvelles. Ce genre de raisonnement ne conduit pas toujours à des résultats positifs; il peut se présenter des cas où l'analogie supposée se trouve inexacte ou invérifiable. Mais le procédé réussit dans un très grand nombre de cas, et c'est un de ceux qui servent le plus à développer la Science par la découverte de composés nouveaux.

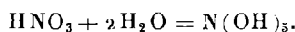
Avec ces quelques substances nous n'épuisons pas la série des dérivés azotés de l'acide sulfurique. Mais nous ne pouvons entrer dans de plus grands détails au sujet de cette catégorie de composés.

Beaucoup de composés contenant le groupe hydroxyle peuvent,

comme l'acide sulfurique, former des amides et autres dérivés analogues. Il existe, par exemple, un amide de l'acide azotique NO_2NH_2 . Nous n'en exposerons pas le mode de préparation. Il se présente à l'état de masse blanche, cristalline, et à 70° se décompose rapidement en eau et protoxyde d'azote. Cette facilité avec laquelle il se décompose empêche de le préparer en chauffant le nitrate d'ammonium. Pour préparer les autres acides-amides, au contraire, c'est un procédé assez généralement employé que de traiter par la chaleur le sel ammoniacal de l'acide considéré.

Autres combinaisons de l'azote avec l'oxygène et l'hydrogène. — Outre les composés de l'azote ci-dessus décrits, il en existe encore un certain nombre qui contiennent à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène. On peut réunir toutes ces matières en un Tableau d'ensemble de la façon suivante.

En ajoutant $2\text{H}_2\text{O}$ à l'acide azotique, qui représente le degré d'oxydation le plus élevé de l'azote, on obtient un composé fictif qu'on peut considérer comme formé de 5 groupes hydroxyles pour 1 poids de combinaison d'azote :



Si maintenant l'on remplace l'un après l'autre par de l'hydrogène les différents groupes hydroxyles (après avoir doublé la formule, afin de pouvoir exprimer les composés azotés contenant 2N), on obtient la série suivante :

{ Acide azotique.....	$\text{N}_2(\text{OH})_{10}$	$= 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$
{ Anhydride azotique.....		$= 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$
{ Peroxyde d'azote.....	$\text{N}_2(\text{OH})_9$	$\text{H} = 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4$
{ Acide azoteux.....	$\text{N}_2(\text{OH})_8$	$\text{H}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NHO}_2$
{ Anhydride azoteux.....		$= 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$
{ Bioxyde d'azote.....	$\text{N}_2(\text{OH})_7$	$\text{H}_3 = 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
{ Acide hypoazoteux.....	$\text{N}_2(\text{OH})_6$	$\text{H}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
{ Protoxyde d'azote.....		$= 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}^2\text{O}$
{ Azote.....	$\text{N}_2(\text{OH})_5$	$\text{H}_5 = 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
{ Hydroxylamine.....	$\text{N}_2(\text{OH})_4$	$\text{H}_6 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_2(\text{OH})$
{ Hydrate d'hydrazine.....	$\text{N}_2(\text{OH})_3$	$\text{H}_7 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_5(\text{OH})$
{ Hydrazine.....		$= 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4$
{ Hydrate d'ammonium.....	$\text{N}_2(\text{OH})_2$	$\text{H}_8 = 2\text{NH}_3(\text{OH})$
{ Ammoniaque.....		$= 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
{ Inconnu.....	$\text{N}_2(\text{OH})$	H_9
{ Inconnu.....	$\text{N}_2(\text{H})_{10}$	$= 2\text{NH}_3$

D'après ce Tableau, l'ammoniaque apparaît comme le dernier terme connu de la série des réductions successives de l'acide azotique; entre

l'ammoniaque et l'azote, qui est au milieu, il existe deux termes intermédiaires connus, qu'on appelle l'un « hydroxylamine » et l'autre diamide ou hydrazine.

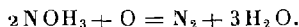
L'*hydroxylamine* prend naissance quand on réduit, dans certaines conditions, l'acide azotique ou d'autres composés oxygénés de l'azote. On l'obtient généralement à l'état de chlorhydrate; pour isoler l'hydroxylamine pure, on décompose ce sel au moyen d'une base en évitant la présence de l'eau, et l'on distille dans l'air raréfié. L'hydroxylamine est un composé blanc cristallin, qui fond à 33° et se décompose très facilement. La décomposition a lieu avec explosion quand on chauffe fortement; si l'on élève peu la température, il se produit seulement un dégagement tumultueux de gaz.

L'hydroxylamine se dissout dans l'eau en donnant un liquide de réaction alcaline. Il est plus facile d'obtenir cette solution aqueuse en décomposant les sels de l'hydroxylamine par des bases convenablement choisies, par exemple, le sulfate d'hydroxylamine par l'hydrate de baryum (p. 346). Quand on distille cette solution, une partie de l'hydroxylamine passe avec la vapeur.

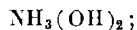
Comme on peut le présumer étant donnée sa réaction alcaline, la solution contient une base, dont la dissociation donne de l'ion hydroxyle. Comme les sels de l'hydroxylamine répondent tous à la formule générale $\text{NOH}_4 \cdot \text{A}$, dans laquelle A représente un anion monovalent, le cation des sels de l'hydroxylamine est NOH_4^+ , et la matière basique que contient la solution aqueuse a pour formule NOH_4OH .

Cette base est extrêmement faible, bien moins dissociée encore que l'ammoniaque. Comme elle se décompose assez facilement, on n'a pas encore pu en mesurer exactement la conductibilité électrique.

En présence des oxydants, l'hydroxylamine libre ou en combinaison saline est très instable : elle se décompose en donnant de l'azote et de l'eau :



L'oxygène que contiennent l'hydroxylamine libre et ses sels a été considéré comme uni à l'hydrogène en un groupe hydroxyle : on a attribué à l'hydroxylamine la formule $\text{NH}_2(\text{OH})$, et c'est de cette hypothèse que dérive son nom. D'après cela, la base contenue dans la solution aqueuse d'hydroxylamine devrait répondre à la formule



elle contiendrait donc deux hydroxyles, et, par suite, serait bivalente et pourrait former des sels du type NH_3A_2 , A représentant un anion monovalent. Or on ne connaît pas de sels de l'hydroxylamine répon-

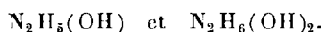
dant à ce type; on ne trouve donc de ce côté rien qui confirme directement la formule hypothétique de l'hydroxylamine. Mais du fait que l'hydroxylamine est une base très faible, il n'est guère vraisemblable qu'elle forme des sels contenant deux anions. On compte bien parmi les acides oxygénés des composés qui contiennent le groupe hydroxyle et ne présentent aucune propriété basique. La non existence des sels divalents ne détruit donc pas l'hypothèse d'après laquelle l'oxygène de l'hydroxylamine fait partie d'un groupe hydroxyle; et comme certains faits de la chimie organique sont en faveur de cette hypothèse, elle mérite d'être conservée.

Hydrazine. — En réduisant les composés oxygénés supérieurs de l'azote dans certaines conditions, qu'il est impossible actuellement de définir d'une façon scientifique, on obtient encore un autre produit basique, intermédiaire en tant que base entre l'hydroxylamine et l'ammoniaque. Il répond à la formule N_2H_4 ; on le prépare en décomposant ses sels par des bases, avec formation d'eau.

On appelle cette substance l'*hydrazine*, ou encore la *diamide*; le mot amide est employé depuis longtemps pour désigner le groupement atomique NH_2 (p. 411).

L'hydrazine est un liquide incolore, qui bout à 114° et se solidifie à 1° . Elle se combine avec l'eau en donnant un hydrate N_2H_6O , qui se volatilise sans se décomposer. Cet hydrate se dissout dans l'eau en excès, la solution aqueuse a une réaction alcaline; en la neutralisant par les acides, on obtient les sels de l'hydrazine.

On connaît deux séries de sels de l'hydrazine: les uns contiennent un équivalent d'acide, les autres deux. Ceux de la première série répondent à la formule générale N_2H_5A ; ceux de la seconde série, à la formule $N_2H_6A_2$. Les hydrates correspondants ont donc respectivement pour formule



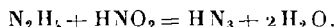
Les sels de la seconde série sont d'ailleurs très instables; ils se décomposent aisément en donnant des sels de la première série et des acides libres. En solution aqueuse, cette décomposition a lieu presque intégralement. La solution aqueuse de la base libre elle-même est donc essentiellement constituée par l'hydrate $N_2H_5(OH)$ et par les ions de cette base monoacide, $N_2H_5^+$ et OH^- . Il existe aussi, dans la solution, mais en quantités tout à fait faibles, les ions $N_2H_6^{++}$ et $2OH^-$, dérivant des précédents par addition d'eau.

Les solutions d'hydrazine ont une action fortement réductrice; elles

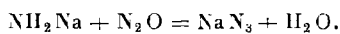
sont encore plus énergiques à cet égard que les solutions d'hydroxylamine.

Acide azothydrique. — Comme dernier composé de la série, il faut citer l'acide N^3H . Cette substance n'a pas trouvé place dans le Tableau général de la page 414, parce qu'elle contient trois poids de combinaison d'azote, tandis que les termes de ce Tableau en contiennent deux seulement.

L'acide azothydrique a été d'abord obtenu par décomposition de certains composés organiques de constitution compliquée. Plus tard, seulement, on a appris à le préparer à l'aide de substances plus simples. Un des modes de préparation les plus simples consiste à faire réagir l'hydrazine et l'acide azoteux en solution aqueuse. Il se produit la réaction suivante :



De plus, on obtient le sel de sodium NaN_3 de l'acide azothydrique en faisant arriver sur de l'amidure de sodium (p. 411) chauffé du protoxyde d'azote. On obtient la réaction



On met l'acide azothydrique en liberté en distillant la solution aqueuse de son sel de sodium après avoir ajouté de l'acide sulfurique.

Quand on distille une solution aqueuse d'acide azothydrique, obtenue par un procédé quelconque, l'acide passe d'abord, et en se servant de matières desséchantes on peut le rendre tout à fait pur. Dans cet état, il se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, d'odeur forte et très désagréable, qui bout à 37° et fait explosion facilement et avec violence. Beaucoup de ses sels présentent à l'état solide la même propriété. En solution, au contraire, l'acide azothydrique est assez stable.

Les propriétés acides de ce composé sont nettement caractérisées, mais peu énergiques : une solution aqueuse contenant 1 pour 100 d'acide azothydrique en contient 0,008 dissocié à l'état d'ions. C'est à cause de ce faible degré de dissociation qu'on peut isoler par distillation l'acide azothydrique en solution aqueuse. Les ions de cet acide sont l'hydrogène et le groupe N_3' ; aussi appelle-t-on parfois *azotures* les sels de l'acide azothydrique.

L'azote en combinaison organique. — Nous avons déjà dit que l'azote est un élément essentiel de tous les êtres vivants; on le trouve

tout spécialement dans les substances dont les transformations présentent des rapports particulièrement étroits avec les phénomènes vitaux. Aussi est-il très important de se rendre compte du cycle de l'azote dans les organismes.

L'azote libre est chimiquement très indifférent, et l'on ne connaît pas de substance qui entre en réaction chimique avec lui à la température ordinaire. Aussi a-t-on cru longtemps que les êtres vivants étaient réduits à utiliser l'azote combiné qui se trouve à leur disposition sur la surface terrestre. Et il est bien vrai que les engrais provenant d'excréments animaux doivent une partie de leur action à l'azote combiné qu'ils contiennent : cet azote assimilé par les plantes peut ensuite repasser de nouveau dans les organismes animaux.

Mais, à part cet azote, il en existe toujours dans l'eau de pluie de petites quantités à l'état d'ammoniac. Elles peuvent provenir en partie de l'azote organique, qui, s'étant dégagé dans l'air à l'état de gaz ammoniac, est ensuite absorbé par l'eau de pluie. Mais l'ammoniac de l'eau de pluie se présente très souvent à l'état de nitrate d'ammoniac. L'acide azotique nécessaire à la production de ce composé provient vraisemblablement des décharges électriques qui ont lieu dans l'air : ces décharges déterminent sans doute la combinaison de l'azote libre avec l'oxygène. Voilà donc, au moins, une source grâce à laquelle peut augmenter la quantité totale d'azote combiné.

De plus, on a trouvé dans ces derniers temps que certains organismes inférieurs forment des substances qui s'unissent à l'azote libre et peuvent le transformer en azote combiné. Ces organismes sont quelquefois isolés; le plus souvent ils existent en symbiose avec des plantes d'organisation plus élevée, en particulier des papillonacées ou légumineuses (lupins, trèfle, haricots, pois); c'est sur les racines de ces plantes qu'ils se développent. Ces organismes eux aussi contribuent à augmenter la quantité totale d'azote combiné. Il n'y a donc pas lieu de craindre que la surface terrestre s'appauvrisse en azote combiné dans un avenir prochain. Du reste, on a découvert dans ces derniers temps un moyen industriellement applicable de transformer l'azote libre de l'air en combinaisons qui peuvent servir d'engrais.



CHAPITRE XV.

PHOSPHORE.

Généralités. — Le mot phosphore, *porteur de lumière*, servait autrefois à désigner toutes les substances qui ont la propriété d'émettre de la lumière sans présenter pour cela une température élevée. On trouve un vestige de ce fait linguistique en physique, où l'on appelle phosphorescence la propriété que possèdent certains corps d'émettre des radiations lumineuses lorsqu'ils ont été exposés à l'action de la lumière. Actuellement on réserve le nom de phosphore à un élément unique, qui a bien la propriété d'être lumineux à basse température, pour des raisons d'ailleurs toutes spéciales.

Le phosphore a été découvert vers 1670 par un alchimiste nommé Brandt, qui l'obtenait en distillant les résidus de l'évaporation de l'urine humaine. Son procédé, quoiqu'il le tint secret, fut bientôt retrouvé par Kunckel, en Allemagne, et par Boyle, en Angleterre. Peu de temps après, Gahn et Scheele trouvèrent que les os des vertébrés fournissent du phosphore en quantité bien plus abondante. Encore aujourd'hui c'est surtout avec les os qu'on prépare le phosphore.

Le principe de cette préparation est de réduire par le carbone le composé oxygéné du phosphore qui se trouve dans les os, l'acide phosphorique : le carbone se combine à l'oxygène, et le phosphore est mis en liberté et distille. Nous ne pouvons expliquer ici tous les détails de cette réaction; nous la décrirons plus tard avec plus de précision.

Dans la nature, le phosphore n'existe qu'à l'état de sels de cet acide phosphorique dont nous venons de parler. Ces composés sont très répandus, mais ne se trouvent nulle part en très grande quantité. Ils sont très importants pour la vie organique, car le protoplasme des cellules, la substance qui est le siège des phénomènes vitaux proprement dits, contient en règle générale de petites quantités de

phosphore. En particulier, les nerfs et le cerveau sont relativement riches en phosphore; le phosphore s'y trouve à l'état de composés dérivant de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est de plus une substance indispensable à la croissance des plantes. Comme le sol n'est généralement pas riche en acide phosphorique, on lui ajoute de cette substance quand on veut faire de la culture intensive. Les engrais phosphatés artificiels jouent un rôle très important en économie agricole.

Formes allotropiques du phosphore. — Le phosphore libre se présente sous deux formes très différentes, dont les propriétés respectives divergent tellement qu'on les prendrait au premier abord pour deux substances tout à fait distinctes. La forme du phosphore la plus anciennement connue prend naissance quand on refroidit rapidement les vapeurs de phosphore; c'est ce qui a lieu dans le mode ordinaire de préparation. Ces vapeurs se condensent alors en une masse cirreuse, presque incolore à l'état pur, qui fond vers 44° et bout vers 287°. Cette substance est soluble dans un certain nombre de dissolvants et luit à l'air en produisant une sorte de fumée. C'est le *phosphore blanc*; on en obtient facilement de beaux cristaux du système cubique brillants comme du diamant, en faisant évaporer lentement à l'abri de l'air des solutions de phosphore (par exemple dans le sulfure de carbone), ou en sublimant lentement du phosphore dans un tube vide d'air, par l'action de faibles différences de température.

Le phosphore blanc fume et luit à l'air parce qu'il s'unit à l'oxygène de l'air et se transforme en différents produits d'oxydation, que nous décrirons plus tard. Par suite de cette réaction, le phosphore, au contact de l'air, disparaît peu à peu et finit par se transformer entièrement en un liquide acide, qui est la solution de ces produits d'oxydation dans l'eau empruntée à l'air ambiant.

Il suffit de chauffer légèrement le phosphore en présence de l'air pour qu'il s'enflamme et brûle avec une flamme claire et brillante. Les détails de ce phénomène ont été décrits plus haut (p. 19).

La seconde forme du phosphore, le *phosphore rouge*, se comporte d'une façon toute différente. On l'obtient en partant du phosphore blanc et en chauffant ce phosphore blanc à l'abri de l'air jusque entre 250° et 300°. Dans ces conditions, il apparaît dans le phosphore liquide incolore des croûtes de couleur rouge, et peu à peu presque tout le phosphore se transforme en une masse rouge solide. Cette masse contient encore, en général, de petites quantités de phosphore blanc; on s'en débarrasse en les dissolvant dans des liquides

convenablement choisis, et l'on obtient finalement une poudre rouge noir, qui peut rester à l'air longtemps sans s'altérer, qui ne se dissout pas en quantités appréciables dans les liquides qui dissolvent le phosphore blanc, qui ne luit pas et dont on peut élever notablement la température sans l'enflammer. De plus, le phosphore rouge n'est pas toxique, tandis que le phosphore blanc l'est à un haut degré.

Ces deux substances qui paraissent si différentes sont pourtant bien l'une et l'autre de l'élément phosphore, car d'une part elles se transforment l'une dans l'autre sans laisser de résidu; d'autre part, par les mêmes réactions, on obtient à partir de chacune d'elles les mêmes produits en quantités égales.

On appelle souvent le phosphore rouge phosphore amorphe. Cette désignation n'est pas exacte : en examinant au microscope, surtout à la lumière polarisée, les petites écailles dont se compose le phosphore rouge, on trouve qu'elles sont cristallines. La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge dégage une quantité de chaleur égale à 114^{kj}.

Transformations réciproques des deux formes du phosphore. — Nous avons vu que le phosphore blanc donne du phosphore rouge quand on le chauffe. La vitesse de cette transformation dépend beaucoup de la température : à 300° elle est moyenne; à 350° elle est si grande qu'il peut y avoir explosion. En effet, comme la transformation dégage une quantité de chaleur considérable, le phosphore s'échauffe spontanément davantage; par suite, la vitesse de transformation s'élève et la chaleur dégagée augmente assez pour qu'une partie du phosphore se vaporise.

Sous l'action catalytique de certaines substances, la vitesse peut augmenter assez pour qu'à basse température il se transforme déjà des quantités de matière considérables. L'iode, par exemple, même en très petites quantités, est une des substances qui accélèrent cette transformation par action catalytique. De même une solution de phosphore blanc dans du tribromure de phosphore (p. 432) donne vers 170° un dépôt composé de granulations très fines et d'un rouge très vif.

La lumière a sur ce phénomène le même genre d'influence. Les bâtons de phosphore blanc que l'on a conservés un certain temps dans un flacon de verre sont recouverts à leur surface d'une couche composée essentiellement de phosphore rouge. On reconnaît d'ordinaire sur ces bâtons que les parties extérieures les plus exposées à la lumière sont aussi celles qui ont pris la teinte la plus sombre.

On connaît donc beaucoup de circonstances où le phosphore blanc

se transforme en phosphore rouge. Pour réaliser la transformation inverse, au contraire, il n'existe qu'un seul procédé. Ce procédé consiste à vaporiser le phosphore rouge et à refroidir rapidement les vapeurs obtenues. Elles se condensent toujours en phosphore incolore, liquide ou solide.

En interprétant ces faits à l'aide de ce que nous avons appris à propos du soufre (p. 303) sur les relations entre les différentes formes d'une même substance, nous sommes amenés à considérer le phosphore blanc comme une forme plus instable que le phosphore rouge. C'est ce que tendent à prouver les divers phénomènes de transformation spontanée : à température élevée, sous l'action des catalyseurs et sous l'action de la lumière (bien qu'au sujet de ce dernier point il subsiste des doutes). Un autre argument dans le même sens est la solubilité beaucoup plus grande du phosphore blanc.

La formation du phosphore blanc à partir de la vapeur de phosphore constitue un nouveau cas de la loi suivant laquelle c'est la forme la plus instable qui prend naissance la première (p. 246).

Au sujet des matières polymorphes, deux cas peuvent se présenter. Ou bien il existe pour les deux formes une température de transformation, et de part et d'autre de ce point l'inégalité des stabilités change de sens : tel est par exemple le cas du soufre (p. 303). Ou bien dans tout le domaine des températures accessibles, jusqu'au point de fusion, une des deux formes est la forme stable, l'autre étant la forme instable ; tel est le cas du chlorure d'iode (p. 282). On appelle *énantiotropes* les matières de la première espèce, *monotropes* celles de la seconde espèce. Le rapport entre le phosphore blanc et le phosphore rouge est-il un rapport d'énantiotropie ou de monotropie ?

Aux températures élevées, en tout cas, le phosphore rouge est le plus stable, puisqu'il se forme spontanément aux dépens du phosphore blanc. A la température ordinaire la relation est la même, comme le démontre la solubilité du phosphore blanc plus grande que celle du phosphore rouge. Il y a donc lieu de considérer le phosphore comme monotrope, et le phosphore rouge est dans tous les cas une forme plus stable que le phosphore blanc. Il est la forme la plus stable même par comparaison avec le phosphore blanc liquide, puisque à température élevée il y a transformation du phosphore blanc liquide en phosphore rouge, le point de fusion du phosphore blanc étant 44°.

On pourrait faire à cette opinion une objection : c'est qu'à basse température on peut conserver du phosphore blanc très longtemps,

même en contact avec du phosphore rouge, sans que la transformation se produise. Mais ce fait prouve seulement qu'à la température ordinaire la vitesse de transformation est très petite. Ce n'est pas là une explication artificielle des faits constatés, mais une hypothèse fondée sur une analogie générale; on peut s'en rendre compte par les considérations suivantes.

Comme nous l'avons plusieurs fois signalé, la vitesse des réactions chimiques croît quand la température s'élève, de telle manière qu'à une élévation de température d'une dizaine ou d'une quinzaine de degrés, correspond une augmentation du simple au double. Or, à 25°, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge dure quelques heures. Supposons qu'elle demande 1 heure et, de plus, admettons qu'il faut, pour que la vitesse double, une élévation de 15°. Dans ces conditions, la transformation à 10° durera 2¹⁶ heures, soit en chiffres ronds 8 ans. Si nous admettons qu'il ne faut que 10° de plus pour doubler la vitesse, nous trouvons qu'à 20° la transformation doit durer 1 000 années. Le calcul montre que l'hypothèse d'une transformation très lente du phosphore à la température ordinaire n'a rien de contraire aux faits.

Oxydation du phosphore à l'air. — La combustion lente du phosphore à l'air présente un grand intérêt historique, car c'est grâce au singulier dégagement de lumière qui l'accompagne que le phosphore a été découvert. De plus, quoique ce phénomène soit connu depuis longtemps, il se pose encore à son sujet des questions scientifiques auxquelles on n'a pas trouvé jusqu'à présent de réponses satisfaisantes.

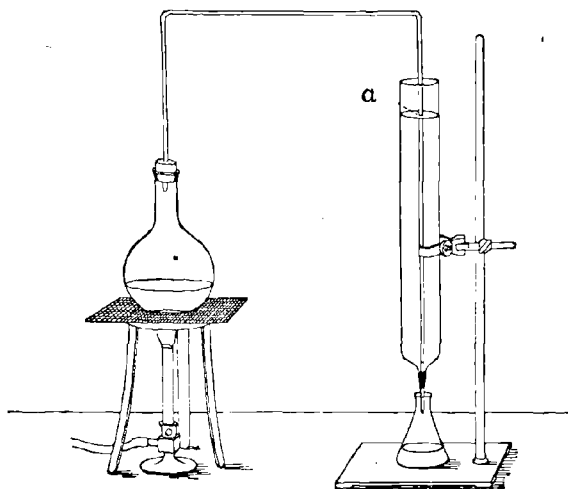
A la température ordinaire le phosphore luit à l'air et en même temps s'oxyde. Plus la température s'élève, plus cette combustion lente devient énergique; vers 45° elle se transforme en combustion vive.

Quand la quantité d'oxygène diminue, ce qui arrive par exemple si l'on oxyde le phosphore dans un récipient limité contenant de l'air, le phosphore continue à luire jusqu'à ce que la dernière trace décelable d'oxygène ait été consommée. Il suffit de quantités d'oxygène extraordinairement faibles pour que la phosphorescence se produise, et l'on a eu de la difficulté à démontrer qu'il y a toujours de l'oxygène présent dans les cas où le phosphore luit.

D'autre part, il suffit de très faibles quantités de phosphore pour que la phosphorescence se produise dans l'air. On se sert de ce phénomène pour déceler le phosphore en très petite quantité, par

exemple, dans les cas d'empoisonnement. On introduit les corps à étudier avec de l'eau dans un ballon (*fig. 94*) et on les porte à ébullition. Les vapeurs qui se forment traversent un tube deux fois

Fig. 94.



coudé et arrivent dans un réfrigérant. S'il y a du phosphore, il apparaît dans l'obscurité un anneau brillant à l'endroit *a* où se liquéfie en même temps la vapeur d'eau et la vapeur de phosphore.

On pourrait penser que le phénomène de la phosphorescence doit être particulièrement vif dans l'oxygène pur. Mais il n'en est pas ainsi : dans l'oxygène pur, sous la pression atmosphérique, le phosphore ne luit aucunement. Si l'on diminue la pression, la phosphorescence apparaît pour une valeur bien déterminée de la pression qui dépend de la température et est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Si donc le phosphore luit dans l'air ordinaire, c'est que la pression propre à l'oxygène dans l'air est inférieure à cette pression déterminée : -7° , à la « pression de phosphorescence » dans l'oxygène pur, est de $\frac{1}{5}$ d'atmosphère ; -7° est la température minima de phosphorescence dans l'air.

Le rôle de l'azote consiste essentiellement à servir de diluant ; l'azote n'a pas d'action propre dans le phénomène. Il n'en est pas de même pour certains autres gaz, en particulier pour les vapeurs de substances organiques, comme l'essence de térébenthine et l'alcool. Ces vapeurs empêchent la phosphorescence, même si elles ne sont présentes qu'en très faibles quantités. Elles produisent en effet un ralentissement considérable de la vitesse de réaction entre le phosphore

et l'oxygène; leur action est donc d'ordre catalytique. Il est important de connaître cette particularité lorsqu'on cherche à déceler le phosphore par la phosphorescence; autrement on s'exposerait à admettre qu'il n'y a pas de phosphore dans des cas où il en existe véritablement.

Pendant la combustion lente du phosphore il se forme de l'ozone (p. 95) que l'on reconnaît à son odeur; ce que l'on prend ordinairement pour l'odeur du phosphore est tout simplement l'odeur de l'ozone. La vapeur du phosphore elle-même a une odeur alliée; on s'en aperçoit quand on la conserve intacte en faisant agir des traces d'une substance propre à arrêter l'oxydation lente du phosphore. Si dans un grand ballon on laisse s'oxyder un bâton de phosphore pur à demi plongé dans l'eau (on facilite la réaction en élevant légèrement la température), bientôt l'air du ballon se charge d'ozone, et l'on peut réaliser les réactions de cette substance indiquées page 96 (coloration brune de la solution d'iodure de potassium, décoloration du tournesol, etc.).

L'ozone se forme à partir de l'oxygène avec absorption d'énergie libre; cette énergie doit nécessairement provenir d'ailleurs. C'est évidemment la combustion du phosphore qui fournit l'énergie nécessaire. Or, d'après le principe exposé page 242, un résultat de ce genre ne peut être obtenu que par une réaction « couplée ». Il s'ensuit qu'entre la quantité de phosphore oxydé et la quantité d'ozone obtenue, il doit exister un rapport bien déterminé, exprimable en nombres entiers. C'est en effet ce qui a lieu; les expériences faites à ce sujet ont établi que les quantités d'oxygène servant à l'oxydation du phosphore et à la formation de l'ozone sont égales. On n'a d'ailleurs pas encore déterminé en quoi consiste au juste cette réaction chimique.

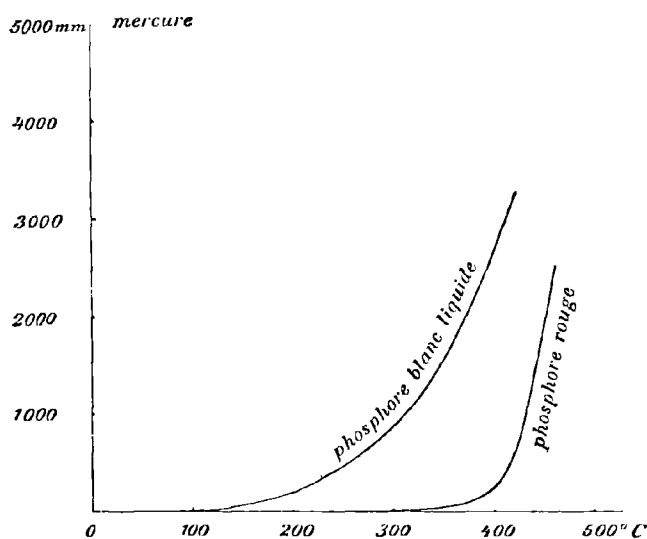
Vapeur de phosphore. — Il résulte des propriétés chimiques du phosphore que le poids de combinaison de cet élément est 31; d'autre part, il résulte de sa densité de vapeur que son poids molaire est 124, de telle sorte que la vapeur de phosphore répond à la formule P_4 . A cet égard le phosphore diffère essentiellement de l'azote avec lequel il a beaucoup d'analogies au point de vue de ses combinaisons; en ce qui concerne sa densité de vapeur, il se rapproche du soufre.

A très haute température, la densité de la vapeur de phosphore diminue. On n'a pas encore de mesures très précises sur les détails de ce phénomène, qui est vraisemblablement une transformation de la vapeur P_4 en vapeur P_2 .

Par suite des relations que nous avons expliquées page 421, le phosphore blanc et le phosphore rouge ont des pressions de vapeur très différentes, et celle du phosphore blanc est plus élevée que celle du phosphore rouge. Comme la transformation d'une forme dans l'autre a toujours lieu d'une manière relativement lente, il est possible d'observer séparément les deux équilibres, celui du phosphore blanc avec sa vapeur et celui du phosphore rouge avec sa vapeur. La figure 95 représente les relations observées. Au-dessus de 400°, on ne peut plus étudier le phosphore blanc (liquide), car il se transforme rapidement en phosphore rouge.

Comme le montre la figure 95, la pression de vapeur du phosphore rouge est encore bien plus faible à 350° que la pression de vapeur du phosphore blanc à 200°. Il doit donc être possible de faire distiller le phosphore d'un endroit où la température est relativement basse vers

Fig. 95.



un endroit où la température est plus élevée, si l'on a dans le premier du phosphore blanc et dans l'autre du phosphore rouge. Les faits vérifient cette conséquence qui en apparence est impossible. Si les conditions de la distillation peuvent être ainsi renversées, c'est qu'ici le produit de la distillation consiste en une matière différente du liquide que l'on distille. Une distillation quelconque ne peut avoir lieu qu'avec diminution d'énergie libre, et pour une matière bien déterminée, l'énergie libre s'accroît quand la température s'élève.

Mais ici, la perte d'énergie libre qui résulte de la transformation en phosphore rouge est très grande, et fait plus que compenser l'accroissement d'énergie libre produit par une élévation moyennement importante de la température.

Usages du phosphore. — Comme le phosphore s'enflamme à basse température, on l'a employé industriellement à la fabrication des allumettes. On se sert de petits bouts de bois qu'on a recouverts de soufre fondu, imprégnés de paraffine ou légèrement grillés, de façon à les rendre très inflammables, et on les revêt d'une mixture composée de phosphore, d'une matière riche en oxygène (bioxyde de manganèse, chlorate de potassium, etc.) et d'un agglutinant (gomme ou dextrine). L'agglutinant enveloppe le phosphore et le protège contre l'oxydation par l'oxygène de l'air; la matière oxygénée accélère la combustion. En frottant ce mélange contre une surface dure, on élève la température, qui arrive à dépasser en un point quelconque la température d'inflammation du phosphore; le mélange s'enflamme, et la combustion se communique au bois par la substance intermédiaire.

Comme le phosphore blanc est toxique et peut provoquer chez les ouvriers des maladies graves, on s'est efforcé d'en éviter l'emploi. Dans les allumettes dites suédoises, l'extrémité inflammable ne contient pas de phosphore, mais seulement des mélanges de matières combustibles et oxygénées dont la température d'inflammation est si élevée qu'il serait impossible ou difficile de les enflammer par frottement. On arrive à les enflammer au moyen d'une surface de frottement composée de phosphore rouge et de quelques produits accessoires; le frottement a ainsi le double effet de mettre en contact un peu de cette matière inflammable avec le revêtement de l'allumette, et de produire l'élévation de température nécessaire; ainsi se produit l'inflammation.

On peut aussi fabriquer des allumettes avec les combinaisons sulfurées du phosphore.

Composés hydrogénés du phosphore. — Quand on chauffe du phosphore blanc avec une solution de soude, il se dégage un gaz qui a la propriété remarquable de s'enflammer spontanément au contact de l'air. Ce gaz est un composé du phosphore et de l'hydrogène; sa densité est 34; il est formé d'un poids de combinaison de phosphore pour trois d'hydrogène, et répond par conséquent à la formule PH_3 . Nous expliquerons dans un instant la réaction qui lui donne naissance.

Si l'on recueille cette substance à l'abri de l'air, on trouve que c'est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, très toxique et présentant une forte odeur de poisson pourri. Il se décompose très facilement : quand on le chauffe légèrement, ou sous l'action de la lumière, il se dédouble en hydrogène et phosphore; quand la décomposition a lieu à la lumière, le phosphore mis en liberté est à l'état de phosphore rouge. Le gaz en question se décompose aussi sous l'influence de l'étincelle électrique.

On peut mélanger l'hydrogène phosphoré à de l'oxygène pur sans qu'il s'enflamme spontanément. Mais si l'on diminue la pression du mélange, sous une pression bien déterminée, dont la valeur dépend de la température et du rapport des deux gaz, il se produit une explosion et l'hydrogène phosphoré est consumé. Ce phénomène rappelle tout à fait ce qui se passe pour le phosphore lui-même, qui ne se combine avec l'oxygène que si la pression de ce gaz ne dépasse pas une certaine valeur. Il est fort possible qu'il s'agisse dans les deux cas du même phénomène, car l'hydrogène phosphoré, se décomposant très facilement, contient toujours des traces de vapeur de phosphore.

Nous avons vu que ce gaz était spontanément inflammable; mais, si on le conserve pendant un certain temps, il perd la propriété de s'enflammer spontanément, sans que pourtant on puisse déceler par l'analyse un changement dans sa composition. Aussi avait-on d'abord admis l'existence de deux espèces différentes d'hydrogène phosphoré ayant une composition identique; mais on a découvert que la propriété de s'enflammer spontanément n'appartient pas à l'hydrogène phosphoré PH_3 quand il est pur, qu'elle revient à un autre hydrogène phosphoré de formule P_2H_4 , dont il se forme de petites quantités en même temps que le composé PH_3 , et dont la présence est la condition de l'inflammation spontanée.

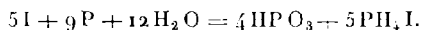
On peut démontrer ces faits en faisant traverser à l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable un mélange réfrigérant. Alors l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, qui est moins volatil, se dépose et le gaz qui sort de l'appareil n'a plus la propriété de s'enflammer spontanément.

La composition de l'hydrogène phosphoré rappelle celle de l'ammoniaque et, étant données les nombreuses analogies qui existent entre le phosphore et l'azote, on peut présumer que l'hydrogène phosphoré a des propriétés basiques. Il présente, en effet, des propriétés de ce genre, mais à un degré extrêmement faible.

C'est avec les hydracides des halogènes, et surtout avec l'acide

iodhydrique, que l'hydrogène phosphoré se combine le plus facilement. Les deux gaz mis en présence se combinent immédiatement en une masse cristalline qui appartient au même système cristallin que le chlorure d'ammonium. Elle répond à la formule PH_4I , qui correspond exactement à celle du chlorure d'ammonium NH_4Cl . On lui a donné le nom d'*iodure de phosphonium*, le mot phosphonium représentant le radical PH_4 . Mais si l'on cherche à dissoudre ce composé dans l'eau, l'hydrogène phosphoré se dégage, et l'on obtient seulement une solution d'acide iodhydrique.

Pour obtenir de l'iodure de phosphonium, il n'est pas nécessaire de préparer d'abord séparément les deux gaz; on peut l'obtenir par une seule opération, en faisant agir le phosphore et l'eau sur de l'iode. Dans ce but, on place dans une même cornue du phosphore blanc (4 parties) et de l'iode (10 parties), et on les chauffe prudemment avec de l'eau (3 parties). Il se produit une double réaction : une partie du phosphore enlève à l'eau son oxygène, et l'hydrogène ainsi mis en liberté peut former avec l'iode de l'acide iodhydrique. D'autre part, une partie de cet hydrogène forme avec le phosphore de l'hydrogène phosphoré. La réaction totale est résumée par l'équation suivante :



L'hydrogène phosphoré qui s'enflamme spontanément à l'air, et dont nous avons parlé plus haut, répond à la formule P_2H_4 ; c'est un liquide incolore, qui bout à 57° . C'est un composé instable; sous l'action de la lumière ou au contact de diverses matières catalytiques, il se décompose en donnant d'une part une matière jaune, solide, ayant pour formule P_4H_2 (c'est l'hydrogène phosphoré solide), et d'autre part de l'hydrogène phosphoré gazeux.

Composés halogénés du phosphore. — Le phosphore se combine avec tous les halogènes suivant plusieurs proportions, il forme ainsi un grand nombre de composés distincts. La plupart de ces composés entrent très aisément en réaction avec d'autres matières; aussi leur fait-on jouer un rôle important dans un grand nombre de préparations chimiques.

Si l'on place du phosphore dans une cornue où l'on a remplacé l'air par de l'anhydride carbonique, afin d'éviter que le phosphore ne s'enflamme spontanément, et que l'on fasse passer sur le phosphore un courant de chlore sec, ces deux éléments se combinent immédiatement. La chaleur dégagée par la réaction est assez considérable pour

volatiliser la plus grande partie du composé produit. Ce composé se dépose dans l'appareil à l'état de liquide incolore.

Pour que les choses se passent ainsi, il faut que le phosphore soit en quantité suffisante; si le chlore est en excès, il se forme une autre substance dont nous parlerons un peu plus tard.

On purifie le liquide obtenu en le distillant après avoir ajouté un peu de phosphore, pour retenir le chlore en excès qui peut se trouver présent. On obtient ainsi un liquide incolore qui bout à 76° et dont la densité est 1,6. Le poids molaire de la vapeur est 138. Cette substance répond à la formule PCl_3 ; c'est ce que confirme son analyse quantitative. On l'appelle trichlorure de phosphore, ou chlorure phosphoreux, parce qu'il existe un autre chlorure plus riche en chlore.

Le chlorure phosphoreux entre facilement en réaction avec l'eau et les substances qui contiennent de l'hydrogène et de l'oxygène. Le sens du phénomène est toujours le suivant : le chlore s'unit en totalité ou en partie à l'hydrogène de façon à former du gaz chlorhydrique; l'oxygène se combine avec le phosphore en formant de l'acide phosphoreux, composé que nous décrirons prochainement. Le chlorure phosphoreux agit donc comme déshydratant; mais l'eau dont il est censé s'emparer n'est pas nécessairement à l'état d'eau véritable, elle peut être représentée par ses éléments, engagés dans des combinaisons plus complexes. Il n'y a aucun rapport entre cette réaction et « l'affinité prédisposante » (p. 434); l'hydrogène et l'oxygène ont des rôles absolument indépendants et il n'est aucunement nécessaire qu'ils se soient trouvés d'abord en relation directe.

La vapeur d'eau contenue dans l'air provoque également cette décomposition. C'est pour cela que la vapeur du trichlorure de phosphore fume en présence de l'air humide.

La formation du trichlorure de phosphore a lieu avec un dégagement de 316^{kJ} .

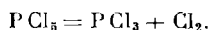
Si l'on fait agir sur le phosphore ou sur le trichlorure du chlore en excès, ce chlore est absorbé, et l'on obtient une substance solide, d'une faible coloration jaune verdâtre, qui contient pour un poids de combinaison de phosphore cinq poids de combinaison de chlore. On l'appelle *pentachlorure de phosphore* ou *chlorure phosphorique*.

Sous la pression ordinaire le pentachlorure de phosphore n'est pas fusible, car son point de fusion est plus élevé que son point d'ébullition. Mais, comme le point d'ébullition d'une matière quelconque s'élève très vite quand on augmente la pression (à l'inverse du point de fusion qui varie avec la pression d'une manière à peine sensible), on peut, en augmentant la pression, rendre la température d'ébullition

de plus en plus voisine du point de fusion, et finalement la lui faire rejoindre. Pour le pentachlorure de phosphore, les deux points se confondent à 148° et sous une pression de plusieurs atmosphères. Dans ces conditions le pentachlorure de phosphore peut exister à la fois aux trois états de solide, de liquide et de vapeur, comme l'eau à 0° (exactement à $+0^{\circ},0073$, voir p. 157). Sous des pressions encore plus élevées, le pentachlorure se comporte comme la plupart des autres substances : si l'on élève la température, il fond d'abord et bout ensuite.

Le pentachlorure de phosphore ayant pour formule PCl_5 , le poids molaire de sa vapeur devrait être 208. Les mesures ont montré que cette valeur n'est pas atteinte : la densité réelle de la vapeur est plus petite. La différence entre la valeur théorique et la valeur réelle est variable, et d'autant plus grande que la température est plus élevée et que la pression est plus faible. A cet égard la vapeur du pentachlorure se comporte tout à fait comme celle du peroxyde d'azote (p. 383).

Ici encore, il y a lieu d'admettre que la vapeur considérée n'est pas homogène : le pentachlorure à l'état de vapeur doit se scinder partiellement en trichlorure et chlore, suivant l'équation



La densité du mélange des vapeurs de trichlorure et de chlore doit être la moitié de la densité du pentachlorure, car on voit immédiatement sur l'équation qu'un volume de vapeur de pentachlorure donne en se décomposant deux volumes de vapeur. Les poids que l'on a mesurés sont intermédiaires entre les deux valeurs limites 208 et 104. La densité ayant été mesurée dans des conditions déterminées, on peut calculer les quantités de vapeur de trichlorure et de vapeur de chlore dont le mélange aurait cette densité (p. 389).

Cette interprétation se confirme encore par la raison suivante : la vapeur de pentachlorure a la couleur jaune verdâtre du chlore, mais à un degré moins intense que le chlore lui-même. On peut déterminer suivant quel rapport il faut mélanger le chlore à un gaz incolore quelconque pour obtenir un gaz qui ait la même couleur que la vapeur de pentachlorure de phosphore. Or on trouve des résultats suffisamment concordants lorsqu'on évalue la proportion de chlore libre dans la vapeur de pentachlorure d'une part par ce procédé, d'autre part en la déduisant de la densité de la vapeur supposée décomposée partiellement en chlore et en trichlorure.

Le pentachlorure de phosphore fume fortement à l'air et irrite vivement les muqueuses, aussi est-il nécessaire de prendre des pré-

cautions pour l'étudier. En présence de l'eau, il se décompose très vite et donne de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique (*voir* plus loin). Le pentachlorure, de même que le trichlorure, agit encore sur beaucoup d'autres composés. Il agit principalement par la grande quantité de chlore qu'il contient; aussi peut-on l'employer pour fournir du chlore à d'autres composés chimiques. C'est ainsi que son action sur les composés qui contiennent le groupe hydroxyle consiste à remplacer ce groupe par du chlore; en même temps le pentachlorure se transforme en un composé dont nous parlerons prochainement, l'oxychlorure de phosphore. On utilise souvent cette réaction, surtout en Chimie organique.

La chaleur de formation du pentachlorure de phosphore est 440^{kJ}; la transformation du trichlorure en pentachlorure par fixation de chlore libre dégage une quantité considérable de chaleur, 124^{kJ}.

Autres composés halogénés du phosphore. — Le phosphore forme avec le brome deux composés tout à fait analogues à ses composés chlorés par leurs formules et leurs réactions. Le tribromure de phosphore PBr_3 est un liquide incolore qui bout à 175°, et le pentabromure de phosphore est une substance solide jaune brun, dont la vapeur contient du brome libre.

Les composés du phosphore et de l'iode n'ont pas la même analogie avec les composés du phosphore et du chlore. Le triiodure de phosphore PI_3 est une matière rouge, cristalline; elle se forme à partir de ses éléments en dégageant une quantité de chaleur peu considérable. On ne connaît pas de pentaïodure de phosphore. Par contre, il existe un sous-iodure de phosphore très caractérisé, qui, par sa composition et sa densité de vapeur, répond à la formule P_2I_4 ; c'est aussi une matière rouge et cristalline; on l'obtient également en mettant en présence ses deux éléments; la combinaison a lieu avec un faible dégagement de chaleur. Il vaut mieux dissoudre les deux éléments dans un dissolvant commun, comme par exemple le sulfure de carbone; la combinaison a lieu immédiatement, et en évaporant le dissolvant à l'abri de l'humidité on obtient le composé pur en beaux cristaux rouges.

Sous l'action de l'eau, ces deux composés se décomposent en donnant des acides oxygénés du phosphore et de l'acide iodhydrique; aussi servent-ils à préparer cette substance (p. 276). A haute température et si l'eau est en faible quantité, une partie du phosphore se combine avec l'hydrogène de l'eau, et il se forme de l'iodure de phosphonium (p. 429).

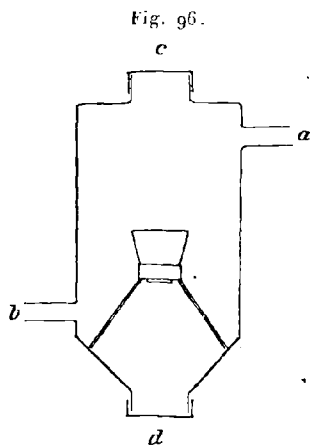
On ne connaît qu'une seule combinaison du fluor avec le phosphore; elle répond à la formule PF_3 . C'est un gaz qui se décompose rapidement sous l'action de l'eau; à température peu élevée il faut une pression considérable pour le liquéfier.

La chaleur de formation du tribromure de phosphore est 187^{kJ} ; celle du pentabromure est 247^{kJ} ; celle du sous-iodure de phosphore P_2I_4 est 82^{kJ} .

Composés oxygénés du phosphore. — Comme la plupart des éléments que nous avons étudiés, le phosphore forme avec l'oxygène et l'hydrogène un certain nombre d'acides; ces acides diffèrent les uns des autres par la quantité d'oxygène qu'ils contiennent. Les acides du phosphore diffèrent de ceux des autres éléments en ce qu'ils sont généralement *polybasiques*: ils contiennent plusieurs poids de combinaison d'hydrogène pouvant être remplacés par des métaux.

Le plus important de ces composés est l'acide phosphorique. On comprend sous ce nom plusieurs acides que l'on peut considérer comme étant tous les hydrates du même anhydride P_2O_3 , dit *anhydride phosphorique*, et qui diffèrent entre eux par le rapport de la quantité d'eau à la quantité d'anhydride. Déjà, à propos de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux, nous avons envisagé des différences du même genre, mais elles ne se révélaient que par les sels de ces acides et disparaissaient dans les solutions de ces acides eux-mêmes. Ici, au contraire, les différences restent appréciables pendant un certain temps en solution aqueuse. Nous trouvons ainsi confirmée la justesse du mode d'interprétation adopté dans les cas antérieurs.

Anhydride phosphorique. — Le pentoxyde de phosphore, ou anhydride phosphorique, que nous connaissons déjà, prend naissance lors de la combustion vive du phosphore dans l'air ou dans l'oxygène. On peut le préparer en quantités aussi grandes qu'on le désire au moyen de l'appareil représenté par la figure 96. Il consiste en un cylindre en tôle, que l'on fait traverser par un courant d'air préalablement desséché par l'acide sulfurique; cet air entre par le tube *a* et sort par le tube *b*. A l'intérieur du cylindre est disposée une capsule où l'on place au début de l'expérience un



peu de phosphore enflammé. Quand ce phosphore est consumé, on n'a qu'à jeter par l'orifice *c* de petits morceaux de phosphore; ils s'enflamment spontanément dans la capsule chaude. L'anhydride phosphorique ainsi formé est une masse sans consistance, semblable à de la neige; on peut la faire tomber dans un récipient sec en ouvrant l'orifice inférieur *d*.

L'anhydride phosphorique répond par sa composition à la formule P_2O_5 ; c'est le plus riche en oxygène des oxydes de phosphore connus. Il forme une masse blanche, qui se volatilise à la température du rouge sombre. Par la combustion du phosphore on ne l'obtient pas à l'état parfaitement pur: outre les traces d'eau qu'il fixe généralement, il contient encore d'ordinaire une certaine quantité de trioxyde de phosphore, résultant d'une combustion incomplète. On le purifie en le sublimate dans un courant d'oxygène sec.

La propriété la plus frappante de l'anhydride phosphorique est sa tendance très marquée à se combiner avec l'eau. En présence de l'air il devient bientôt liquide. Jeté dans l'eau, il se combine avec elle; on entend alors un sifflement qui est dû à l'élévation considérable de la température du liquide. La pression de la vapeur d'eau qui se dégage du composé ainsi obtenu est extrêmement faible; aussi l'anhydride phosphorique est-il le desséchant le plus actif que l'on connaisse. On utilise cette propriété dans toutes les circonstances où l'on veut faire disparaître autant que possible les dernières traces de vapeur d'eau. Quand on veut s'en servir pour la dessiccation des gaz, il est bon d'enlever la plus grande partie de la vapeur d'eau au moyen d'un des desséchants ordinaires, par exemple de l'acide sulfurique, et de ne se servir de l'anhydride phosphorique que pour achever la dessiccation.

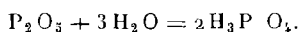
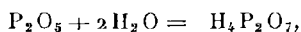
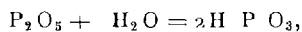
L'anhydride phosphorique ne sert pas seulement à absorber l'eau déjà existante, mais aussi à provoquer des réactions dans lesquelles il y a fixation d'eau. Nous avons donné un exemple de ces faits à propos de l'anhydride azotique (p. 385). On attribuait autrefois les phénomènes de ce genre à une espèce particulière d'affinité chimique, qu'on appelait l'*affinité prédisposante*; on admettait qu'une substance qui a beaucoup d'affinité pour un composé donné est capable de provoquer la formation de ce composé à partir de ses éléments. Mais cette interprétation implique l'idée d'une substance n'existant pas encore et provoquant néanmoins la réaction qui lui donne naissance; elle suppose qu'une certaine chose a une action alors qu'elle n'existe pas.

L'interprétation véritable de ce phénomène et des phénomènes

analogues nous est fournie par la loi de l'action de masse. Une partie extrêmement petite de l'acide azotique est décomposée en eau et en anhydride azotique (1); si l'on ajoute de l'anhydride phosphorique, l'eau est entraînée dans une combinaison nouvelle, et, pour que l'équilibre se rétablisse, il faut qu'une nouvelle quantité d'acide se décompose en eau et en anhydride azotique. Ce phénomène se répète jusqu'à l'épuisement d'une des substances qui y prennent part ou jusqu'à ce qu'il se soit établi un équilibre chimique entre les substances nouvellement formées.

Nous venons d'admettre que quand certaines matières peuvent, par des réactions connues, se former aux dépens de matières données, elles existent en réalité en même temps que ces matières données, mais en quantité généralement trop faible pour être mesurable. Cette hypothèse n'est pas arbitraire et destinée à « expliquer » des phénomènes qui, autrement, seraient inintelligibles : elle résulte de l'énergétique ou thermodynamique, c'est-à-dire d'un des postulats généraux les mieux établis. Mais nous n'en pouvons donner ici la démonstration.

Acides phosphoriques. — L'anhydride phosphorique forme avec l'eau trois acides distincts, suivant les équations ci-dessous :



Le premier de ces acides est monobasique; on l'appelle *acide métaphosphorique*. Le second est tétrabasique, c'est l'acide *pyrophosphorique*. Le troisième est tribasique, c'est l'*acide orthophosphorique*, ou *acide phosphorique ordinaire*. Quand on parle de l'acide phosphorique sans rien spécifier, c'est toujours de l'acide orthophosphorique qu'il s'agit.

De ces trois acides, le dernier est de beaucoup le plus important. C'est le seul dont les composés existent dans la nature. En solution aqueuse, les autres acides phosphoriques se transforment spontanément en acide orthophosphorique, de la même façon qu'à la tempé-

(1) Cette décomposition n'a pas encore été vérifiée expérimentalement, car il n'y a pas de réactif qui permette de reconnaître l'anhydride azotique en présence de l'acide azotique. Il est facile d'observer une décomposition analogue dans le cas de l'acide sulfurique (p. 342), car alors l'anhydride obtenu est volatil et fume à l'air, ce qui décèle son existence.

rature ordinaire les diverses formes de soufre finissent par se transformer en soufre rhombique, qui est la forme la plus stable.

On obtient de l'acide orthophosphorique en dissolvant dans l'eau de l'anhydride phosphorique, et en laissant reposer la solution un certain temps, chaud de préférence. Il se forme d'abord l'acide métaphosphorique, qui est le plus instable; peu à peu cet acide se transforme en acide orthophosphorique. Mais il est plus commode d'obtenir l'acide orthophosphorique en oxydant du phosphore blanc au moyen de l'acide azotique dilué. Ce phosphore se dissout et l'on observe un dégagement de bioxyde d'azote; pour séparer l'acide phosphorique ainsi obtenu de l'acide azotique et des produits de la réduction de l'acide azotique, on évapore en chauffant fortement.

L'acide orthophosphorique ainsi obtenu est un liquide visqueux, qui cristallise lentement et difficilement. Le point de fusion de l'acide pur est voisin de 42°; la présence de l'eau l'abaisse, et la présence des acides méta et pyrophosphoriques a le même résultat. Cela tient à ce que, d'une manière générale, le point de fusion d'une substance quelconque s'abaisse quand elle est en présence d'une autre substance.

La cendre d'os fournit de l'acide phosphorique à l'état impur. Les os des mammifères sont constitués en partie par le sel de calcium de l'acide orthophosphorique, en partie par une matière azotée organique qui se transforme en gélatine par la cuisson. Quand on chauffe des os en présence de l'air, ils commencent par devenir noirs par suite de la carbonisation des matières organiques; si l'on continue à chauffer, le carbone brûle et il reste le phosphate de calcium en masses blanches qui ont conservé la forme des os. Ce résidu est ce qu'on appelle *la cendre d'os*.

Si l'on mélange de la cendre d'os pulvérisée à de l'acide sulfurique dilué, il se produit un phénomène analogue à celui qui se trouve décrit page 345. Le sulfate de calcium est un sel peu soluble; c'est pourquoi il s'en forme aux dépens de l'acide sulfurique et du phosphate de calcium; en même temps on obtient de l'acide phosphorique. On sépare par filtration la solution aqueuse d'acide phosphorique du sulfate de calcium.

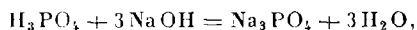
Mais, comme ce sel a une certaine solubilité, il en reste une certaine quantité en solution. En outre, la cendre d'os n'est pas du phosphate de calcium pur, et quelques-unes des autres matières qu'elle contient forment également des composés solubles sous l'action de l'acide sulfurique. Il en résulte que l'acide phosphorique ainsi obtenu est impur, quoique d'ailleurs suffisamment pur pour beaucoup d'usages industriels.

Comme l'indique l'histoire de sa préparation, l'acide phosphorique est soluble dans l'eau. Il l'est même à un si haut point qu'on n'a pas encore mesuré son degré de solubilité. Il suffit d'ajouter très peu d'eau à l'acide phosphorique pour abaisser son point de fusion au-dessous de la température ordinaire; il se transforme ainsi en une solution qui contient très peu du dissolvant qui est l'eau.

Cette solution aqueuse agit sur le tournesol comme un acide. Elle a une saveur acide pure et agréable. Sa conductibilité électrique est relativement faible : 1 molécule d'acide phosphorique, dissoute dans 10 litres d'eau, contient quatre fois moins d'ion hydrogène qu'une solution d'acide chlorhydrique également diluée.

L'acide phosphorique est tribasique et peut former par conséquent trois séries de sels : un, deux ou trois de ses hydrogènes peuvent être remplacés par des métaux. On distingue les uns des autres les deux sels acides et le sel normal en indiquant, au moyen des noms de nombres grecs, combien de poids de combinaison d'hydrogène sont remplacés par des métaux. Ainsi le monophosphate de potassium est le sel KH_2PO_4 ; le diphosphate de sodium est le sel Na_2HPO_4 ; le triphosphate d'argent est le sel Ag_3PO_4 . Dans la nature on ne rencontre que les sels de cette dernière série, qu'on appelle aussi *phosphates normaux*.

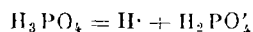
Quand on cherche à neutraliser par la soude, en présence du tournesol, de l'acide phosphorique en solution aqueuse, on n'observe pas de transition brusque. D'après l'équation



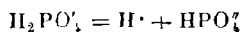
il faut employer trois poids de combinaison de soude pour obtenir le sel normal; néanmoins il suffit de moins de deux poids de soude pour provoquer la réaction basique; le tournesol bleuit peu à peu, et l'on ne peut assigner un moment où le liquide présente une réaction neutre.

De plus, la quantité de soude nécessaire varie avec la dilution : le tournesol bleuit d'autant plus tôt que la solution est plus diluée.

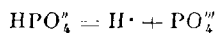
Ces phénomènes résultent de ce que la dissociation électrolytique de l'acide phosphorique n'a pas lieu de la même manière pour ses trois hydrogènes. La première dissociation



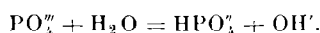
est relativement assez aisée et se produit en quantités appréciables. La seconde



est déjà très réduite, et la troisième

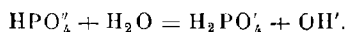


est extrêmement faible. Par suite, quand un sel normal, comme par exemple le phosphate de sodium Na_3PO_4 , se dissout dans l'eau, l'ion PO_4 correspondant à ce sel ne subsiste pas, il réagit avec l'eau dissolvante suivant l'équation



Il se forme ainsi de l'ion hydroxyle, et par suite le liquide prend une réaction basique. En d'autres termes, nous sommes encore en présence d'un cas d'hydrolyse (p. 294).

L'ion divalent HPO_4'' subit lui-même en solution aqueuse la transformation analogue

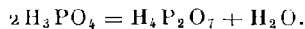


Ainsi le diphosphate de sodium subit lui aussi une légère hydrolyse et présente une faible réaction basique. Mais le phénomène est beaucoup moins marqué que pour le sel normal.

Ces différents équilibres subsistent simultanément; de plus, ils dépendent de la température et de la dilution. Il en résulte que, quand on neutralise l'acide phosphorique, l'ion hydrogène ne disparaît pas brusquement comme dans le cas des acides forts; la quantité d'ion hydrogène diminue d'une façon lente et continue. Aussi le changement de couleur du tournésol n'est-il pas soudain, mais continu.

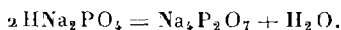
La chaleur de formation de l'ion trivalent PO_4''' est égale à 1246^{kJ}; celle de l'ion divalent PO_4'' est égale à 1277^{kJ}.

Acide pyrophosphorique. — Quand on chauffe avec précaution de l'acide orthophosphorique, à 250°, il perd une certaine quantité d'eau et se transforme en acide pyrophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Le phénomène a lieu suivant l'équation



Il vaut mieux, pour obtenir de l'acide pyrophosphorique pur, traiter par la chaleur ceux des sels de l'acide orthophosphorique qui contiennent juste assez d'hydrogène pour qu'il reste un pyrophosphate après déshydratation. Ce sont les sels dans lesquels deux hydrogènes ont été remplacés par des métaux; tel est par exemple le diphosphate

de sodium ordinaire. Quand on chauffe ce sel, il se produit la décomposition suivante :



En transformant le pyrophosphate de sodium ainsi obtenu en pyrophosphate de plomb, sel peu soluble, et en traitant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide pyrophosphorique libre en solution aqueuse.

A l'inverse de l'acide pyrosulfurique et de l'acide pyrosulfureux (p. 335 et 347), l'acide pyrophosphorique en solution aqueuse reste d'abord tel quel, et ne se transforme que lentement en acide orthophosphorique. Ce dernier constitue l'état stable vers lequel tend dans tous les cas une solution aqueuse d'acide phosphorique. La vitesse avec laquelle est atteint cet état d'équilibre dépend de la température et de la concentration de l'ion hydrogène dans la solution; l'ion hydrogène accélère la transformation par une action catalytique; aussi cette transformation est-elle beaucoup plus rapide quand on mélange la solution d'acide phosphorique avec de l'acide azotique, ce qui augmente la quantité d'ion hydrogène.

Outre la composition de ses sels, l'acide pyrophosphorique se distingue de l'acide orthophosphorique par diverses réactions. Comme le montre sa formule, il est tétrabasique et forme par conséquent quatre séries de sels. Ses sels neutres (sels normaux) contiennent pour un poids de combinaison de phosphore deux poids de combinaison d'un métal monobasique (autrement dit d'un cation monovalent); au contraire, les orthophosphates normaux contiennent pour un poids de combinaison de phosphore trois poids d'un cation monovalent.

Pour distinguer si une solution contient l'un ou l'autre des deux acides, on ajoute à cette solution du nitrate d'argent. Si elle contient de l'ion P_4'' , il se précipite un sel d'argent jaune répondant à la formule Ag_3PO_4 ; au contraire, les pyrophosphates (l'ion $\text{P}_2\text{O}_7'''$) donnent un précipité blanc répondant à la formule $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Cette réaction permet aussi de constater la transformation lente d'une solution d'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique.

Acide métaphosphorique. — En chauffant fortement l'acide orthophosphorique, on le transforme en acide métaphosphorique. D'après les résultats de l'analyse, la composition de cet acide répond à la formule HPO_3 .

La véritable formule n'est cependant pas HPO_3 , mais un certain

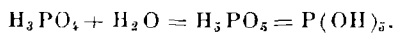
multiple $(\text{HPO}_3)_n$, n étant un nombre entier. Il y a plusieurs acides métaphosphoriques; ils diffèrent probablement les uns des autres par la valeur du nombre n dans leur formule. La chimie de ces composés est encore assez mal élucidée.

Préparé par le procédé que nous venons d'indiquer, l'acide métaphosphorique est une masse vitreuse qui fond en donnant un liquide visqueux si l'on élève la température, et qui par refroidissement se solidifie à l'état amorphe. L'acide phosphorique « vitreux » du commerce est de l'acide métaphosphorique. Cette matière vitreuse forme en se dissolvant dans l'eau un liquide acide qui diffère par ses réactions des autres acides phosphoriques. Il donne bien, comme l'acide pyrophosphorique, un sel d'argent de couleur blanche, mais il a en outre la propriété de précipiter l'albumine, ce que ne font pas les autres acides phosphoriques. Aussi se sert-on de la solution d'acide métaphosphorique pour déceler la présence de l'albumine, dans l'urine par exemple. La solution destinée à cet usage doit avoir été récemment préparée, car, quand on la conserve, elle se transforme lentement en acide orthophosphorique.

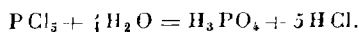
A cette transformation s'appliquent les mêmes remarques générales qu'à la transformation correspondante de l'acide pyrophosphorique. On n'a pas établi l'existence de l'acide pyrophosphorique comme moment intermédiaire dans la transformation, bien que le fait soit théoriquement vraisemblable.

Quand on dissout de l'anhydride phosphorique dans l'eau, il apparaît d'abord de l'acide métaphosphorique et non de l'acide orthophosphorique, qui est la forme la plus stable dans ces conditions. Ce fait est conforme à la loi générale suivant laquelle les formes les moins stables apparaissent les premières.

Chlorures de l'acide phosphorique. — Si l'acide phosphorique pouvait fixer encore un poids de combinaison d'eau, il formerait un acide pentabasique :



Concevons que dans cet acide pentabasique, tous les groupes hydroxyles soient remplacés par du chlore; nous retrouvons ainsi le pentachlorure de phosphore PCl_5 dont nous avons déjà parlé. Et en effet, sous l'action de l'eau, ce pentachlorure de phosphore donne de l'acide phosphorique en même temps que de l'acide chlorhydrique

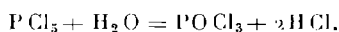


Outre ce chlorure, on en connaît un autre qui apparaît comme le chlorure de l'acide phosphorique si l'on représente cet acide par la formule $\text{PO}(\text{OH})_3$. On le représente ordinairement par la formule POCl_3 et on l'appelle *oxychlorure de phosphore*.

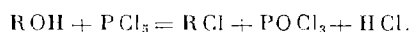
L'oxychlorure de phosphore est un liquide incolore; sa densité est 1,68, il bout à 107° et fume au contact de l'air. Il réagit énergiquement avec l'eau, en donnant du gaz chlorhydrique et de l'acide orthophosphorique :



On prépare l'oxychlorure en faisant agir sur le pentachlorure de l'eau en faible quantité

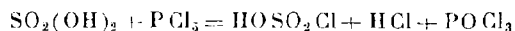


Au lieu de l'eau, on peut employer beaucoup de composés contenant à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène. En appelant R.OH un composé quelconque de ce genre, on peut représenter la réaction par l'équation générale

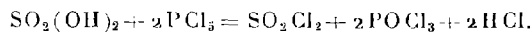


Cette réaction est si générale et si facile à obtenir avec tous les composés qui contiennent le groupe hydroxyle, qu'on s'en sert pour établir s'il y a lieu ou non d'admettre la présence du groupe hydroxyle dans un composé donné. En chimie organique particulièrement le pentachlorure de phosphore est le réactif de l'hydroxyle.

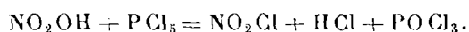
Comme exemple de cette action générale, signalons que l'acide sulfurique, traité par le pentachlorure de phosphore, donne, suivant le rapport des quantités de matières en présence, de l'acide chlorosulfurique ou du chlorure de sulfuryle. Ces deux phénomènes ont pour équation, le premier



et

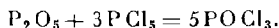


On obtient de même du chlorure d'azotyle en faisant agir du pentachlorure de phosphore sur de l'acide azotique :



Un autre procédé de préparation de l'oxychlorure de phosphore

consiste à faire réagir le pentachlorure de phosphore sur l'anhydride phosphorique. L'équation du phénomène est la suivante :



Il faut préparer dans un tube un mélange des deux composés suivant le rapport de poids convenable, sceller le tube à la lampe et le chauffer.

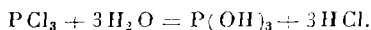
La méthode qui consiste à faire réagir les matières en tube scellé s'emploie dans les cas où l'on a besoin d'une température plus haute que la température à laquelle une des matières en présence entrerait en ébullition sous la pression atmosphérique. Cette température élevée est nécessaire quand la réaction cherchée est trop lente à basse température. Les tubes doivent être faits de verre solide et scellés avec soin; un composé volatil s'y vaporise en partie, mais, du fait de cette vaporisation, la pression, et en même temps le point d'ébullition, s'élèvent à l'intérieur du tube, de telle sorte que la plus grande partie de la matière ne passe pas à l'état de vapeur.

En général, l'augmentation de pression ainsi obtenue a peu d'influence sur la réaction chimique; l'important est de pouvoir élever la température sans vaporiser la substance considérée.

La chaleur de formation de l'oxychlorure de phosphore est 611 kJ.

Acide phosphoreux. — En décomposant par l'eau le trichlorure de phosphore PCl_3 , on obtient un composé PO_3H_3 , qui a des propriétés acides et qu'on appelle *acide phosphoreux*.

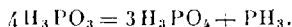
Le phénomène qui aboutit à la formation de l'acide phosphoreux est représenté par l'équation



Il s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable, dont l'effet est de faire subir une nouvelle transformation à l'acide phosphoreux ainsi formé. Aussi convient-il d'employer, au lieu de l'eau pure, de l'acide chlorhydrique concentré. Alors le gaz chlorhydrique qui prend naissance ne se dissout pas, il s'échappe à l'état de gaz, et la chaleur produite par la réaction se trouve diminuée de la quantité qui correspond à la dissolution du gaz chlorhydrique. En évaporant au bain-marie le liquide ainsi obtenu, on le débarrasse de l'excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser par refroidissement l'acide phosphoreux pur. Les cristaux fondent à 74°.

Comme l'acide phosphoreux contient un oxygène de moins que l'acide phosphorique, il peut se transformer en acide phosphorique

par fixation d'oxygène; il agit alors comme réducteur. Quand on le chauffe il exerce cette action réductrice sur lui-même, et se transforme partiellement en hydrogène phosphoré :



Cette équation implique qu'il se forme de l'acide orthophosphorique. En réalité, cet acide perd immédiatement de l'eau et se transforme en acide métaphosphorique. Il est facile de compléter l'équation.

A la température de décomposition de l'acide phosphoreux, l'hydrogène phosphoré s'enflamme et brûle avec une flamme verdâtre.

Même à l'état de solution aqueuse, l'acide phosphorique est réducteur et enlève à beaucoup de matières l'oxygène ou l'élément halogène qu'elles contiennent. C'est ainsi qu'il réduit à l'état métallique les composés solubles de l'argent et du mercure; le métal réduit forme un dépôt. On se sert de cette réaction en particulier pour caractériser les combinaisons solubles du mercure.

Lorsqu'on neutralise de l'acide phosphoreux en présence de tournesol ou d'un autre réactif indicateur, on n'observe pas de transition soudaine. Le liquide devient bleu avant qu'on ait fini d'ajouter le second équivalent de soude ou de potasse. Deux au plus des hydrogènes de l'acide en solution aqueuse peuvent donc être remplacés par des métaux. On ne connaît d'ailleurs pas de sels de l'acide phosphoreux qui, à l'état soluble, présentent plus de deux poids de combinaison d'hydrogène remplacés par des métaux. Aussi considère-t-on l'acide phosphoreux comme dibasique, et l'on attribue à l'ion phosphoreux (ion phosphite) normal la formule $\text{PO}_3\text{H}''$.

On peut exprimer ces faits en admettant que l'acide phosphoreux contient deux hydrogènes susceptibles d'être remplacés par des métaux et unis chacun à un oxygène de façon à constituer deux groupes hydroxyles, tandis que le troisième hydrogène est directement uni au phosphore. D'après cette hypothèse, l'acide phosphoreux aurait pour formule

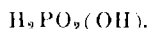


il dériverait de l'acide phosphorique par remplacement d'un hydroxyle par un hydrogène.

Mais il y a une objection, c'est que l'acide phosphoreux prend naissance par l'action de l'eau sur le trichlorure de phosphore. C'est une réaction caractéristique des chlorures acides que de donner des acides en réagissant avec l'eau; inversement, ces chlorures dé-

rivent des acides par substitution du chlore à l'hydroxyle. D'après ces réactions, le trichlorure de phosphore devrait être considéré comme le chlorure de l'acide phosphoreux, et cet acide devrait être représenté par la formule $P(OH)_3$.

La contradiction n'est pas insoluble. Il n'est pas nécessaire que tous les hydrogènes faisant partie de groupes hydroxyles puissent être remplacés par des métaux. D'après ce qui a été expliqué page 320, la dissociation progressive d'un acide polybasique doit devenir à chaque étape plus difficile. Dans le cas présent, le dernier degré de la transformation est si difficile à réaliser que le troisième hydrogène ne peut aucunement être remplacé par des métaux dans les conditions ordinaires. La formule $P(OH)_3$ peut aussi se concilier parfaitement avec le caractère dibasique de l'acide phosphoreux. Pour exprimer ces différents faits, on peut écrire la formule de la manière suivante :



Nous voyons, par cet exemple, comment on peut chercher à exprimer, par la façon d'écrire la formule d'un composé, ce qu'on appelle la « constitution » de ce composé. Exprimer la constitution, c'est donner à la formule une disposition telle qu'on puisse facilement déduire les réactions les plus importantes de la substance considérée.

Pour arriver à ce résultat, on dispose les éléments qui sortent souvent ensemble de la combinaison de telle manière qu'ils apparaissent unis dans la formule ; souvent on les sépare en outre des autres éléments par un trait ou par un point.

Cette séparation est très facile à réaliser, par exemple, dans le cas des sels en ce qui concerne les deux ions. Ainsi la formule du nitrate d'ammonium s'écrit non pas $N_2H_4O_3$, ce qui donne en bloc la composition de ce sel, mais $NH_4.NO_3$, ce qui indique que le sel en se dissolvant dans l'eau se dissout en donnant les ions NH_4^+ et NO_3^- .

La séparation présente quelques difficultés dans le cas des acides polybasiques, ceux qui peuvent former plusieurs ions. Dans ce cas, on la fait généralement en mettant à part tout l'hydrogène qui pourrait former de l'ion hydrogène si la dissociation était complète ; ainsi on écrit l'acide phosphorique H_3PO_4 , et l'on représente les trois hydrogènes comme des ions, quoique le troisième hydrogène ne soit que très faiblement dissocié en solution aqueuse. Dans le cas de l'acide phosphoreux, on considère deux seulement des hydrogènes comme des ions, bien qu'il ne s'agisse là vraisemblablement que d'une différence de degré, et non de nature.

Il est encore plus difficile de trouver une formule valable pour

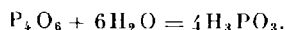
toutes les réactions quand on a affaire à des acides oxygénés qui, d'une part, peuvent se dissocier en donnant de l'ion hydrogène, et, d'autre part, en l'absence de l'eau, se comportent comme composés de l'hydroxyle. Tel est, par exemple, l'acide sulfurique. On se tire alors d'affaire en adoptant des formules différentes suivant la réaction que l'on veut mettre en évidence. Ainsi, l'on écrit l'acide sulfurique en tant qu'acide H_2SO_4 ou $H_2 \cdot SO_4$, en tant que composé de l'hydroxyle $SO_2(OH)_2$. En d'autres termes, il est impossible d'exprimer la « constitution » de l'acide sulfurique par une formule unique; on emploie donc, suivant le besoin, une formule ou l'autre.

On pourrait bien fusionner les deux formules en adoptant la seconde et en prenant comme règle que l'hydrogène uni à l'oxygène dans le groupe hydroxyle est particulièrement apte à passer à l'état d'ion hydrogène. Mais alors, on retombe sur la même contradiction que dans le cas de l'acide phosphoreux; sans compter que dans les hydrates basiques on ne constate pas de dissociation de l'hydrogène.

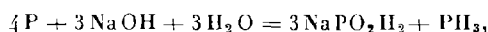
On peut se demander pourquoi, en ce qui concerne ces relations, les formules chimiques sont si indécises, tandis que pour exprimer d'autres relations elles sont si nettes et exemptes de contradiction. C'est qu'ici il s'agit de représenter des faits très complexes, dont les lois dépendent de bien plus de variables que n'en peuvent représenter les formules chimiques. Le problème est de mettre en lumière toutes les transformations que peut présenter une matière donnée en réagissant avec d'autres matières; de plus, les réactions ne sont pas de sens constant; le résultat des transformations dépend dans une large mesure des conditions extérieures, comme la température, la pression ou la concentration. Il est naturel qu'on ne puisse exprimer ces rapports complexes simplement par la disposition des symboles élémentaires les uns par rapport aux autres; on n'y réussit pas même avec la représentation dans l'espace. Une « formule de constitution » ne représente donc qu'un point de vue particulier et ne correspond qu'à certaines relations déterminées, particulièrement importantes parce qu'elles se réalisent fréquemment.

En oxydant avec beaucoup de précaution du phosphore dans un courant d'air modéré, on obtient une matière blanche qui diffère de l'anhydride phosphorique par son point de fusion, qui est moins élevé ($22^{\circ},5$) et par sa volatilité (elle bout à 173°). En l'analysant, on trouve trois poids de combinaison d'oxygène pour deux de phosphore; en mesurant sa densité de vapeur, on est conduit à lui donner comme poids molaire 220, ce qui correspond à la for-

mule P_4O_6 . Cette substance est l'anhydride de l'acide phosphoreux, car



Acide hypophosphoreux. — Une solution de soude ou de potasse agissant sur du phosphore donne en même temps que de l'hydrogène phosphoré (p. 427) des sels de l'acide hypophosphoreux. La réaction a lieu suivant l'équation



et le sel ainsi formé reste en solution. Quand on se propose de préparer l'acide hypophosphoreux, on emploie l'hydrate de baryum, dont l'action est tout à fait analogue. Il se forme de l'hypophosphite de baryum, qui reste dissous. En évaporant et en cristallisant, on l'obtient à l'état de pureté, puis on le décompose en ajoutant une quantité convenable d'acide sulfurique. En évaporant avec précaution la solution aqueuse d'acide libre, on obtient enfin cet acide à l'état de masse cristalline qui fond à $+17^\circ$ et qui est très soluble dans l'eau.

La formule de l'acide hypophosphoreux est H_3PO_2 ; mais des trois hydrogènes qu'il contient un seul peut être remplacé par des métaux : l'acide hypophosphoreux est monobasique. L'ion hypophosphoreux (ion hypophosphite) a donc pour formule $PO_2H_2^-$.

Par ses autres réactions, l'acide hypophosphoreux est très analogue à l'acide phosphoreux. Lui aussi est réducteur; il précipite les métaux précieux de leurs solutions; quand on le chauffe, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme immédiatement.

Ses sels sont presque tous solubles dans l'eau; aucun d'entre eux ne peut servir à le caractériser.

L'anhydride de l'acide hypophosphoreux aurait pour formule P_2O ; on ne connaît pas de composé oxygéné du phosphore qui réponde à cette formule.

Acide hypophosphorique. — Le liquide acide que donne le phosphore quand il se liquéfie au contact de l'air humide contient, outre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, un composé intermédiaire qu'on appelle *acide hypophosphorique* et qui a pour formule $H_4P_2O_6$. Comme le fait supposer sa formule, cet acide est tétrabasique : l'ion hypophosphorique (ion hypophosphate) a pour formule $P_2O_6^{4-}$.

On le prépare en neutralisant incomplètement par la soude le mélange acide dont nous venons de parler, et en l'abandonnant ensuite un certain temps à lui-même; dans ces conditions il se produit avec

lenteur un dépôt du sel acide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$; on transforme ce sel en sel de plomb, et l'on décompose ce sel de plomb, qui est très peu soluble, par l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré.

L'acide hypophosphorique se comporte en général comme l'acide phosphoreux, mais il a des propriétés acides moins prononcées. Quand on chauffe l'acide hypophosphorique libre, il se transforme, comme tous les acides inférieurs de phosphore, en acide phosphorique ; en même temps on observe un dégagement d'hydrogène phosphoré, dont une partie brûle, tandis que le reste se décompose en hydrogène et en phosphore rouge.

Oxydes inférieurs du phosphore. — Divers chimistes ont obtenu à plusieurs reprises des matières analogues d'aspect à du phosphore rouge, et qu'ils ont considérées comme des oxydes inférieurs du phosphore. Comme ces substances se présentent à l'état de résidus insolubles et non volatils, il est difficile de les purifier et d'en déterminer les caractères ; aussi ne peut-on encore affirmer que ce soient des matières pures.

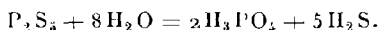
Composés sulfurés du phosphore. — Quand on met en présence du phosphore blanc et du soufre, on obtient des liquides jaunâtres qui fument à l'air et qui sont très inflammables. Ils ont été longtemps considérés comme des combinaisons du soufre et du phosphore ; mais on a reconnu que ce sont simplement des solutions d'un élément dans l'autre. D'une façon générale, le point de fusion d'une substance solide s'abaisse quand elle en contient une autre en solution ; il doit donc en être ainsi pour le phosphore qui contient du soufre en solution. Le point de fusion du phosphore, qui sans cela serait au voisinage de 44° , descend ainsi au-dessous de la température ordinaire ; et c'est parce que les solutions riches en soufre restent liquides qu'elles donnent l'impression de véritables combinaisons chimiques.

Au contraire, en faisant réagir les deux éléments à des températures plus élevées, on obtient de véritables combinaisons chimiques comparables aux composés oxygénés du phosphore. Quand on emploie le phosphore blanc, les réactions dégagent des quantités de chaleur si considérables qu'il peut se produire des explosions dangereuses. Avec le phosphore rouge, qui contient beaucoup moins d'énergie, le dégagement de chaleur est également beaucoup moindre, et l'on n'a pas de peine à rester maître de la réaction.

On mélange les deux éléments suivant les rapports qui correspondent aux formules P_3S_6 et P_2S_5 ; on introduit le mélange dans un ballon de verre, et l'on chauffe ce ballon en un point. La réaction

se propage alors dans toute la masse rapidement, mais sans explosion. Le composé formé est d'abord liquide, mais il se condense bientôt en une masse solide, jaune grisâtre, cristalline. Les deux composés P_3S_6 et P_2S_5 ne se distinguent guère par l'aspect. Leur couleur jaune gris tient à la présence des impuretés du phosphore rouge; à l'état pur, les deux substances sont des masses cristallines jaunes, analogues d'aspect au soufre, mais plus pâles.

Au contact de l'air ces composés ne s'enflamment pas spontanément; si on les chauffe, ils brûlent en donnant de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride phosphorique. Ils ont une odeur d'hydrogène sulfuré, parce qu'ils réagissent avec la vapeur d'eau contenue dans l'air en donnant de l'hydrogène sulfuré et de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphoreux :



Ils réagissent d'une manière analogue sur les composés qui contiennent le groupe hydroxyle : ils transforment ces composés en combinaisons sulfurées correspondantes.

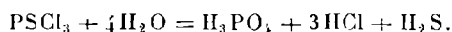
Outre ces deux composés, il existe encore deux sulfures de phosphore, qui répondent respectivement aux formules P_4S_3 et P_4S_7 . On les obtient à l'état de pureté en fondant des mélanges des deux éléments en proportions convenables, et en distillant sous pression réduite.

On emploie depuis quelque temps à la fabrication des allumettes un mélange, à l'état brut, de divers sulfures du phosphore; ce mélange n'a pas l'action toxique du phosphore blanc (p. 427).

Étant donnée l'analogie de composition entre le pentasulfure de phosphore et l'oxyde correspondant (l'anhydride phosphorique), il y a lieu de se demander s'il n'existe pas des acides dérivant du sulfure, comme il existe des acides dérivant de l'oxyde. Il existe très vraisemblablement toute une série d'acides analogues aux acides oxygénés du phosphore, et contenant du soufre à la place de l'oxygène. Mais ils sont très peu stables, car ils se décomposent sous l'action de l'eau en donnant de l'hydrogène sulfuré et les acides oxygénés qui leur correspondent. Nous n'insisterons donc pas sur ces composés, d'autant plus que l'arsenic forme des combinaisons tout à fait analogues, mais plus stables et mieux caractérisées, que nous étudierons à propos de cet élément.

Le composé sulfuré qui correspond à l'oxychlorure de phosphore, et qu'on appelle *sulfochlorure de phosphore*, est au contraire une substance très stable. Il répond à la formule $PSCl_3$; on peut l'obtenir

en chauffant du trichlorure de phosphore avec du soufre. Il prend naissance également quand on fait agir du pentachlorure de phosphore sur de l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide incolore, qui bout à 125°. Sous l'action de l'eau il se décompose, mais beaucoup moins vivement que l'oxychlorure; il se forme alors de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré



Valence. — Pour exprimer le fait qu'il y a dans l'acide sulfurique deux poids de combinaison d'hydrogène, on dit, comme nous l'avons fait, que l'anion SO_4^{\prime} est *divalent*. On appellera de même *trivalent* l'anion d'un acide tribasique, etc.

D'un autre côté, outre le cation hydrogène, qui est monovalent, et les autres cations monovalents, dont chacun remplace un poids de combinaison d'hydrogène, il existe des cations tels qu'un de leurs poids de combinaison peut remplacer deux ou trois poids de combinaison d'hydrogène, ou davantage. Il existe donc des cations monovalents et des cations plurivalents.

On peut se demander pourquoi on n'a pas déterminé les poids de combinaison de façon à n'avoir besoin d'admettre que des ions monovalents. C'est qu'en procédant ainsi on serait arrivé à des contradictions avec les résultats de la détermination des poids molaires. Ainsi on a fait du calcium un cation divalent parce que la quantité d'ion calcium contenue dans le composé CaCl_2 fait varier une température de congélation de la même manière que la quantité d'ion potassium contenue dans le composé KCl .

Une autre raison s'oppose à ce que l'on dispose les formules de façon à n'avoir que des ions monovalents: c'est qu'il existe un certain nombre d'ions qui, tout en conservant la même composition (certains d'entre eux sont des ions éléments), prennent suivant les circonstances des valences différentes, tout en conservant le même poids molaire. Il en est ainsi par exemple pour le fer: cet élément peut former des ions divalents et des ions trivalents, qui ont tous le même poids molaire 55,9.

Si donc on considère un acide quelconque H_nA , dont tous les hydrogènes peuvent être remplacés par des métaux, on dira que la valence de l'anion A est égale à n . De même, si, lorsque l'hydrogène de l'acide est remplacé par un cation, un poids de combinaison de ce cation se substitue à m hydrogènes, la valence de ce cation est égale à m . Cette façon de compter revient à évaluer les valences en prenant l'hydrogène pour unité. Il n'y a pas de raison expérimentale de

choisir une unité plus petite, car il n'existe pas d'anion dont un poids molaire contienne moins d'un poids de combinaison d'hydrogène, ni de cation dont un poids de combinaison se substitue à une quantité d'hydrogène moindre qu'un poids de combinaison.

Il résulte encore de notre exposé que, étant donnée la manière dont se détermine la valence des anions et des cations, dans chaque sel les deux valences doivent être égales entre elles. Il n'est pas précisément nécessaire que toujours un anion de valence n soit uni à un cation de valence n ; il suffit que la somme des valences des anions soit égale à la somme des valences des cations. Pour que cette égalité ait lieu, il faut que le nombre des ions qui se rassemblent varie avec la valence de ces ions : ainsi, pour un cation divalent, on doit avoir deux anions monovalents, et quand un anion trivalent s'unit à un cation divalent, à deux poids de combinaison de l'anion doivent correspondre trois poids de combinaison du cation, de telle sorte que les sommes des valences soient de part et d'autre égales à six, et par suite égales entre elles.

Extension de la notion de valence. — En tant qu'elle s'applique aux sels, la légitimité de la notion de valence ne peut être l'objet d'aucun doute, car la loi de Faraday (p. 231) fournit le moyen de la justifier expérimentalement et indépendamment de toute considération chimique. Au contraire, l'application qu'on a tenté de faire de ces notions aux composés qui ne sont pas des sels est loin de reposer sur un fondement aussi solide. Cependant on a pu établir dans ce vaste domaine un grand nombre de relations générales, qu'il nous sera utile de considérer rapidement.

Signalons d'ailleurs que c'est en chimie organique que ces idées ont rendu le plus de services. C'est pour cette raison qu'elles méritent d'être exposées ici, bien qu'en chimie inorganique elles jouent un rôle moins capital.

Si l'on compare, au point de vue de leur composition, les combinaisons que forment avec l'hydrogène les différents éléments que nous avons étudiés, on obtient le tableau suivant :

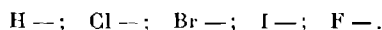
Halogènes	HH, HF, HCl, HBr, HI.
Groupe de l'oxygène.....	H ₂ O, H ₂ S, H ₂ Se, H ₂ Te.
Groupe de l'azote.....	H ₃ N, H ₃ P.

Si l'on prend encore l'hydrogène comme unité, et qu'on évalue par comparaison avec l'hydrogène la capacité de combinaison des différents éléments, on peut appeler les halogènes *monovalents*, les élé-

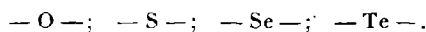
ments du groupe de l'oxygène *divalents*; ceux de l'azote, *trivalents*. Nous verrons bientôt que le carbone et les éléments du groupe du carbone peuvent être considérés comme quadrivalents.

Posons maintenant en principe que tout composé chimique doit pouvoir être divisé en deux parties, de telle manière qu'en additionnant les valences dans chacune de ces parties on trouve des sommes égales. Pour vérifier sur les formules des composés l'exactitude de ce postulat, on peut attacher aux symboles des éléments monovalents un tiret, à ceux des éléments divalents deux tirets, à ceux des éléments trivalents trois tirets. Alors le principe en question sera satisfait si l'on peut écrire les formules de telle manière que tous les symboles d'éléments soient reliés, et que le nombre des tirets aboutissant à chaque symbole corresponde à la valence de l'élément représenté par ce symbole.

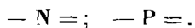
Ainsi les éléments halogènes devront être munis chacun d'un tiret :



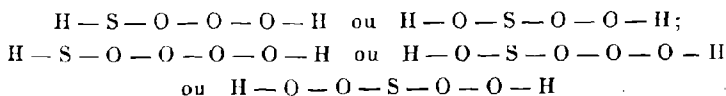
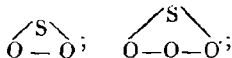
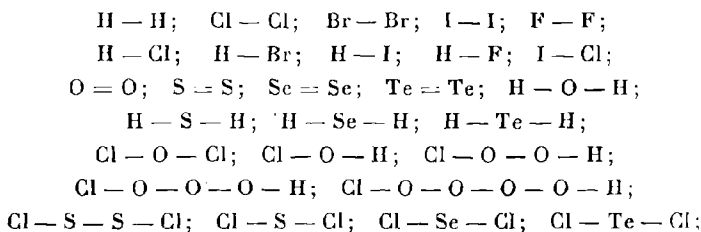
Ceux du groupe de l'oxygène devront avoir deux tirets :



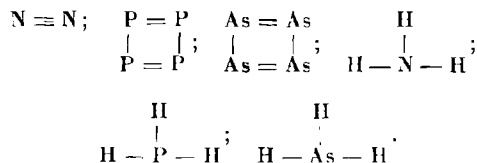
Ceux du groupe de l'azote devront avoir trois tirets :



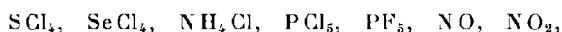
En examinant à ce point de vue les composés que nous avons décrits jusqu'à présent, nous trouvons que la condition peut être remplie dans un grand nombre de cas, mais non dans tous. Ainsi on peut satisfaire à cette condition avec les formules suivantes :



(de même, les autres acides oxygénés du soufre, du sélénium et du tellure);



Au contraire, on ne peut satisfaire à la condition avec les composés



non plus qu'avec beaucoup d'autres.

On a cherché de plusieurs manières à résoudre ces contradictions. Le procédé qui a été le plus employé consiste à admettre qu'un même élément peut avoir plusieurs valences. Ainsi on peut évidemment rapporter les combinaisons telles que SCl_4 et SeCl_4 à une forme quadrivalente du soufre ou du sélénium; de même, on peut rapporter au moins une partie des composés de l'azote et du phosphore à des formes pentavalentes de ces éléments. Mais le bioxyde et le peroxyde d'azote supposeraient un azote bivalent ou quadrivalent.

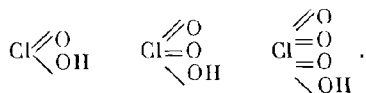
Ce qui donne une base à ces considérations, c'est le fait qu'on peut ranger les diverses combinaisons d'un élément donné en groupes de combinaisons particulièrement apparentées entre elles, c'est-à-dire se transformant aisément les unes dans les autres, et présentant en des circonstances semblables des réactions analogues. Le nombre de ces groupes ou types varie suivant les éléments. Certains éléments, comme le carbone, présentent un petit nombre de types, comprenant chacun une multitude extraordinaire de composés. Pour d'autres éléments, le nombre des groupes est considérable, mais chaque groupe est représenté par un petit nombre de composés. La connaissance de ces groupes ou types sert en tout cas à se représenter l'ensemble des diverses combinaisons chimiques d'une façon plus satisfaisante que si on les considérait une à une sans les grouper.

Pour le moment nous distinguerions les groupes suivants :

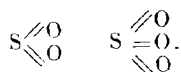
L'hydrogène est monovalent, l'oxygène bivalent.

Les halogènes sont monovalents dans leurs hydracides et dans les sels qui dérivent des hydracides. Outre ce type monovalent, ils présentent encore des types trivalents, pentavalents et heptavalents que réalisent leurs acides oxygénés. Le plus important est le type penta-

valent. Ces différents groupes répondent aux formules

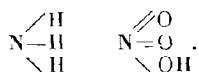


Les éléments du groupe du soufre sont bivalents dans leurs hydracides et dans les sels qui dérivent de leurs hydracides. En outre, on peut leur attribuer un type tétravalent et un type hexavalent, représentés respectivement par les acides sulfureux et sulfurique, ou les anhydrides de ces acides :



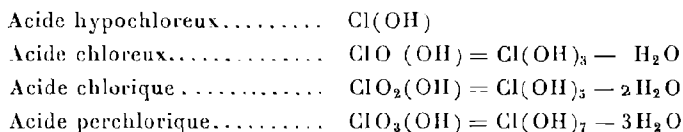
L'azote et le phosphore, ainsi que les éléments analogues que nous étudierons par la suite, sont surtout trivalents et pentavalents.

Types : l'ammoniaque et l'acide azotique

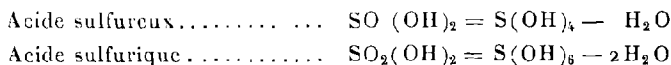


Pour des raisons qui prendront dans la suite une très grande importance, il convient de considérer tous les composés oxygénés dont nous venons de parler comme les anhydrides partiels des composés hydroxylés correspondants. Comme l'oxygène est bivalent, et l'hydroxyle monovalent, la valence admise ressort davantage quand on adopte cette façon d'écrire les formules.

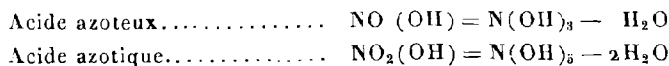
Ainsi pour les halogènes, et par exemple pour le chlore, nous avons les formules suivantes :



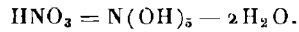
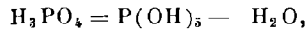
Pour le soufre et les éléments du groupe du soufre, nous avons :



Enfin, pour le groupe de l'azote :



En interprétant les formules de cette manière, on comprend par exemple le fait que l'acide phosphorique qui est trivalent et l'acide azotique qui est monovalent appartiennent tous deux au même type, fait qu'indiquent beaucoup moins nettement les formules ordinaires :



Ces types de combinaison n'épuisent pas toute la variété des phénomènes chimiques, mais ils fournissent des vues d'ensemble sur les combinaisons les plus importantes, et c'est ce qui leur donne une certaine valeur.



CHAPITRE XVI.

CARBONE.

Généralités. — Le carbone est un des éléments chimiques les plus importants ; ses composés, très nombreux et très répandus, jouent un rôle capital dans la nature et dans l'industrie. Quoique les êtres vivants ou organisés contiennent toujours non seulement du carbone, mais aussi de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, on dit souvent que le carbone est l'élément organique par excellence, car c'est essentiellement par les propriétés chimiques du carbone que s'explique la multiplicité des matières organiques.

L'importance prépondérante du carbone ne tient pas seulement à ce qu'il entre comme partie constitutive dans les matières dont sont formés les corps vivants ; c'est encore le carbone qui renferme les provisions d'énergie qui se dépensent dans les diverses manifestations de la vie. Dans l'industrie il joue encore le même rôle, car la partie de beaucoup la plus importante de l'énergie chimique que l'homme emploie aux fins les plus diverses provient des transformations chimiques du carbone.

Mais nous ne pourrions étudier ce côté de la chimie du carbone qu'après avoir décrit les composés qu'il forme avec les autres éléments, et avant tout le carbone lui-même.

L'élément carbone se présente sous trois formes distinctes qui ont entre elles des rapports analogues à ceux que nous avons trouvés entre les diverses formes du soufre ou du phosphore. Il existe sous deux formes cristallines distinctes, et en outre à l'état amorphe. On comprend ordinairement dans une seule et même espèce les différents états du carbone amorphe, mais c'est là probablement une erreur. Des raisons sérieuses donnent lieu de penser qu'il existe plusieurs espèces de carbone amorphe, qui diffèrent par leurs propriétés, et dont aucune n'est connue à l'état pur.

Ce qu'on appelle *charbon* est du carbone amorphe plus ou moins pur. Quand on chauffe des matières organiques, c'est-à-dire des matières provenant d'êtres organisés et contenant du carbone (on emploie de préférence les matières organiques végétales), on obtient d'ordinaire un résidu qui est du carbone : les autres éléments des matières organiques, en particulier l'oxygène et l'hydrogène, s'échappent à l'état d'eau et de composés moins riches en carbone. Le résidu contient encore, outre le carbone, les parties non volatiles que pouvait contenir le composé organique et aussi des restes d'hydrogène et d'oxygène, d'autant plus notables que la carbonisation a lieu à une température plus basse.

Le charbon ainsi obtenu présente encore très nettement dans certains cas, par exemple quand il dérive du bois, la structure de la matière dont il provient; dans le charbon de bois, toutes les cellules du bois sont bien conservées. Cela tient à ce que le carbone est infusible aux températures auxquelles a lieu la transformation. Si la matière de laquelle on part possède la même propriété (c'est le cas pour les parois des cellules du bois), la forme des corps se conserve parfaitement au cours de la carbonisation. Dans les cas où la matière se liquéfie avant ou pendant la carbonisation (c'est ce qui arrive avec le sucre), le charbon obtenu se présente sous l'aspect d'une masse qui a été fondue; ce n'est pas que le charbon soit fusible, c'est le sucre qui est fusible.

Le charbon de sucre est du carbone beaucoup plus pur que le charbon de bois; avec le sucre, il est facile d'éviter la présence des impuretés non volatiles que contient le charbon de bois. Ces impuretés, quand la combustion est complète, passent à l'état de poussières grises qui sont de la *cendre*.

Le *noir de fumée* est une forme encore plus pure du carbone. On l'obtient en brûlant, en présence d'une faible quantité d'air, une des très nombreuses combinaisons volatiles du carbone et de l'hydrogène. L'hydrogène se combine le premier avec l'oxygène présent; le carbone se dépose, et l'on peut le recueillir à l'état de poussière extrêmement fine et légère. Il contient encore de faibles quantités de combinaisons hydrogénées; ces composés étant volatils, on peut les chasser en portant le carbone au rouge à l'abri de l'air.

Cette forme de carbone se distingue par une couleur noire qui est bien connue, une densité faible; elle brûle facilement, elle conduit mal la chaleur et l'électricité, elle a une faible dureté.

Il est impossible de représenter par des nombres précis les propriétés du carbone : elles sont variables jusqu'à un certain point, et

dans le sens suivant : plus la température à laquelle on a exposé le carbone amorphe était élevée, et plus cette température a agi longtemps sur le carbone, plus grandes sont la densité, la dureté, la conductibilité calorifique et surtout électrique, et plus petite est la combustibilité. En même temps la coloration noire intense se transforme en une couleur grise, qui s'accompagne d'un certain éclat métallique.

Ces changements proviennent-ils de ce que les petites particules dont est composé le charbon s'unissent en particules plus grosses quand la température s'élève? Ou bien existe-t-il plusieurs formes de carbone amorphe, qui se trouvent mélangées dans le charbon, et les plus dures, les plus denses et les plus conductrices se produisent-elles en quantité plus grande aux températures plus élevées? La question n'a pas encore été résolue. Le carbone ne fond certainement pas avant les températures comprises entre 3000° et 3500° , qui sont celles de l'arc électrique; mais il est fort possible qu'il possède la propriété commune aux substances amorphes, de ne pas avoir de point de fusion déterminé; il subirait alors, à des températures beaucoup plus basses, un commencement de ramollissement, qui aurait pour conséquence la formation de particules plus grosses par agglomération des plus petites. On s'expliquerait ainsi dans une certaine mesure les variations signalées. Néanmoins, il nous paraît plus juste, surtout étant données les variations considérables de la dureté et de la conductibilité, d'admettre l'existence de plusieurs sortes de carbone amorphe, différant entre elles de la manière que nous avons expliquée et entrant en proportions variables dans la composition du charbon ordinaire.

Le carbone conserve l'état solide avec une persistance toute particulière. Ce n'est qu'à la température de l'arc électrique, c'est-à-dire environ 3500° , qu'il commence à s'amollir et à se volatiliser. En outre, c'est à peine s'il existe une seule matière qui dissolve le carbone en quantités assez considérables. Le seul dissolvant bien connu du carbone est le fer liquide; à haute température le fer liquide dissout quelques centièmes de son poids de carbone, qui se séparent du métal quand le métal se solidifie. Le carbone qui se forme dans ces conditions n'est pas du carbone amorphe, mais du graphite cristallisé que nous étudierons bientôt.

Chauffé en présence de l'air, le carbone s'unit à l'oxygène et se transforme en anhydride carbonique.

Les charbons fossiles qu'on trouve dans la nature, comme l'anthracite, la houille, le lignite, sont composés principalement de carbone, mais ils contiennent en outre de l'hydrogène et de l'oxygène, de pe-

tites quantités d'azote et de soufre, et des quantités très variables de cendres, c'est-à-dire de matières minérales de toute espèce. Leur mode de formation est analogue à celui du charbon de bois : ce sont les restes d'anciennes plantes qui se sont réduites à leur carbone en perdant peu à peu leurs autres éléments. Mais la transformation a eu lieu à basse température et a demandé de longues périodes. Le charbon fossile dont la carbonisation est la plus avancée est l'antracite, qui ne contient que des quantités d'hydrogène extrêmement petites; la carbonisation de la houille est moins complète, celle du lignite plus imparfaite encore. Ces dernières substances ne peuvent être considérées comme du carbone au sens propre du mot; elles sont formées de composés compliqués dérivant des matières qui constituaient primitivement les végétaux; elles sont d'ailleurs très riches en carbone ou en mélanges de ces matières avec du carbone amorphe.

En chauffant la houille à l'abri de l'air, on en expulse l'hydrogène qui passe à l'état de composés hydrogénés. Cette opération se pratique en grand et pour des fins très diverses. D'abord on soumet le charbon contenant beaucoup d'hydrogène à l'action de la chaleur (« distillation sèche ») pour recueillir les gaz carburés qui se forment; ces gaz sont employés après purification à l'éclairage ou au chauffage. Le gaz d'éclairage ainsi préparé est un produit très important, car le combustible gazeux présente dans bien des cas des avantages considérables sur le combustible solide ou liquide. Nous reviendrons dans la suite sur cette question.

D'un autre côté, on soumet aussi à la distillation sèche les houilles pauvres en hydrogène, pour obtenir comme résidu un combustible à peu près exempt d'hydrogène, qui est préférable au combustible chargé d'hydrogène dans beaucoup de cas, et spécialement en métallurgie. Ces résidus du charbon constituent ce qu'on appelle le *coke*; on fabrique le coke en quantités énormes. Dans la transformation de la houille en coke, il est particulièrement important de chasser aussi la plus grande partie du soufre qu'elle contient, de façon à la purifier également à ce point de vue.

Absorption des matières dissoutes et des gaz par le carbone. — Nous avons vu que le carbone amorphe a souvent une constitution poreuse et cellulaire, quand les systèmes organiques dont il provient présentaient eux-mêmes ce caractère. De là lui vient une propriété qu'il partage avec toutes les matières solides, mais qu'il possède à un degré particulièrement frappant. Nous voulons parler de l'apti-

tude du charbon poreux à absorber certaines matières dissoutes ou gazeuses comprises dans un mélange donné, et à débarrasser ainsi ce mélange de certaines de ses parties constitutives.

Si, par exemple, on agite avec du charbon à pores fins (le mieux est de se servir du charbon obtenu par carbonisation des os) du vin, de la solution de tournesol ou des solutions colorées analogues, et qu'ensuite on filtre, le liquide qui traverse le filtre est tout à fait incolore, ou du moins d'une teinte beaucoup plus claire. De même, si l'on filtre sur du charbon de l'eau trouble, impure ou de mauvaise odeur, l'eau filtrée est claire, elle n'a plus aucune odeur ou seulement une odeur très atténuée. Aussi le charbon sert-il souvent de purificateur, dans l'industrie comme dans les laboratoires.

Ces phénomènes constituent ce qu'on appelle *l'absorption*. Ils proviennent de ce que sur la surface de contact d'un corps solide et d'une solution la concentration de la matière dissoute n'a pas la même valeur qu'au sein de la solution. Souvent la concentration de la matière dissoute est plus grande au voisinage de ces surfaces limites que dans le reste de la solution; mais le cas contraire peut également se présenter.

Ce phénomène et le fait bien connu qu'un liquide *mouille* certains solides se rattachent à des causes du même ordre. D'une manière générale, les surfaces limitantes de deux corps différents sont le siège d'une espèce d'énergie particulière, qu'on appelle énergie superficielle. Les phénomènes de tension superficielle, appelés encore phénomènes capillaires, ne représentent qu'une faible partie des diverses manifestations de l'énergie superficielle; cette énergie est en œuvre partout où des corps différents sont en contact et où il existe des surfaces de séparation.

Cela posé, si certaines matières ont la propriété de se concentrer tout particulièrement au voisinage de certaines surfaces de séparation, on les enlève à la solution où elles se trouvent en créant dans cette solution des surfaces de ce genre. C'est ce qui arrive avec les matières colorantes et le charbon. Entre la partie qui reste en solution et celle qui est absorbée par le charbon, il s'établit un certain équilibre, et la partie qui reste attachée au charbon est la plus considérable.

Cette action dépend avant tout de la nature de la matière dissoute, mais aussi dans une certaine mesure de la nature du corps solide. La plupart des matières dont la composition est complexe possèdent à un haut degré la propriété de se concentrer au voisinage des surfaces limites; au contraire, les matières de composition plus simple

restent en majeure partie dans la solution. La plupart des matières colorantes qu'on ne peut éviter d'obtenir comme produits accessoires dans la préparation de divers produits organiques ont une composition très complexe; aussi peut-on souvent tirer parti de ces phénomènes pour en débarrasser les solutions qui les contiennent. Ce procédé a été employé en grand, par exemple dans la fabrication du sucre; on arrive ainsi à décolorer les jus de betterave qui sont d'un brun sombre, assez complètement pour qu'ils donnent ensuite du sucre blanc.

Il en est de même des produits mal odorants de la décomposition des matières organiques, des excréments animaux, etc. Ces composés complexes sont, en général, fortement absorbés par le charbon.

Enfin, ce que nous venons d'expliquer s'applique aussi aux mélanges de gaz. Les gaz se condensent à la surface des corps solides en quantités plus ou moins considérables, et les gaz complexes et lourds se condensent plus que les gaz simples et légers. On a donc un moyen de séparer plus ou moins complètement les uns des autres des gaz complexes et des gaz simples qui se trouvent mélangés.

Comme l'action a lieu sur la surface de séparation du corps solide et du liquide ou du gaz, l'effet obtenu est proportionnel à la surface. Un centimètre carré de surface ne peut retenir de cette façon qu'une quantité de matière très faible; dans le cas particulier de l'ammoniaque retenu par le verre, on a trouvé cette quantité égale à $\frac{1}{25000000}$ de gramme par centimètre carré. Quand le nombre trouvé pour d'autres matières serait de 10 à 100 fois plus grand, il ne s'agirait encore que de quantités extrêmement petites. Pour obtenir des effets mesurables, il faut donc employer des surfaces considérables; pour absorber 1^{er} d'ammoniaque, il faut une surface équivalente à un carré de 50^m de côté. On ne peut réaliser de telles surfaces qu'avec des poussières très fines ou des corps poreux à cavité très petites.

Le charbon d'os présente justement ce caractère, parce que les os contiennent, outre une substance organique analogue à la gélatine, de grandes quantités de phosphate de calcium. Le phosphate de calcium qui occupe les cellules conserve ainsi la structure poreuse au cours de la carbonisation. En dissolvant par l'acide chlorhydrique le phosphate de calcium contenu dans un os carbonisé, on obtient du charbon assez pur, qui, présentant pour un poids donné une surface extrêmement considérable, possède des propriétés absorbantes particulièrement énergiques.

En carbonisant, mélangées à du phosphate de calcium ou à un autre sel infusible et facile à retirer ensuite, des matières organiques

(du sucre par exemple) qui, carbonisées isolément, donneraient un charbon à surface peu considérable, on obtient après expulsion de la matière additionnelle un charbon fortement absorbant. Dans ce cas on réalise par un procédé artificiel la surface considérable et l'effet qui lui correspond.

Aux actions dont nous venons de parler s'en rattache une autre : c'est l'influence catalytique qu'exercent les corps à surface très considérable, en particulier sur les réactions entre gaz. Ainsi la présence de charbon accélère beaucoup l'oxydation par l'oxygène libre d'un grand nombre de matières. De même, entre des gaz qui, dans des conditions données, ne réagissent entre eux que lentement, on peut, grâce au charbon, déterminer des réactions vives. Du reste, dans cet ordre d'actions, le charbon est bien inférieur à la mousse de platine.

Graphite. — Le graphite est l'une des formes cristallines du carbone. On le trouve dans différents gisements, notamment en Bohême, en Cornouailles, en Sibérie, à l'état de masses de couleur noirâtre, et de faible éclat métallique; il est cristallisé dans le système hexagonal; sa densité est 2,25. Il diffère beaucoup du carbone amorphe : sa densité est plus grande, il conduit bien l'électricité et il est extrêmement peu combustible. Chauffé dans un courant d'oxygène, il ne commence à brûler qu'à la température du rouge clair. Par rapport aux espèces plus denses et plus conductrices de carbone amorphe, le graphite se différencie par sa très faible dureté. Il n'est donc pas vraisemblable que le carbone amorphe, qui, quand il a été chauffé fortement, devient bon conducteur, doive ce changement de propriétés à la formation d'une certaine quantité de graphite : en effet, le charbon ainsi chauffé devient très dur en même temps que bon conducteur; de plus il ne tache pas comme fait le graphite.

On peut obtenir artificiellement du graphite en faisant cristalliser le carbone dans un métal en fusion. Nous avons indiqué le fer comme le mieux connu des dissolvants du carbone; mais il existe encore d'autres métaux qui, étant chauffés, peuvent dissoudre de petites quantités de carbone; quand la température s'abaisse, le carbone se sépare à l'état de graphite. Dans l'industrie le graphite se prépare en mélangeant du charbon avec un peu de chaux et chauffant le mélange longtemps et fortement au four électrique. La chaux accélère la transformation catalytique en graphite, probablement grâce à la formation d'un composé intermédiaire (carbure de calcium) (p. 492).

Le graphite même comprend plusieurs espèces qui diffèrent un peu par leurs propriétés. Mais on ne sait pas encore exactement si les

différences de propriétés ne sont pas d'ordre mécanique : une forme du graphite peut être constituée par d'innombrables lamelles minces pressées les unes sur les autres, une autre par des particules plus cohérentes. Nous ne pouvons donc donner ici l'explication de ces différences.

Comme le carbone amorphe, le graphite n'est ni fusible ni volatilisable à haute température. Aussi l'emploie-t-on pour fabriquer les creusets de fusion destinés à supporter une chaleur particulièrement intense; dans ce but on le moule après l'avoir mélangé avec de l'argile, qui sert d'agglutinant. Comme, d'autre part, le graphite est très peu combustible, ces creusets peuvent être chauffés même à l'air sans précautions spéciales.

Le graphite peut se subdiviser en écailles polies et minces. De cette propriété dérivent un certain nombre d'applications. Il sert à faire les crayons : on pulvérise le graphite finement, on agglutine la poudre ainsi obtenue avec de l'argile ou un autre produit, et on lui donne enfin la forme bien connue des crayons en la moulant en minces baguettes que l'on chauffe légèrement pour les rendre consistantes.

Le graphite sert aussi comme lubrifiant, grâce à sa propriété de s'effriter en écailles polies. Ces écailles comblent les petites aspérités des surfaces frottantes et forment bientôt un revêtement lisse qui facilite beaucoup le glissement. Dans les cas où l'on peut employer le graphite, il présente sur les graisses l'avantage de ne pas être détruit par l'élévation de la température.

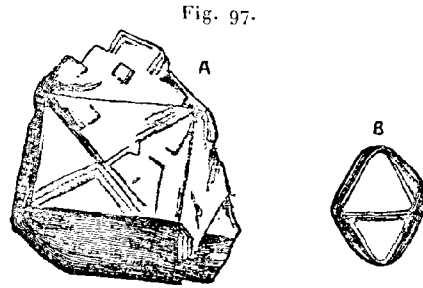
Diamant. — Il existe une seconde forme de carbone cristallisé, c'est le diamant. A l'opposé des deux autres formes du carbone, le diamant est transparent et incolore, mais, comme il possède une grande réfrangibilité et un grand pouvoir dispersif, il brille d'un vif éclat et avec des jeux de couleur quand il est taillé suivant des formes régulières; c'est grâce à cette propriété qu'il peut servir de parure. Le diamant est bien du carbone pur, car par combustion il se transforme en anhydride carbonique, suivant la même proportion que tout autre carbone pur.

Le diamant cristallise dans le système cubique, le plus fréquemment en octaèdres à arêtes souvent un peu arrondies. Sa densité est 3,5. Sa propriété la plus importante au point de vue pratique est sa grande dureté; il est plus dur que toutes les matières dures naturelles et que la plupart de celles qu'on peut obtenir artificiellement. On l'emploie pour couper le verre; les forets destinés à travailler les

pierres les plus dures, les fraises pour tourner l'acier le plus dur, les disques à polir, etc., sont faits de diamant. Un disque de fer-blanc ou de cuivre contenant, incrustés, des fragments de diamant et animé d'un mouvement de rotation rapide, coupe facilement le verre et les autres matières dures.

Selon qu'on veut se servir du diamant pour écrire sur le verre ou pour le couper, on taille le diamant suivant des formes différentes. Pour écrire on se sert d'une pointe à peu près quelconque, en lui donnant une position telle qu'en se déplaçant à la surface du verre elle en enlève de petits fragments comme ferait un rabot. En faisant varier la finesse de la pointe et sa charge, on arrive à réaliser les lignes les plus fines. Pour couper, il faut que le diamant soit comme un ciseau avec un tranchant qui fend l'épaisseur du verre ; un diamant tranchant ne fonctionne bien que dans une certaine position, il a besoin d'être monté d'une façon déterminée.

Les diamants sont assez rares dans la nature ; aussi leur prix est-il fort élevé. On est parvenu récemment à fabriquer du diamant artificiel, mais seulement en cristaux d'une petitesse microscopique. Pour obtenir les cristaux, on fait fondre du fer qui contient du carbone, et on le refroidit brusquement en le jetant dans l'eau froide par petites quantités. On dissout ensuite le fer, et il reste une très petite quantité de poussière cristalline qui est bien du diamant, car elle en a toujours la densité, la dureté, la propriété de n'être pas attaquée par les agents chimiques, et celle de brûler, si on la chauffe suffisamment. La figure 97 représente des diamants artificiels vus sous le microscope.



Le diamant pur est incolore, mais on trouve dans la nature des diamants de toutes les couleurs possibles, en particulier des diamants jaunes ou de teinte brune ou noire. Ces derniers n'ont pas de valeur comme parure, on les emploie à des usages industriels. Leurs couleurs proviennent d'impuretés organiques.

Nous ne savons pas encore exactement quels sont les rapports de ces différentes formes de carbone au point de vue de la stabilité. Leurs transformations ont lieu avec une telle lenteur qu'il n'y a guère de moyen de les suivre expérimentalement. Les faits suivants sont à peu près établis.

Le carbone amorphe doit être considéré comme le plus instable; c'est lui qui contient la plus grande quantité d'énergie. La forme la plus stable à haute température est très vraisemblablement le graphite. On en donne pour raison notamment, qu'à très haute température, le diamant se transforme en graphite. D'après cela, le diamant occuperait la position intermédiaire en ce qui concerne la stabilité.

D'ailleurs, comme on le sait, les rapports de stabilité des différentes formes d'une même matière dépendent beaucoup de la température et il n'est pas légitime de déduire des relations constatées à 3000° celles qui existent à la température ordinaire.

Combinaisons avec l'oxygène. — Le carbone forme deux oxydes : un poids de combinaison de carbone peut s'unir à un ou à deux poids de combinaison d'oxygène. Le second de ces deux composés est de beaucoup le plus important.

L'anhydride carbonique CO_2 est un gaz dont le poids molaire est 44; il est incolore, il a une saveur et une odeur faibles, mais perceptibles, il est assez soluble dans l'eau; à la température ordinaire un volume d'eau dissout à peu près un volume d'acide carbonique. Quand on fait varier la pression et la température, l'anhydride carbonique s'écarte assez notablement des lois simples des gaz; on le liquéfie aisément par compression. Le Tableau suivant donne les tensions de vapeur de l'anhydride carbonique, c'est-à-dire les pressions qu'il faut dépasser pour que ce gaz se transforme en vapeur.

— 80°.....	1,00	— 10°.....	26,76
— 70°.....	2,08	+ 0°.....	34,40
— 60°.....	3,90	+ 10°.....	46,05
— 50°.....	6,80	+ 20°.....	58,84
— 40°.....	10,25	+ 30°.....	73,84
— 30°.....	15,15	+ 31°.....	75,56
— 20°.....	19,93		

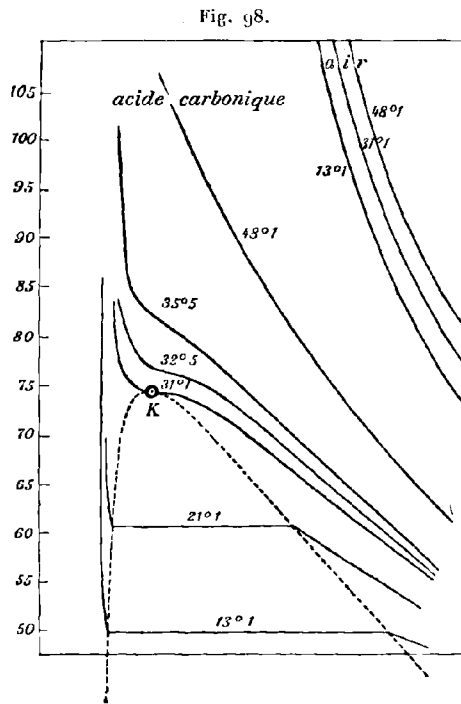
Comme le montre ce Tableau, la pression de liquéfaction est à 0° de 35 atmosphères; à — 80° il suffit d'une pression de 1^{atm} pour liquéfier le gaz. 31° est la température *critique*; c'est la température la plus élevée à laquelle on puisse obtenir par compression la transformation du gaz en liquide.

Phénomènes critiques. — C'est au sujet du gaz carbonique qu'on a découvert pour la première fois l'ensemble des phénomènes critiques. Il est donc à propos d'insister ici sur ces phénomènes. Pour les exposer le moyen le plus commode est de se servir d'une figure représentant les relations de la pression et du volume.

Dans la figure 98, les volumes sont portés en abscisses, les pressions en ordonnées. Pour chaque température il existe une ligne représentant les valeurs correspondantes de la pression et du volume. Si l'on choisit une température déterminée quelconque, à toute pression correspond un volume déterminé, et inversement, et tous les couples de valeurs correspondantes sont représentés par une ligne continue, qu'on appelle *isotherme*, parce qu'elle correspond à une température déterminée.

Pour les liquides, les isothermes ont la forme suivante : Quand on fait varier la pression qui agit sur un liquide, le volume varie dans le sens opposé, mais seulement d'une quantité très petite, car la compressibilité des liquides est très petite. Par conséquent, en portant dans la figure 98 les pressions en ordonnées et les volumes en abscisses, nous obtenons une ligne presque verticale, car à des pressions très différentes correspondent des volumes à peu près égaux, et par suite les points représentatifs sont presque exactement les uns au-dessous des autres. Comme cependant le volume augmente d'une petite quantité quand la pression diminue, l'isotherme du liquide dévie un peu vers la droite quand on la suit de haut en bas, c'est-à-dire dans la direction des pressions décroissantes. Dans la figure 98, la ligne qu'accompagne le nombre 13°,1 est l'isotherme d'un liquide.

Pour une certaine pression minima, le liquide commence à émettre de la vapeur. A partir de ce moment, si nous cherchons à diminuer la pression en augmentant encore le volume, nous n'y réussissons pas : il se forme de nouvelles quantités de vapeur et la pression reste la même, bien entendu si la température est constante. Une pression qui reste constante pour des volumes variables est représentée dans



notre figure par une droite horizontale. La partie de l'isotherme correspondant aux états dans lesquels il existe simultanément du liquide et de la vapeur est donc une droite horizontale : telle est la partie moyenne de la courbe $13^{\circ},1$ dans la figure 98. Si l'on continue à augmenter le volume tout le liquide finit par se vaporiser, et il ne reste plus que de la vapeur. Dès qu'on en est arrivé là, on constate de nouveau pour toute augmentation ultérieure du volume une diminution de la pression, beaucoup moindre d'ailleurs que dans la période de l'état liquide. La vapeur qui s'est formée suit approximativement la loi de Boyle, $p\nu = \text{const.}$, et l'isotherme se continue par un fragment de ligne semblable à la courbe de la figure 18 (p. 92), c'est-à-dire une hyperbole. Telle est l'extrémité droite de la courbe $13^{\circ},1$ dans la figure 98.

Si l'on étudie maintenant de la même manière une isotherme correspondant à une température plus élevée, on peut répéter à peu près textuellement ce qui vient d'être dit. La différence consiste en ce que, la température étant plus haute, les volumes du liquide sont un peu plus considérables qu'ils ne l'étaient dans le premier cas sous les mêmes pressions; l'isotherme du liquide est donc située à droite de la première isotherme. De plus, également parce que la température est plus haute, la vaporisation commence sous une pression plus forte; la partie horizontale de l'isotherme commence donc en un point plus élevé que dans le premier cas. Enfin, le liquide est complètement évaporé sous un plus petit volume que la première fois. En effet, s'il est vrai que sous une pression donnée la vapeur d'eau doit avoir une densité plus faible quand la température est plus haute, l'accroissement de la tension de vapeur, qui a pour résultat de diminuer le volume, est un facteur beaucoup plus important, et le résultat total consiste en une considérable diminution du volume de la vapeur. La forme de l'isotherme d'une température plus élevée est donc celle de la ligne $21^{\circ},1$ de la figure 98, qui présente par rapport à l'isotherme inférieure $13^{\circ},1$ les différences que nous venons de signaler.

Plus la température considérée est élevée, plus sont voisines les deux extrémités de la droite horizontale; en d'autres termes, les volumes ou les densités du liquide et de la vapeur diffèrent entre eux de moins en moins. Sur l'isotherme $31^{\circ},1$, les deux points coïncident en un point unique K.

Cette coïncidence est importante, car elle signifie qu'au point K la densité du liquide et celle de la vapeur sont égales entre elles. Comme, d'autre part, le liquide et la vapeur ont la même composition,

la même nature chimique, les deux états sont dès lors à tous égards identiques. Ainsi la distinction entre le liquide et la vapeur s'évanouit au point K; on appelle ce point *point critique*.

À des températures encore plus élevées, les isothermes, comme on peut en voir plusieurs exemples sur la figure 98, ne comprennent plus de partie intermédiaire horizontale, ce sont des courbes continues. *Il ne peut donc se produire, à ces températures, ni phénomènes de liquéfaction ni phénomènes de vaporisation : tous les changements d'état sont continus.* Pour les premières isothermes continues le voisinage du point critique se fait encore sentir dans la courbure; on le voit très bien sur les isothermes $32^{\circ},5$ et $35^{\circ},5$; à $48^{\circ},1$ cette influence a disparu et l'isotherme ne diffère plus sensiblement de celle d'un gaz. La même figure contient à droite les isothermes correspondantes pour l'air. Elles prouvent que, sous les hautes pressions, l'anhydride carbonique s'écarte encore de la loi des gaz en ce sens que les volumes sont beaucoup plus petits que dans le cas d'un gaz parfait.

La région délimitée par la ligne courbe pointillée contient les droites horizontales qui représentent les états des systèmes liquide + vapeur. On peut l'appeler *région des états hétérogènes*, puisque dans ces états deux phases se trouvent en présence. Partout ailleurs il n'existe qu'une phase à la fois : dans la région gauche la phase liquide, dans la région droite la phase vapeur. La figure montre que, *au-dessus du point critique, ces deux domaines communiquent ensemble d'une façon continue.* En d'autres termes, il doit être possible de transformer un liquide en vapeur ou une vapeur en liquide sans voir à aucun moment se produire la séparation de deux phases distinctes, ou le passage brusque de l'état liquide à l'état de vapeur ou inversement.

Pour obtenir ce résultat, on commence par comprimer l'anhydride carbonique à basse température, de façon à le liquéfier entièrement. On prend ainsi pour point de départ un point situé à gauche de la région des états hétérogènes. Si, tout en maintenant la pression assez forte pour rester dans le domaine où l'on se trouve, on porte la température au-dessus de $31^{\circ},1$, on reste à gauche de la région des états hétérogènes, mais on arrive au-dessus du point K. En diminuant alors lentement la pression, à une température supérieure à la température critique, on se déplace vers la droite suivant une des isothermes. Sur cette isotherme, on peut diminuer la pression autant qu'on le veut. On peut aussi diminuer la température; tant qu'on évite d'entrer dans la région des états hétérogènes, l'état de l'anhydride

carbonique est indubitablement l'état gazeux : un moyen de s'en convaincre est de rendre la pression égale à 1^{atm} et d'ouvrir le récipient.

De même que, par un trajet passant au-dessus du point K, on peut transformer d'une façon continue un liquide en vapeur ou en gaz sans faire apparaître à aucun moment de la vapeur à côté du liquide, de même on peut transformer un gaz en liquide d'une façon continue, sans avoir à aucun moment une partie liquide qui se sépare du gaz. Il suffit pour cela de porter la température du gaz au-dessus de la température critique : on peut alors le comprimer sans qu'il se liquéfie. Sous une pression supérieure à celle qui répond au point K et qu'on appelle *pression critique*, on peut abaisser la température au-dessous de 31°, 1. Si alors on diminue la pression, on trouve la matière à l'état liquide.

Le point critique K est défini par trois grandeurs : la température critique, c'est-à-dire celle de l'isotherme en un point de laquelle le liquide et la vapeur deviennent identiques, la pression critique et le volume (ou la densité) critique correspondant à cet état. Ces deux dernières quantités sont les valeurs que prennent au point K la pression et le volume (ou la densité). Pour les déterminer, il suffit de lire sur la figure les distances du point K à l'axe des pressions et à l'axe des volumes. On trouve ainsi que la pression critique de l'anhydride carbonique est d'environ 75^{atm}. Le volume critique ne peut être défini que par rapport à une quantité de matière déterminée; pour une molécule-gramme, soit 44^g d'anhydride carbonique, il est égal à 112^{cm³}.

A toute matière pure correspondent ainsi trois constantes critiques. Les températures critiques se trouvent dans toutes les régions thermométriques, depuis les températures très basses jusqu'aux très élevées; les pressions critiques, au contraire, sont comprises entre des limites assez étroites, à peu près entre 20^{atm} et 100^{atm}, et il est tout à fait exceptionnel qu'elles dépassent ces limites. De même les volumes critiques rapportés aux molécules-grammes ne diffèrent pas beaucoup les uns des autres : ainsi que les autres constantes critiques, ils sont plus grands pour les substances dont le poids molaire est plus grand; ils varient entre 10^{cm³} et quelques centaines de centimètres cubes.

Anhydride carbonique liquide. — Nous avons vu que l'anhydride carbonique peut se conserver liquide sous une pression modérée même à la température ordinaire; aussi en trouve-t-on de grandes

quantités sous cette forme dans le commerce. Pour liquéfier l'anhydride gazeux, on le comprime dans des cylindres de fer que l'on maintient à basse température (*fig.* 37, p. 122); dans ces cylindres il passe à l'état liquide. L'anhydride gazeux qui sert de point de départ est particulièrement abondant en certains endroits. En particulier, dans les régions qui sont ou qui ont été le siège de phénomènes volcaniques, il existe souvent des courants énormes d'anhydride carbonique pur, qui se dégagent par les fissures du sol; le gaz qu'ils fournissent est propre à être liquéfié immédiatement. De telles sources d'acide carbonique existent en Allemagne, notamment dans la région de l'Eifel.

Quand on fait jaillir à l'air de l'anhydride liquide, une partie du liquide se vaporise immédiatement; le reste du liquide perd par suite de ce phénomène une quantité de chaleur telle que sa température descend au-dessous du point de congélation de l'acide carbonique, et qu'il se solidifie en formant une sorte de neige blanche. On peut filtrer cette « neige carbonique » en versant le liquide dans un sac en étoffe serrée: la neige reste dans ce sac, tandis que le gaz traverse le tissu.

L'anhydride solide sert principalement à la production des basses températures. Dans ce but on le mélange à de l'éther, qui est encore liquide à la température de congélation de l'anhydride, et l'on obtient ainsi une bouillie dont la température est voisine de -80° . Si l'on fait un vide aussi parfait que possible, l'évaporation du mélange réfrigérant s'accélère et sa température descend à -100° .

Dissolution dans l'eau. — L'anhydride carbonique se dissout dans l'eau suivant la loi de Henry (p. 323). Sa solution aqueuse a une saveur acide et piquante. La saveur rafraîchissante de l'eau de source tient principalement à la présence de l'anhydride carbonique, que la plupart des eaux naturelles contiennent en abondance. Ce gaz dissous provient du sol où il s'en dégage continuellement par suite de l'oxydation lente des matières organiques par l'oxygène de l'air. Comme les eaux naturelles seaturent de gaz carbonique à basse température, la plupart d'entre elles sont sursaturées, et quand, étant placées à l'air, elles s'échauffent, des bulles gazeuses se forment lentement sur les parois des récipients. C'est ce qu'on appelle les *perles* de l'eau qui contient de l'anhydride carbonique; on les considère généralement comme l'indice d'une eau bonne à boire et de saveur agréable; bien entendu leur présence ne garantit nullement que l'eau ne contient pas de matières nuisibles.

Il existe dans la nature beaucoup d'eaux qui contiennent de l'acide carbonique dissous en quantité particulièrement abondante; on les

emploie sous le nom d'*eaux acidulées* ou d'*eaux gazeuses* comme médicaments ou comme eaux de table. On prépare aussi artificiellement de l'eau saturée d'acide carbonique sous une pression de 2^{atm} ou 3^{atm}, et qu'on emploie aux mêmes usages, additionnée de différents sels.

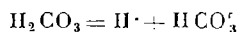
Il se forme aussi des liquides contenant de l'anhydride carbonique au cours de la fermentation des liquides sucrés. Le sucre se décompose en donnant de l'alcool et de l'anhydride carbonique, et dans certaines fabrications, comme celle de la bière et des vins mousseux, on dispose la fermentation de telle manière que le gaz carbonique, au lieu de se dégager, reste dissous en plus ou moins grande quantité dans le liquide.

On obtenait autrefois l'anhydride carbonique destiné à être dissous en traitant par les acides les carbonates qui existent dans la nature. Actuellement on se sert surtout, pour préparer les solutions d'anhydride carbonique, de l'anhydride carbonique liquide, qu'on prépare industriellement en grandes quantités et qui se trouve dans le commerce à des prix très modérés.

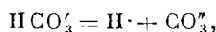
Acide carbonique. — La solution d'anhydride carbonique donne avec le tournesol une réaction faiblement acide : le tournesol ne devient pas rouge pelure d'oignon, mais seulement rouge vineux. Mais cela tient essentiellement à ce que sous la pression ordinaire les solutions aqueuses du gaz carbonique sont trop faiblement concentrées. Quand, en augmentant la pression, on rend la concentration plus grande, la solution donne avec le tournesol la coloration pelure d'oignon caractéristique des acides.

Il existe donc un acide dans cette solution, et le bioxyde de carbone doit être considéré comme l'anhydride de cet acide. Le cas est tout à fait analogue à celui de l'acide sulfureux : la formule de l'acide carbonique est H_2CO_3 , et il se décompose avec une extrême facilité en donnant de l'eau et de l'anhydride CO_2 , qu'on appelle *bioxyde de carbone* ou encore *anhydride carbonique*.

L'acide carbonique est dibasique ; ses propriétés acides sont très peu développées. Comme c'est la règle pour les acides dibasiques, il forme deux sortes d'anions, l'anion monovalent HCO_3' et l'anion bivalent CO_3'' . La première transformation

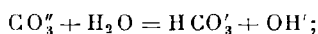


a lieu déjà en quantités très minimes ; le second degré de décomposition,

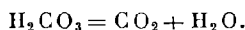


est négligeable dans la plupart des cas. C'est donc surtout l'ion monovalent HCO_3' qui existe dans la solution aqueuse. De ce fait dérivent quelques propriétés caractéristiques des carbonates.

Les sels de l'acide carbonique, qu'on appelle *carbonates*, sont généralement très peu solubles dans l'eau ; seuls les carbonates alcalins font exception et se dissolvent facilement. Les carbonates alcalins ont une réaction basique assez forte : en effet, l'ion CO_3'' tend à se transformer en ion HCO_3' en réagissant avec l'eau suivant l'équation



cette réaction donne naissance à une certaine quantité d'ion hydroxyle, et par suite la solution prend la réaction basique. Au contact des acides tous les carbonates dégagent de l'anhydride carbonique. Il se forme d'abord de l'acide carbonique, mais il n'en subsiste qu'une très faible quantité dans la solution aqueuse, et la plus grande partie se décompose en eau et anhydride carbonique :



Cette réaction est provoquée même par les autres acides faibles, car l'acide carbonique, comme nous l'avons indiqué, est un acide très faible. La propriété de déterminer un dégagement d'anhydride carbonique en agissant sur les carbonates peut être presque considérée comme caractéristique des acides en général.

Le « cycle » du carbone. — L'acide carbonique et les carbonates existent en très grandes quantités dans la nature. L'air contient toujours de l'anhydride carbonique en quantité d'ailleurs assez variable. Dans les endroits où il n'y a pas de source particulière d'anhydride carbonique, l'air en contient à peu près la valeur d'un demi-millième de son volume. La respiration des organismes et toutes les sortes de combustion en augmentent la proportion ; et il faut encore tenir compte des quantités très considérables d'anhydride carbonique qui proviennent des phénomènes volcaniques.

Tous les organismes, en vivant, dépensent de l'énergie, et l'énergie dont ils ont besoin leur est fournie par des phénomènes chimiques, et principalement par l'oxydation du carbone. Les animaux et les plantes sans chlorophylle ne peuvent vivre que de l'oxydation de composés carbonés existants ; les plantes vertes, au contraire, peuvent réaliser le phénomène inverse : elles sont capables de décomposer l'anhydride carbonique en donnant des composés carbonés et en mettant de l'oxygène en liberté. Cette transformation demande une

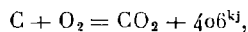
quantité d'énergie considérable ; les plantes vertes tirent cette énergie des radiations solaires. Non seulement elles accumulent ainsi les provisions d'énergie qui sont nécessaires à leur propre existence, mais elles fournissent encore l'énergie consommée par tous les autres organismes, et que ces organismes leur prennent sous forme d'aliments. C'est l'oxydation de ces aliments carbonés qui fournit leur énergie vitale aux herbivores, qui l'empruntent directement aux plantes, et même aux carnivores, qui la leur empruntent indirectement par l'intermédiaire des herbivores.

Par la respiration, le carbone rentre dans l'air oxydé à l'état d'anhydride carbonique, et ainsi s'accomplit un « cycle », une transformation circulaire de la matière, par laquelle paraît assurée la conservation mutuelle des règnes animal et végétal. Mais au point de vue de la conservation de la vie, le point essentiel n'est pas la conservation du carbone : il s'agit, à propos du carbone, de la transmission de *l'énergie*, qui est la chose essentielle. On connaît des organismes, par exemple les bactéries sulfurées, qui obtiennent l'énergie chimique nécessaire à leur vie, non par des oxydations de composés carbonés, mais par des phénomènes chimiques tout différents. Il y a donc des organismes qui n'ont pas besoin de carbone pour aliment ; au contraire, on ne conçoit pas d'organisme qui n'ait besoin de disposer d'une certaine quantité d'énergie libre pour présenter des phénomènes vitaux quelconques.

Or, à notre connaissance, il n'existe pas, pour l'énergie, de transformation circulaire comparable à celles de la matière. Ce que l'on constate ici est plutôt un courant de sens invariable : le soleil déverse sur la terre de l'énergie que les plantes consomment en partie, et en partie accumulent. Les provisions accumulées par les plantes sont en majeure partie consommées par les autres organismes ; le reste se conserve à l'état de combustibles fossiles qui, plus tard, constituent les sources les plus importantes de l'énergie nécessaire à l'industrie humaine. Nous n'avons aucune indication qui nous permette de croire que la part ainsi finalement consommée de l'énergie libre d'origine solaire puisse redevenir disponible en vertu d'un phénomène quelconque ; au contraire, d'après les expériences faites sur les phénomènes terrestres, un pareil renversement comparable au cas d'un cours d'eau qui affluerait d'aval en amont, vers les hauteurs, est vraisemblablement impossible (p. 158). Il est donc d'une importance capitale pour la conservation de la vie que l'énergie de rayonnement provenant du soleil passe en quantité aussi grande que possible à l'état d'énergie chimique accumulable. Il faut pour cela que la plus

grande partie possible de la surface terrestre soit pourvue de plantes vertes, et l'on sait qu'à cet égard il y a encore beaucoup de progrès à faire.

Comme nous l'avons indiqué, les quantités d'énergie employées dans l'industrie dérivent elles-mêmes, dans la mesure où elles proviennent de l'oxydation de la houille ou des autres combustibles fossiles, et par conséquent en majeure partie, de l'énergie chimique du carbone. On voit donc que cet élément est avec l'oxygène le véhicule le plus important de l'énergie chimique, et même de l'énergie en général. Il serait inexact de considérer le carbone comme étant à lui seul le véhicule de l'énergie. L'énergie en question n'est mise en liberté que par la combustion, c'est-à-dire grâce à la combinaison du carbone et de l'oxygène, et l'on ne peut affirmer qu'elle soit contenue exclusivement dans l'un ou dans l'autre de ces éléments. En d'autres termes, on est en présence de l'équation



et dans cette équation tous les termes ont une égale importance. On est porté à considérer le carbone comme le seul substratum de l'énergie parce qu'on a l'oxygène à sa disposition dans l'air et qu'on n'a pas besoin de le préparer et de l'acheter. Si les plantes, au lieu de dégager l'oxygène à l'état gazeux, le faisaient passer à l'état de composé oxygéné solide, ce composé serait aussi nécessaire à la conservation de la vie et au chauffage des machines à vapeur que le sont les composés carbonés solides; il serait consommé par les autres organismes, les hommes le conserveraient avec soin et en feraient commerce.

Poids de combinaison du carbone. — On le détermine en brûlant du carbone, qui se transforme alors en anhydride carbonique. On peut recueillir la totalité de l'anhydride qui se forme dans une solution concentrée de potasse ou de soude; on a pesé préalablement le carbone; en pesant l'appareil qui contient la potasse, avant et après l'expérience, on détermine la quantité d'anhydride carbonique qui résulte de la combustion; la différence de ces deux nombres est égale à la quantité d'oxygène qui s'est unie au carbone. On a étudié de cette façon le carbone amorphe pur, le graphite et le diamant, et dans les trois cas on a trouvé le même rapport. Ainsi les différences d'énergie qui existent entre les diverses formes du carbone n'ont aucune influence sur la valeur du poids de combinaison de cet élément. Le résultat constant des expériences a été que deux poids de combinaison, soit 32 d'oxygène, s'unissent toujours exactement à 12,00 de carbone. Il faut donc poser $\text{C} = 12,00$.

Réactions caractéristiques de l'acide carbonique. — Nous avons vu que l'anhydride carbonique, en se dissolvant dans l'eau, donne des solutions très faiblement acides. Néanmoins il forme très facilement des sels avec les bases en solution, et les solutions basiques l'absorbent rapidement et complètement. On se sert de ce phénomène pour reconnaître et doser l'anhydride carbonique, par exemple celui qui est contenu dans l'air. Dans ce but, on emploie de préférence les bases qui forment des carbonates insolubles, et particulièrement la solution de chaux. La chaux, qui est l'hydrate de calcium et répond à la formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forme avec l'acide carbonique qui est dibasique le carbonate de calcium CaCO_3 . Ce sel se précipite à l'état de poudre blanche et permet de déceler même de faibles quantités d'anhydride carbonique.

Pour la détermination qualitative, on se contente de la formation du précipité blanc en question. S'il s'agit au contraire de doser, on prend un volume déterminé de la solution de chaux (eau de chaux), dont on a mesuré la concentration en la titrant à l'aide d'un acide (p. 221); après la réaction on laisse le précipité de carbonate se déposer; on détermine sur une certaine quantité du liquide devenu clair la quantité de chaux qu'il contient encore; la différence permet de calculer la quantité d'anhydride carbonique qui a été absorbée.

Dérivés de l'acide carbonique. — Quoiqu'on ne connaisse pas l'acide carbonique lui-même, il existe un grand nombre de sels qui dérivent de cet acide, et l'on connaît aussi des composés (chlorures, amides...) qui résultent du remplacement des groupes hydroxyles de l'acide carbonique par d'autres groupes ou d'autres éléments. Certains de ces composés sont même très importants.

En mettant en évidence les groupes hydroxyles dans la formule de l'acide carbonique, on voit qu'étant donnée la présence de deux groupes hydroxyles, deux chlorures distincts et de même deux amides distincts sont possibles, exactement comme dans le cas de l'acide sulfurique (p. 361).

On peut théoriquement concevoir les composés suivants :

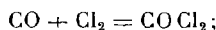
Acide carbonique.	Chlorures.	Amides.
$\text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$
	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$

A chacune de ces formules répond un composé connu.

L'oxychlorure de carbone ou chlorure de carbonyle (on appelle *carbonyle* le radical CO) se forme directement à partir de l'oxyde de carbone (p. 478) et du chlore, quand on expose à la lumière du soleil un mélange à volumes égaux de ces deux gaz. Comme dans beaucoup d'autres cas, l'action du chlore est ici notablement accélérée par l'effet de la lumière. C'est pour cette raison qu'on l'appelle aussi *gaz phosgène*. Mais le même composé peut également prendre naissance sans intervention de la lumière; la lumière n'agit donc pas ici en fournissant l'énergie nécessaire, comme dans le cas de la réduction de l'anhydride carbonique par les plantes vertes (p. 472); elle ne fait qu'accélérer le phénomène, son action est purement catalytique.

À défaut de la lumière solaire, on peut employer comme catalyseur le charbon : la combinaison a lieu par exemple quand on fait passer le mélange gazeux sur du noir animal.

L'équation du phénomène est

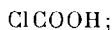


ainsi un volume de l'un des gaz, en s'unissant à un volume de l'autre gaz, donne un volume de leur combinaison.

L'oxychlorure de carbone est un gaz incolore, d'odeur suffocante; on le liquéfie aisément au moyen d'un mélange réfrigérant; il bout à + 8° sous la pression atmosphérique.

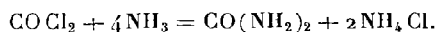
Ses propriétés chimiques sont celles d'un véritable chlorure acide. L'action de l'eau le décompose en acide carbonique et acide chlorhydrique; avec l'ammoniaque, il forme du chlorure d'ammonium et un amide de l'acide carbonique (voir plus loin).

Le premier chlorure de l'acide carbonique (acide chlorocarbo- nique) a pour formule



on l'appelle ordinairement *acide chloroformique*, parce que le composé hydrogéné H.CO₂H qui lui correspond est un acide monobasique qui s'appelle *acide formique*. On ne le connaît pas à l'état libre, mais seulement en tant que partie constitutive de combinaisons plus complexes qui relèvent de la chimie ~~inorganique~~ organique; il n'y a donc pas lieu de l'étudier ici en détail.

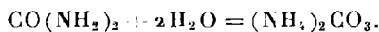
Amides de l'acide carbonique. — En faisant agir de l'ammoniaque sur du chlorure de carbonyle, on obtient, comme nous l'avons indiqué, l'amide de l'acide carbonique, conformément à la réaction générale, et suivant l'équation



On traite le produit de la réaction par l'alcool, qui dissout l'amide et ne dissout par le chlorure d'ammonium ; on sépare ainsi ces deux substances, et l'on obtient l'amide de l'acide carbonique ou carbamide à l'état de cristaux blancs, très solubles dans l'eau et de saveur fraîche et amère. Ces cristaux n'ont aucunement les caractères des sels, ils ne conduisent pas le courant électrique.

Le même composé se forme dans le corps des mammifères et en particulier des carnivores, comme produit ultime de la transformation des aliments qui sont absorbés et consommés au cours des phénomènes de la vie ; il est expulsé de l'organisme à l'état dissous dans les excréations organiques qui constituent l'urine. Celui que contient l'urine des carnivores cristallise en général immédiatement par évaporation ; au contraire, dans l'urine des omnivores et en particulier dans l'urine humaine, il ne peut être isolé par ce procédé simple, parce que la présence de certaines autres matières empêche sa cristallisation. Pour l'obtenir, on ajoute au liquide concentré par évaporation de l'acide azotique fort ; il se forme alors une combinaison peu soluble qui cristallise, et dont il est facile de retirer le composé en question, car, quand on la traite par une base, l'acide azotique se transforme en azotate. A cause de sa provenance, le composé en question a reçu le nom d'*urée*.

Comme amide de l'acide carbonique, l'urée a la propriété de se transformer par absorption d'eau en sel ammoniacal de l'acide carbonique



A la température ordinaire la transformation est extrêmement lente ; à 100° une solution aqueuse d'urée émet déjà des quantités appréciables de carbonate d'ammonium ; la transformation est plus rapide si l'on ajoute un autre acide, car alors l'acide carbonique s'échappe et le sel qui se forme reste en solution. Les bases énergiques ont une action analogue. L'urine en putréfaction contient des ferments provenant des microorganismes qui s'y développent, et doués de la propriété d'accélérer la fixation de l'eau par l'urée en solution neutre. La vessie contient quelquefois des ferments de ce genre pendant la vie ; il se forme alors dans la vessie du carbonate d'ammonium qui exerce une action caustique sur l'organisme et peut déterminer des maladies très graves.

Comme l'urée se trouve dans le corps des animaux, on l'avait rangée parmi les composés organiques, avant de connaître la relation simple qui la rattache à l'acide carbonique. On considérait autrefois

les composés organiques comme engendrés par l'action d'une force spéciale, la force vitale, et l'on admettait que cette force ne pouvait produire ses effets que dans les organismes vivants; aussi l'étonnement fut-il considérable quand, en 1828, F. Wöhler découvrit un procédé artificiel de préparation de l'urée. Ce procédé, que nous décrirons prochainement, repose sur la transformation que subit en solution aqueuse le sel ammoniacal de l'acide cyanique.

La « synthèse » de l'urée a été la première synthèse organique; une multitude innombrable d'autres synthèses organiques l'ont suivie; et, si l'on est encore loin de pouvoir préparer artificiellement tous les composés qui se trouvent dans les plantes et les animaux, on ne s'est pas heurté au cours des recherches à des obstacles tels qu'il soit interdit d'espérer parvenir à préparer un jour artificiellement toutes les parties constitutives des organismes.

L'autre amide de l'acide carbonique a pour formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; c'est donc un acide, et on l'appelle *acide carbamique*.

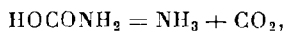
On ne connaît pas l'acide carbamique à l'état libre. Ses sels prennent naissance quand de l'ammoniaque et de l'anhydride carbonique se trouvent en présence dans un milieu basique. Ainsi on prépare le sel de calcium en mélangeant de l'hydrate de calcium avec de l'ammoniaque, et en faisant arriver dans le mélange de l'anhydride carbonique. Le carbamate de calcium $\text{Ca}(\text{OCONH}_2)_2$ est soluble dans l'eau, tandis que le carbonate de calcium ne l'est pas; cette différence de propriétés permet de démontrer la formation du nouveau sel dans les conditions que nous venons d'indiquer.

Le sel ammoniacal de l'acide carbamique se produit à l'état de masse blanche cristallisée quand on met en contact l'ammoniaque avec l'anhydride carbonique. La réaction peut avoir lieu directement entre les deux gaz; mais il est plus commode pour la préparation de faire arriver les deux gaz dans de l'alcool anhydre; il s'y forme bientôt un précipité insoluble de carbamate d'ammonium.

Étant donnée la formule de l'acide carbamique, celle du carbamate d'ammonium doit être $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$. En sommant les composants, on obtient la formule brute $\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6$, qui est égale à la somme de 1^{mol} d'anhydride carbonique et de 2^{mol} d'ammoniaque. Ainsi s'explique que le carbamate d'ammonium se forme directement par union immédiate de ces deux gaz.

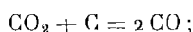
Les carbamates sont assez stables en solution aqueuse, surtout si la solution a une réaction basique. Si l'on acidule le liquide, il se forme un sel d'ammonium, et de l'anhydride carbonique est mis en

liberté; en d'autres termes, l'ion carbonique ne peut subsister en présence de l'ion hydrogène. Ce phénomène est représenté par l'équation



qui montre que l'acide carbamique peut se transformer directement en ammoniaque et en anhydride carbonique.

Oxyde de carbone. — Quand le carbone brûle en présence d'une quantité d'air insuffisante, il se forme un gaz qui peut brûler lui-même à l'air avec une flamme bleue caractéristique en donnant de l'anhydride carbonique. Ce phénomène s'observe facilement avec un feu de houille. Quand la plus grande partie des composés hydrogénés sont consumés et que toute la houille est rouge, la partie de la houille qui repose sur la grille et qui est en contact avec l'air qui arrive, brûle en donnant de l'anhydride carbonique; mais ce gaz, en traversant les couches supérieures de charbon ardent, est réduit suivant l'équation



CO représente précisément le gaz combustible en question. Arrivé à la surface de la couche de charbons ardents, ce gaz se trouve en présence de quantités d'air plus abondantes, et brûle avec sa flamme bleue caractéristique en reconstituant l'anhydride carbonique.

On peut obtenir le même composé en faisant passer de l'anhydride carbonique sur du charbon fortement chauffé. Comme cette réaction absorbe une grande quantité d'énergie, il faut que le milieu extérieur fournisse cette énergie, en d'autres termes il faut chauffer fortement le tube. On fait ensuite passer le gaz obtenu dans une solution de soude; la soude retient la partie de l'anhydride carbonique qui n'a pas été décomposée, et le résidu est de l'oxyde de carbone pur.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, il a pour poids molaire 28, ce qui correspond à la formule CO. Sa densité est égale à celle de l'azote, et ces deux gaz également denses se rapprochent encore par la plupart de leurs propriétés physiques. Voici par exemple leurs constantes critiques :

	Oxyde de carbone.	Azote.
Température critique.....	— 140°	— 146°
Pression critique.....	36 ^{atm}	35 ^{atm}
Volume critique par mol.....	»	103 ^{cm³}

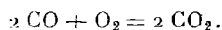
La solubilité de ces deux gaz dans l'eau est également faible.

Parmi les propriétés spéciales à l'oxyde de carbone, il faut signaler sa toxicité, qui le rend très dangereux dans certaines circonstances. La toxicité de l'oxyde de carbone provient de ce qu'il peut former une combinaison très stable avec la matière colorante des globules sanguins, l'hémoglobine. L'hémoglobine a pour fonction d'absorber l'oxygène introduit dans les poumons par la respiration et de le transporter par les vaisseaux sanguins dans toutes les parties du corps, dans lequel il entretient la vie des différents tissus et de leurs parties constitutives en rendant possibles les oxydations organiques. Quand l'hémoglobine se combine avec l'oxyde de carbone, elle devient impropre à absorber l'oxygène, et il en résulte les mêmes conséquences que dans l'asphyxie par manque d'oxygène.

Ces intoxications par l'oxyde de carbone se produisent très facilement quand on fait brûler du charbon dans un poêle dont le tirage est insuffisant, ou qu'on supprime le tirage. Chaque année il arrive des accidents de ce genre par fermeture prématurée de la clef du tuyau de dégagement. Ces intoxications peuvent aussi être provoquées par le gaz d'éclairage ordinaire, qui contient en moyenne une quantité d'oxyde de carbone égale au centième de son volume total. Certaines sortes de gaz, qu'on prépare en faisant agir de la vapeur d'eau sur du charbon chauffé (gaz à l'eau), contiennent des quantités d'oxyde de carbone plus considérables; aussi leur emploi quotidien n'est-il pas sans danger.

La propriété que possède l'oxyde de carbone d'être aisément absorbé par l'hémoglobine peut servir à caractériser ce gaz. On fait arriver le gaz à étudier dans une solution d'hémoglobine; s'il y a de l'oxyde de carbone, on voit apparaître dans le spectre d'absorption de l'hémoglobine deux bandes caractéristiques. Ces bandes ont le même aspect que celles qui tiennent à la présence de l'oxygène, mais il est facile de les en distinguer, car elles ne disparaissent pas quand on ajoute une matière réductrice, comme le sulfure de sodium, tandis que dans ces conditions les bandes de l'oxygène disparaissent.

L'oxyde de carbone brûle dans l'oxygène en donnant de l'anhydride carbonique, suivant l'équation



Ainsi 2 volumes d'oxyde de carbone s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes d'anhydride carbonique. Ces relations sont tout à fait analogues à celles de l'oxygène et de l'hydrogène dans le gaz tonnant. D'ailleurs l'oxyde de carbone mélangé à l'oxygène ou à l'air constitue lui aussi un gaz tonnant, c'est-à-dire un mélange

explosif, dont la combustion est du reste beaucoup moins violente que celle du mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Cette différence ne s'explique pas par un dégagement de chaleur moindre dans le cas de l'oxyde de carbone; au contraire la chaleur de combustion est à peu près la même dans les deux cas : elle est de 284^{kJ} pour 1^{mol} d'oxyde de carbone, et de 286^{kJ} pour 1^{mol} d'hydrogène. La différence s'explique par des raisons de *vitesse* : le phénomène de combustion se propage beaucoup plus vite dans le gaz tonnant à l'hydrogène que dans le gaz tonnant à l'oxyde de carbone.

La vitesse de combustion de l'oxyde de carbone est très augmentée par la présence de traces de vapeur d'eau. Quant le gaz tonnant à l'oxyde de carbone a été soigneusement desséché avec de l'anhydride phosphorique, elle est si petite qu'avec une étincelle électrique on ne produit pas d'inflammation : d'après cette expérience, l'oxyde de carbone parfaitement sec serait incombustible. Si, d'ailleurs, on chauffe le mélange du dehors, la combinaison se produit.

L'action de l'eau apparaît encore dans les faits suivants : un courant d'oxyde de carbone brûle dans l'air humide ordinaire avec sa flamme bleue caractéristique; cette flamme s'éteint si l'on fait passer le gaz dans l'oxygène sec, elle reparait dans l'oxygène humide.

Toutes ces actions sont des phénomènes catalytiques. On a fait à leur sujet l'hypothèse que l'oxyde de carbone forme avec l'eau des produits intermédiaires. Cette hypothèse n'est pas démontrée; elle peut être exacte, mais telle quelle, elle n'éclaircit pas du tout le phénomène en question.

Gaz à l'eau. — Les combustibles gazeux présentent de grands avantages en ce qui concerne l'intégralité de la combustion et la possibilité de régler la flamme. Aussi a-t-on fait divers essais pour tirer des combustibles solides, de la houille ou du lignite, un combustible gazeux avec le moins de déchet possible. Une réaction très séduisante à cet égard est celle de la vapeur d'eau avec le charbon; elle répond, suivant les circonstances, à l'une ou à l'autre des deux équations



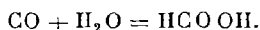
Le charbon et la vapeur d'eau donnent dans le premier cas de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, dans le second cas de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène. De ces deux réactions, c'est la première qui prédomine à haute température; la seconde est au contraire favorisée par l'abaissement de la température.

Aucune des deux réactions ne peut se réaliser d'une manière indépendante, car l'une et l'autre s'accompagnent d'absorption de chaleur : la première demande 133^{kj}, la seconde 91^{kj}. Il faut arriver à fournir sous une forme quelconque l'énergie nécessaire à la réaction. Un premier procédé consiste à porter d'abord le charbon à une température élevée en le faisant brûler dans un courant d'air et à n'introduire la vapeur d'eau que quand la température est élevée ; lorsqu'elle s'est abaissée et que la réaction est près de s'arrêter, on introduit à nouveau de l'air dans l'appareil, et l'on reproduit ainsi alternativement les deux réactions. Il est nécessaire de régler l'accès des gaz par les différents tubes de telle manière que l'anhydride carbonique et l'azote, obtenus simultanément dans la période de chauffage, ne se mélangent pas avec le gaz combustible obtenu dans l'autre période.

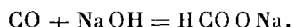
Le second procédé consiste à mélanger la vapeur d'eau avec la quantité d'air dont la présence est nécessaire au maintien de la température. C'est donc un procédé de préparation continue, et il est par conséquent beaucoup plus simple que le premier ; mais le gaz ainsi obtenu a l'inconvénient de contenir des quantités assez considérables d'anhydride carbonique et d'azote ; aussi ne fournit-il pas des températures aussi élevées que le « gaz à l'eau » pur.

Étant donnée la grande toxicité de l'oxyde de carbone, il conviendra toujours de préparer le gaz à l'eau de telle manière qu'il contienne le moins possible d'oxyde de carbone, et par suite le plus possible d'hydrogène. Cela revient à faire la préparation à température aussi basse que possible.

Acide formique. — L'oxyde de carbone peut être considéré comme l'anhydride d'un acide



On appelle ce composé *acide formique* parce qu'on l'a découvert d'abord dans le liquide acide que les fourmis projettent pour se défendre contre des agresseurs. Cependant, si l'on met en présence de l'eau et de l'oxyde de carbone, on n'obtient pas d'acide formique en quantités appréciables. Mais on obtient du formiate de sodium en faisant passer de l'oxyde de carbone sur de la soude légèrement chauffée. L'équation du phénomène est



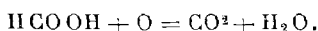
Comme le montre la formule de son sel de sodium, l'acide formique est monobasique, bien qu'il contienne deux poids de combinaison d'hydrogène. Un de ces hydrogènes n'est pas apte à être remplacé

0.

31

par des métaux; l'autre, au contraire, se prête très bien à cette substitution. L'acide formique ne doit pas être strictement considéré comme un acide de force moyenne, mais il se rapproche beaucoup des acides de cette catégorie.

Il est facile de l'obtenir à l'état libre en distillant du formiate de sodium avec de l'acide sulfurique. On a de la peine à le débarrasser des dernières traces d'eau qui lui sont mélangées, parce qu'alors il a tendance à se décomposer en eau et oxyde de carbone. Le moyen le plus commode d'enlever toute l'eau consiste à congeler partiellement de l'acide formique déjà assez concentré; on obtient alors de l'acide formique anhydre cristallisé, et un résidu d'acide plus riche en eau. L'acide formique pur fond à 8°, 6; à la température ordinaire c'est un liquide incolore d'action et d'odeur caustiques, soluble en toute proportion dans l'eau, et à réaction fortement acide. Il forme avec les bases ou avec les métaux des sels dont la plupart sont très solubles dans l'eau. Sous l'action des oxydants, il se transforme facilement en eau et anhydride carbonique



Aussi exerce-t-il sur beaucoup de substances une action réductrice : en particulier il précipite et isole de leurs sels les métaux précieux comme l'or et le platine, et aussi l'argent et le mercure.

On classe ordinairement l'acide formique parmi les acides organiques, parce qu'il constitue le premier terme d'une longue série d'acides analogues. Ces acides diffèrent de l'acide formique en ce que, à la place de l'hydrogène non ionisable, chacun d'eux contient un groupement atomique répondant à la formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, dans laquelle n est un nombre entier. Le plus simple de ces groupements est CH_3 . L'acide qui dérive de l'acide formique par substitution à l'hydrogène du groupement CH_3 s'appelle *acide acétique*; il a pour formule



et il est monobasique comme l'acide formique. L'acide acétique est un des acides les plus anciennement connus, parce qu'on l'obtient facilement à partir de toute espèce de combinaisons organiques; c'est lui qui, dans la plupart des langues, a donné son nom à tout le groupe des acides.

Acide acétique. — Les propriétés de cet acide sont analogues à celles de l'acide formique, sauf cependant qu'il n'a pas les mêmes actions réductrices : il est même extrêmement stable en présence des

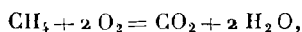
oxydants. C'est un liquide incolore, qui se solidifie à 16°, 6, si l'on empêche la surfusion. Il se mélange à l'eau en quantités aussi grandes que l'on veut, et forme ainsi des solutions de saveur acide. C'est une solution d'acide acétique à 3 pour 100 qui sert, sous le nom de *vinaigre*, à des usages domestiques. L'acide acétique s'emploie souvent aussi dans les laboratoires, quand on a besoin d'un acide qui soit beaucoup plus faible que les acides minéraux (chlorhydrique ou sulfurique), mais qui présente néanmoins des caractères nettement acides, et qui, d'autre part, ne se laisse pas trop attaquer par les agents chimiques. Ses sels, les acétates, contiennent l'ion acétique $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2'$ qui est incolore.

Composés hydrogénés du carbone. — Le nombre des composés que forme le carbone avec l'hydrogène est extraordinairement grand. On étudie ces composés en chimie organique; ici nous nous contenterons de signaler quelques-uns des composés les plus importants de ce groupe et d'expliquer les relations qui les rattachent aux autres combinaisons simples du carbone.

La substance la plus simple du groupe est le composé CH_4 , qu'on appelle *gaz des marais* et *grisou* à cause de ses circonstances de formation; dans la nomenclature chimique il porte le nom de *méthane*. Il constitue une partie des gaz qui se dégagent des feuillages en putréfaction à la surface des eaux stagnantes. On le rencontre souvent aussi dans les mines de lignite ou de houille; il s'y trouve enfermé sous pression dans les cavités, et se dégage quand on ouvre ces cavités au cours du travail de démolition. On lui a donné le nom de méthane à cause de la relation qui le relie à l'alcool méthylique ou esprit-de-bois (voir plus loin).

Le méthane est un gaz incolore et inodore; son poids molaire est égal à 16; il est peu soluble dans l'eau, et, par ses propriétés, il se rapproche beaucoup de deux gaz simples, l'azote et l'hydrogène. Il brûle avec une flamme faiblement éclairante; mélangé à l'oxygène ou à l'air, il constitue un mélange explosif (gaz tonnant). Dans les mines de houille il se forme facilement de ces mélanges, et ils causent de grands désastres quand ils prennent feu par suite d'une circonstance quelconque; ce sont les coups de grisou.

L'équation de la combustion du méthane :



montre que la combustion de 1 volume de méthane demande 2 volumes d'oxygène, et par conséquent 10 volumes d'air. Pour que le

mélange reste explosif, il faut qu'il contienne pour 1 volume de méthane au moins 6 volumes et au plus 14 volumes d'air. En dehors de ces limites de composition on a des mélanges dans lesquels la chaleur peut provoquer la combinaison, mais qui ne sont plus explosifs : la flamme s'y éteint même si l'on a déterminé l'inflammation en un point.

L'explication de ces faits est la suivante : dans tous les mélanges formés d'oxygène et d'un gaz combustible, la combustion avec flamme se propage avec des vitesses très diverses, dont la valeur dépend dans une très large mesure de la nature des gaz et des proportions de leur mélange. D'une façon générale, la flamme se propage parce que la combustion dégage de la chaleur. Si cette quantité de chaleur dégagée est assez considérable pour porter les parties voisines non oxydées jusqu'à leur température de combustion, le phénomène se propage de point en point et il se produit une combinaison très rapide, explosive. Au contraire, lorsque la présence d'un gaz étranger à la réaction ou d'un excès de gaz tend à abaisser la température, et que la quantité de chaleur produite dans l'unité de temps ne suffit pas à compenser les pertes provenant du refroidissement des parois, du rayonnement, etc., la température tombe, la vitesse de réaction diminue, la température tombe encore davantage et la réaction s'arrête. On doit donc pouvoir, par addition de matière, faire atteindre et dépasser à tout mélange explosif sa limite de combustibilité. C'est en effet ce que l'on constate. Toutefois l'influence des différents gaz ne dépend pas uniquement de leur capacité calorifique, comme on pourrait le croire d'après ce qui précède, mais aussi de leur nature propre. C'est qu'en effet les gaz ajoutés agissent non seulement sur la température, mais aussi sur la vitesse de réaction. Comme la combustion avec explosion dépend à la fois de ces deux grandeurs, il est impossible que la limite de combustibilité dépende uniquement de l'une d'elles.

Dérivés du méthane. — Du méthane dérivent un grand nombre de *produits de substitution*. On entend par là des composés dans lesquels un ou plusieurs des hydrogènes du méthane sont remplacés par d'autres éléments ou groupes d'éléments. Cette relation réciproque se rencontre d'une façon très générale dans l'étude des composés du carbone, ou composés organiques; on peut établir une classification complète des matières organiques en les concevant comme dérivant les unes des autres par substitution.

Ces phénomènes de substitution doivent être soigneusement distingués du phénomène de la formation des sels, dans lequel l'hydrogène est déplacé également par substitution. Il y a dans les acides

de l'hydrogène qui ne peut être remplacé; au contraire, tout l'hydrogène des composés organiques peut subir des substitutions. De plus, l'hydrogène des acides ne peut être remplacé que par des métaux ou des groupements analogues à des métaux; au contraire, l'hydrogène des composés organiques peut être remplacé par les éléments et les groupes les plus divers. Enfin, les composés qui résultent de ces substitutions organiques ne sont pas des sels, ils sont non dissociables et indifférents au point de vue électrique. Bien entendu il peut arriver que des composés organiques fournissent des acides, des bases et des sels; mais la production et la transformation de ces composés sont régies par les mêmes lois que dans le monde inorganique. Les substances organiques peuvent présenter deux sortes de réactions, aboutissant à des produits de deux sortes différentes, des sels ou des produits de substitution.

Ainsi, en faisant réagir du chlore avec du méthane, on obtient successivement, sous l'influence de la lumière solaire, les quatre composés suivants :

Chlorure de méthyle.....	CH_3Cl
Chlorure de méthylène.....	CH_2Cl_2
Chloroforme	CHCl_3
Tétrachlorure de carbone.....	CCl_4 .

Tous ces composés dérivent du méthane par remplacement graduel de tous les hydrogènes par du chlore. De plus, tous sont des substances indifférentes, non salines. Leurs propriétés varient graduellement avec la proportion de chlore qu'ils contiennent, comme le montre le Tableau suivant :

	Densité.	Point d'ébullition.
Chlorure de méthyle.....	0,9523	$-23,7$
Chlorure de méthylène.....	1,3778	41,6
Chloroforme	1,5264	61,2
Tétrachlorure de carbone.....	1,6320	76,7

Tous sont peu solubles dans l'eau. Leurs solutions ne présentent pas les réactions de l'ion chlore : elles restent claires quand on leur ajoute des solutions de sels d'argent. En outre, ni à l'état pur, ni à l'état de solution, ces composés ne conduisent le courant électrique.

On obtient des dérivés du méthane tout à fait analogues par substitution du brome ou de l'iode à l'hydrogène. Ici encore, les propriétés varient graduellement suivant la proportion de l'élément halogène. On constate de plus une gradation des propriétés en passant du chlore

au brome et du brome à l'iode. C'est ce que démontre le Tableau suivant en ce qui concerne les densités :

SUBSTITUTION.	DENSITÉ DU DÉRIVÉ		
	chloré.	bromé.	iodé.
Simple.....	0,952	1,664	2,199
Double.....	1,378	2,084	3,342
Trip'le.....	1,526	2,900	4,008
Quadruple.....	1,632	»	4,32

Le fluor aussi donne des composés analogues CF_4 , CF_3H , CF_2H_2 ; leur méthode générale de préparation est l'action des composés chlorés sur le fluorure d'argent. On obtient également le *tétrafluorure de carbone*, en faisant passer du fluor à basse température sur du charbon poreux. Ce gaz, dont la densité correspond à la formule CF_4 , se liquéfie sous la pression atmosphérique à -15° ; il est difficilement soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'éther et l'alcool anhydre. Il agit sur le verre avec formation de CO_2 et de SiF_4 . Les composés précédents prennent aussi facilement naissance par l'action du fluor gazeux sur les composés du carbone.

Radicaux. — Considérons les composés dont nous venons de parler, CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 ; on peut se représenter formellement les quatre derniers d'entre eux comme des chlorures des groupements CH_3 , CH_2 , CH et C . Le premier de ces groupements s'unit à un poids de combinaison du chlore, le second à deux, le troisième et le quatrième à trois et à quatre. De même que nous appelons un métal *bivalent* s'il peut s'unir à deux poids de combinaison du chlore, nous appellerons le groupement CH_2 *bivalent*, le groupement CH *trivalent*; dans le même sens, le carbone doit être considéré comme *quadrivalent*.

Il est un fait très remarquable, c'est que les composés dont nous venons de parler sont les seuls que l'hydrogène et les halogènes forment avec le carbone, et qui ne contiennent qu'un poids de combinaison de cet élément. En d'autres termes, dans tous ces composés, le carbone est quadrivalent, car le nombre total des poids de combinaison d'hydrogène et d'halogènes y est toujours égal à 4.

D'autre part, on peut considérer le groupement CH_3 comme monovalent, car il peut s'unir à un poids de combinaison d'hydrogène ou d'un halogène; il n'existe pas à l'état isolé. De même le groupement CH_2 est bivalent, etc.

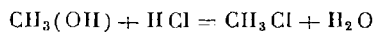
On appelle le groupement monovalent CH_3 *méthyle*, le groupement bivalent CH_2 *méthylène*, le groupement trivalent CH *méthine*.

De ces trois groupements ou radicaux, le premier est de beaucoup le plus important, car c'est lui qui forme le plus de dérivés. Ces dérivés ne prennent pas tous naissance par substitution à l'hydrogène d'autres éléments, par exemple d'éléments halogènes : des radicaux monovalents, comme le radical hydroxyle et le radical amide, peuvent aussi bien que les éléments remplacer l'hydrogène et former des produits de substitution. Il existe un grand nombre de ces radicaux, car toute combinaison existante peut se transformer en radical monovalent par perte d'un hydrogène ou d'un poids de combinaison de quelque élément monovalent.

Alcool méthylique. — Une des plus importantes de ces combinaisons est celle du groupe CH_3 avec le groupe hydroxyle; on l'appelle *alcool méthylique*. On entendait primitivement par alcool l'esprit-de-vin, qui est la partie volatile des boissons alcooliques. Puis on a fait de ce mot un nom générique, et l'on appelle *alcools* toutes les combinaisons de groupes hydrocarbonés avec des groupes hydroxyles.

On obtient l'alcool méthylique, en même temps que beaucoup d'autres produits volatils, par la distillation sèche du bois, c'est-à-dire par l'action de la chaleur sur le bois à l'abri de l'air. On le sépare des autres parties du mélange par distillation fractionnée; à l'état pur, c'est un liquide incolore, légèrement odorant; sa densité est 0,796; il est combustible et soluble dans l'eau en quantités quelconques. Son point d'ébullition est voisin de 66°.

L'alcool méthylique est un exemple typique d'alcool. Les alcools sont des liquides indifférents : ils n'agissent sur les colorants végétaux ni comme des acides ni comme des bases et ne conduisent pas d'une façon appréciable le courant électrique; ils ne sont donc pas dissociés en ions. Ils se mélangent avec les acides, et il n'y a pas combinaison immédiate entre eux et les acides; mais si l'alcool et l'acide restent longtemps mélangés, il se produit une réaction lente tout à fait analogue à la formation d'un sel. Ainsi l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique mélangés donnent du chlorure de méthyle (p. 485) et de l'eau, et l'équation du phénomène :



est tout à fait analogue comme aspect à celle de la formation d'un sel : le méthyle CH_3 joue le rôle d'un cation.

Pendant le produit ainsi obtenu, le chlorure de méthyle, n'est pas un sel au sens ordinaire de ce mot. Les propriétés de ce composé ont été indiquées page 485 : à la température ordinaire c'est un gaz,

et ce n'est qu'à $-23^{\circ},7$ qu'il se transforme en un liquide incolore. Sa solution aqueuse ne conduit nullement le courant électrique; en présence d'une solution d'un sel d'argent, elle ne donne pas de précipité de chlorure d'argent; elle ne contient donc pas d'ion chlore en quantité appréciable.

Cependant, si on laisse la solution d'argent très longtemps mélangée au chlorure de méthyle, il se produit à la longue un commencement de précipité de chlorure d'argent. Ce fait conduit à supposer que la solution aqueuse de chlorure de méthyle contient bien de l'ion chlore, mais en quantité extrêmement faible. Si l'action de la solution d'argent se prolonge assez longtemps, il finit par s'en former une quantité assez grande pour que du chlorure d'argent se précipite.

En réalité, la notion la plus juste qu'on puisse se former des alcools consiste à admettre que leur analogie extérieure avec les bases, comme celle des sels avec les composés des acides et des alcools, correspond à une analogie intime, dissimulée par un certain nombre de circonstances. D'abord, en effet, la dissociation en ions de ces matières est extrêmement faible, si faible qu'on ne peut la déceler par les procédés habituels. De plus, la dissociation et la réunion de leurs ions ont lieu avec une vitesse incomparablement moindre que dans le cas de bases et de sels ordinaires, ce qui tient justement en grande partie à la concentration extrêmement faible de ces ions. Il convient donc de conserver pour les composés des groupes hydrocarbonés le nom spécial d'*alcools*, et de ne pas donner le nom de *sels* aux composés qu'ils forment avec les acides, mais de leur réserver une dénomination particulière. On les appelle *éthers-sels*. Ainsi le chlorure de méthyle est l'éther chlorhydrique de l'alcool méthylique.

Le radical méthyle et les séries homologues. — Du méthane CH_4 , qui est une combinaison « saturée », dérive, par perte d'un hydrogène, un radical monovalent CH_3 qu'on appelle *méthyle*. Ce radical n'a pas plus d'existence indépendante que n'en a le groupe hydroxyle; mais, par ses substitutions, il joue un rôle très considérable en chimie organique.

Cette importance résulte du fait d'expérience suivant : les composés organiques obtenus par remplacement de l'hydrogène par le méthyle ont une très grande analogie avec les composés qui en sont le point de départ. Un exemple de cette analogie nous est déjà fourni par les acides formique et acétique. En comparant leurs formules respectives HCOOH et CH_3COOH , nous voyons en effet qu'on peut déduire l'acide acétique de l'acide formique, en conce-

vant que le premier hydrogène de l'acide formique est remplacé par un groupe méthyle.

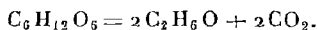
Tous les composés organiques qui contiennent de l'hydrogène prêtent à des déductions du même genre, à commencer par le méthane. En substituant dans le méthane un CH_3 à un hydrogène, on obtient le composé $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, qu'on appelle *éthane*. Avec l'éthane lui-même nous pouvons procéder à la même modification, et nous obtenons ainsi le propane $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. On peut concevoir abstraitement une suite indéfinie de substitutions identiques, et en fait on connaît des carbures d'hydrogène de ce genre qui contiennent jusqu'à 40 carbones, et davantage. C'est de carbures de cette espèce qu'est composé le pétrole.

En écrivant successivement les formules brutes de ces carbures d'hydrogène, on obtient la série suivante : CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , etc. Chacun des carbures de la série contient le précédent plus CH_2 , puisque à chaque substitution il sort 1 H et il entre 1 CH_3 . Une telle suite de composés analogues, dérivant les uns des autres par substitution du méthyle à l'hydrogène, porte le nom de *série homologue*.

Outre la série homologue des carbures d'hydrogène, on connaît des séries homologues d'alcools, d'acides, de chlorures, etc.

Parmi les homologues des substances dont nous avons parlé, nous citerons l'*alcool éthylique*, universellement connu sous les noms d'*esprit-de-vin* et d'*alcool*. Sa composition est $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, sa formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; on le déduit de l'alcool méthylique en concevant qu'un hydrogène de cet alcool est remplacé par un méthyle.

On prépare l'alcool éthylique en très grandes quantités par fermentation du sucre et des matières sucrées. Ces matières ont pour formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; sous l'action d'une substance catalytique, la *zymase*, qui est excrétée par différents organismes et en particulier par les levures, elles se décomposent en alcool et anhydride carbonique suivant l'équation



Il se forme ainsi un mélange que l'on distille, de manière à isoler à l'état de pureté l'alcool éthylique, qui bout à 80°.

L'alcool éthylique est un liquide incolore, d'odeur faible et de saveur brûlante. Il exerce sur les organismes une action toxique immédiate lorsqu'il est concentré, lente s'il est dilué. Les phénomènes d'intoxication à leur début atteignent principalement le cerveau, ils constituent l'ivresse, phénomène malheureusement trop connu.

L'alcool a des applications industrielles très étendues. Il sert à

l'occasion de combustible, quand on a besoin d'un combustible pur et dont on puisse aisément régler la consommation. Mais surtout on l'emploie comme dissolvant d'un grand nombre de matières, et comme point de départ pour d'innombrables préparations chimiques. Il se dissout dans l'eau en quantités aussi grandes que l'on veut, avec élévation de température et réduction de volume. La densité des mélanges d'eau et d'alcool sert en analyse pour en déterminer la richesse en alcool; aussi a-t-il été fait à ce sujet un grand nombre de recherches très précises. Le Tableau suivant donne une idée d'ensemble des rapports entre la densité et la teneur en alcool à la température de 15°.

Quantité d'alcool pour 100 (en poids).	Densité.	Quantité d'alcool pour 100 (en poids).	Densité.
0.....	0,9914	60.....	0,8884
10.....	0,9755	70.....	0,8652
20.....	0,9634	80.....	0,8412
30.....	0,9495	90.....	0,8160
40.....	0,9317	100.....	0,7874
50.....	0,9108		

Éther. — D'après la plupart de ses réactions, l'alcool peut être conçu comme la combinaison du groupe hydroxyle avec le radical C_2H_5 qu'on appelle *éthyle*. On sait que le groupe hydroxyle dérive de l'eau par soustraction d'un poids de combinaison d'hydrogène; l'alcool peut donc être considéré comme dérivant de l'eau par substitution d'un groupe éthyle à un poids de combinaison d'hydrogène. On est ainsi conduit à se demander si le second hydrogène de l'eau ne pourrait pas lui aussi être remplacé par de l'éthyle ou des radicaux analogues. En le remplaçant par de l'éthyle, on obtiendrait un composé de formule $O(C_2H_5)_2$.

Ce composé existe et il est connu depuis longtemps; on l'appelle *éther*. Des matières analogues dérivent du radical méthyle et des autres radicaux; il existe ainsi toute une catégorie d'*éthers-oxydes* de compositions différentes et qu'on distingue les uns des autres en indiquant les radicaux qu'ils contiennent. Ainsi l'éther ordinaire $O(C_2H_5)_2$ porte en chimie le nom d'*éther éthylique*.

On prépare l'éther en distillant l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré. En doublant la formule brute C_2H_6O de l'alcool, ce qui donne $C_4H_{12}O_2$ et en la comparant à celle de l'éther $C_4H_{10}O$, on voit que l'éther contient ce que contiennent deux poids de combinaison d'alcool, moins les éléments d'un poids de combinaison d'eau; on peut donc considérer l'éther comme un anhydride de l'alcool, et

se représenter le rôle de l'acide sulfurique dans la préparation de l'éther comme consistant en une action déshydratante. En réalité les phénomènes sont un peu plus compliqués, mais nous ne pouvons entrer dans le détail de leur étude.

L'éther est un liquide incolore, qui bout dès 34°,6, et qui dégage une odeur fade facile à reconnaître. Il est combustible. En raison de sa grande tension de vapeur, il se vaporise à l'air rapidement, et la vaporisation détermine un abaissement notable de la température. Le mélange d'éther et d'air est explosif. L'éther a une action narcotique, aussi l'emploie-t-on dans les interventions chirurgicales pour provoquer la perte de connaissance et par suite l'anesthésie. Quand on fait sur une partie du corps des pulvérisations d'éther, la partie aspergée se refroidit fortement parce qu'elle fournit la chaleur de vaporisation, de cette façon l'éther sert aussi à déterminer l'insensibilité *locale*.

L'éther est un dissolvant pour beaucoup de matières, par exemple pour le brome et l'iode; il dissout aussi les huiles et les graisses. De là dérivent un grand nombre de ses applications. L'eau ne dissout que $\frac{1}{10}$ d'éther environ; si l'on en ajoute davantage, il reste à la surface de l'eau sous forme d'une couche légère, mélangée d'un peu d'eau.

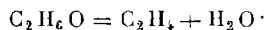
Combinaisons non saturées. — Le méthyle, qui est du méthane moins un hydrogène, n'existe pas à l'état de composé indépendant. Au contraire, il existe des substances qui dérivent des composés saturés par perte de deux ou de quatre hydrogènes. Elles sont aptes dans certaines conditions à fixer de nouveau ces hydrogènes; on les appelle pour ce motif *combinaisons non saturées*.

Le méthane lui-même ne forme d'ailleurs pas de combinaisons de ce genre; les premières que l'on connaisse dérivent de l'éthane. Le carbure d'hydrogène C_2H_4 , qui contient deux hydrogènes de moins que l'éthane C_2H_6 , s'appelle *éthylène*; le carbure C_2H_2 qui contient quatre hydrogènes de moins que l'éthane s'appelle *acétylène*.

L'éthylène est un gaz incolore dont la température critique est voisine de 10°; c'est une des parties constitutives du gaz d'éclairage ordinaire. Il y joue un rôle très important, car il brûle avec une flamme très éclairante, et sa présence est une condition essentielle de la puissance éclairante du gaz. A l'état pur, il brûle dans l'air avec une flamme un peu fumeuse, ce qui provient de la quantité de carbone relativement grande qu'il contient.

La façon la plus simple de préparer l'éthylène consiste à traiter de

l'alcool éthylique par des déshydratants, par exemple de l'acide sulfurique concentré; l'équation de la réaction est la suivante :

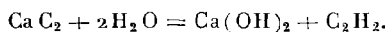


l'éthylène qui se forme entraîne avec lui des vapeurs d'alcool et d'autres produits accessoires, dont on se débarrasse en majeure partie en le faisant barboter dans l'eau.

Si l'on met de l'éthylène en présence de chlore ou de brome, les deux substances s'unissent immédiatement en donnant un des composés $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Ce sont des composés saturés dérivant de l'éthane C_2H_6 par substitution de chlore ou de brome à deux hydrogènes; on peut préparer directement les mêmes substances en partant de l'éthane et en remplaçant deux de ses hydrogènes par des halogènes. Le *chlorure d'éthylène* et le *bromure d'éthylène* ainsi obtenus sont des liquides d'aspect huileux. A cause de cette réaction, on donne à l'éthylène le nom de *gaz oléfiant*.

L'*acétylène* est un gaz incolore et inodore, dont l'importance a beaucoup augmenté dans ces derniers temps, depuis qu'on l'utilise pour l'éclairage. Il répond à la formule C_2H_2 ; il contient donc quatre hydrogènes de moins que l'éthane, et il a la propriété, correspondant à sa composition, de se combiner à quatre poids de combinaison de chlore ou de brome en formant les composés $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ou $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, que l'on peut considérer comme des produits de substitution de l'éthane. De ces deux réactions la seconde seulement a lieu d'une façon tranquille : l'acétylène mélangé au chlore fait spontanément explosion.

L'acétylène se prépare actuellement en grandes quantités par l'action de l'eau sur le carbure de calcium. Le carbure de calcium a pour formule CaC_2 ; on l'obtient en faisant agir du charbon sur de la chaux à la température très élevée du four électrique. L'acétylène se forme aux dépens du carbure de calcium suivant l'équation



L'acétylène brûle à l'air avec une flamme fumeuse; il donne au contraire une flamme blanche éclairante quand on emploie des brûleurs spéciaux : il faut que ces brûleurs émettent le gaz en lames minces et planes, de telle manière qu'il reçoive de l'air en abondance. Le pouvoir éclairant de la flamme est alors très grand; aussi l'acétylène peut-il être avantageusement employé pour l'éclairage, surtout dans les cas où il est important d'avoir un appareil d'éclairage très simple. L'appareil pour la préparation de l'acétylène est analogue à

celui qui a été décrit page 102; sa disposition a pour but de ne laisser le carbure en contact avec l'eau que dans la mesure où l'exigent les besoins de la consommation.

Le grand pouvoir éclairant de la flamme de l'acétylène est dû à la température élevée qui règne dans cette flamme, et cette température provient elle-même de ce que la formation de l'acétylène a lieu avec absorption d'une quantité considérable de chaleur : cet excès d'énergie est mis en liberté sous forme de chaleur dans les transformations ultérieures de l'acétylène. Numériquement, la chaleur de combustion de l'acétylène est égale à 1297^{kj} . La somme des chaleurs de combustion de l'hydrogène et du carbone que contient l'acétylène est égale à 1012^{kj} seulement. La combustion de l'acétylène met donc en liberté, outre la chaleur de combustion de ses éléments, un surplus de 285^{kj} ; de là provient la grande élévation de température.

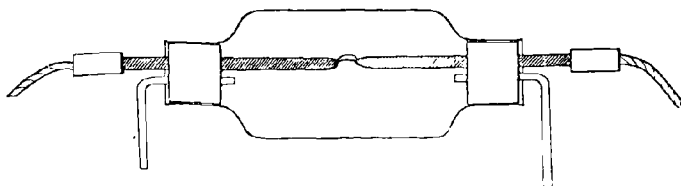
A ce fait s'en rattache un autre, c'est que l'acétylène est une substance explosive. Imaginons une grande quantité d'acétylène, et supposons qu'en un point quelconque on détermine la décomposition du gaz en ses éléments; à l'endroit où se produit la décomposition la température s'élèvera, les masses d'acétylène voisines pourront s'élever jusqu'à la température de décomposition rapide. Le phénomène se propage ainsi de proche en proche, et il y a décomposition brusque de la totalité du gaz.

On a fait des expériences à ce sujet, en amorçant la décomposition à l'aide d'étincelles électriques ou d'explosifs, et l'on a obtenu les résultats suivants. Sous la pression atmosphérique ordinaire il est impossible de réaliser l'explosion totale de l'acétylène. Le gaz se décompose dans le voisinage immédiat de l'étincelle ou de l'explosif, mais la décomposition ne se propage pas.

L'explosion ne commence à se produire que sous une pression d'environ 2^{atm} . A partir de cette pression l'acétylène est explosible, et il l'est d'autant plus que la pression est plus élevée; il se décompose avec une grande violence dès que, par suite d'une circonstance quelconque, la décomposition a commencé en un point. A l'état liquide, l'acétylène a la même propriété. Il est facile de liquéfier l'acétylène, car sa température critique est 37° , et sa pression critique 68^{atm} . La liquéfaction de l'acétylène ne présente pas grand danger quand on l'exécute à très basse température, parce qu'il suffit alors de pressions peu considérables; mais la liquéfaction en grand à température élevée, et par suite sous forte pression, est une opération très dangereuse, qui a fait plus d'une victime.

Nous avons vu que l'acétylène se forme avec absorption d'énergie et contient plus d'énergie que ses éléments; à ce fait se rattache (cf p. 393) sa propriété de se former à haute température à partir de ses éléments. Si par exemple on fait passer un courant électrique

Fig. 99.



entre deux électrodes de charbon dans un récipient où se trouve de l'hydrogène (*fig. 99*), cet hydrogène se combine avec le carbone et il se forme de l'acétylène.

Pour déceler l'acétylène, on utilise sa propriété de former avec les sels de cuivre monovalents ou les sels d'argent, en présence d'un excès d'ammoniaque, des précipités qui sont des carbures de cuivre ou d'argent. Le précipité est blanc dans le cas des sels d'argent, rouge dans le cas des sels de cuivre. L'un et l'autre, quand ils sont secs, font explosion avec violence; en les traitant par des acides on remet l'acétylène en liberté.

Gaz d'éclairage. — Le combustible gazeux dont l'emploi pour l'éclairage et le chauffage est si généralement répandu, et qu'on connaît sous le nom de *gaz d'éclairage*, s'obtient par la distillation sèche des houilles riches en hydrogène. On chauffe ces houilles dans des cornues tubulées, où l'hydrogène s'unit à une partie du carbone en formant des composés volatils; il reste du carbone et des cendres, et ce résidu constitue le coke, qui a une grande valeur comme combustible.

Les produits volatils forment un mélange très complexe, qu'on peut immédiatement diviser en trois parties, grâce aux différences de volatilité de ces parties constituantes. Les parties moins volatiles sont l'« *eau de gaz* » et le *goudron*. Ces deux produits ne sont pas solubles l'un dans l'autre et peuvent par conséquent être séparés par des procédés mécaniques. L'eau de gaz est essentiellement une solution aqueuse de carbonate d'ammonium et d'autres sels ammoniacaux. On l'emploie à la préparation de l'ammoniaque: dans ce but on y ajoute de la chaux, on distille, et sur l'ammoniaque qui se dé-

gase on fait agir de l'acide sulfurique de façon à obtenir du sulfate d'ammonium.

Le goudron est un mélange de carbures d'hydrogène et de dérivés de ces carbures. Il est la matière première du benzène, du naphthalène et de l'anthracène; ces trois substances sont des carbures d'hydrogène, très importants pour la préparation d'un grand nombre de matières colorantes artificielles et de médicaments. C'est aussi du goudron qu'on retire le phénol (acide carbolique) et ses dérivés, qui sont employés comme désinfectants et dans la préparation de la poudre sans fumée. Le goudron contient encore beaucoup d'autres composés utilisés à l'état brut. Aussi peut-on dire qu'il est lui-même la principale matière première de l'industrie chimique, en tant qu'elle a pour objet les composés organiques.

Le traitement du goudron se fait, lui aussi, principalement par distillation fractionnée, avec l'aide de la chaux et de l'acide sulfurique. Le détail des opérations relève de la technologie chimique.

Quant au gaz qui se dégage en même temps que ces liquides, on le débarrasse du goudron par refroidissement et par lavage, puis on le fait passer sur un mélange de chaux et d'oxyde de fer, pour le débarrasser des composés sulfurés qu'il contient; ces composés seraient nuisibles dans les lieux habités à cause de l'anhydride sulfureux qu'ils forment par la combustion du gaz. Ensuite le gaz est dirigé dans de grands réservoirs, pour être finalement transmis par un réseau de conduites aux divers endroits où il doit être consommé.

La composition du gaz d'éclairage varie notablement avec les matières dont il provient. Ses parties constitutives principales sont l'hydrogène, le méthane, l'oxyde de carbone et quelques carbures d'hydrogène plus riches en carbone, en particulier l'éthylène, le benzène et la naphthaline. Ces deux derniers carbures sont liquides ou solides à la température ordinaire; aussi ne peuvent-ils se mélanger au gaz qu'autant que le permet leur tension de vapeur, et ils se déposent dès que le gaz subit un refroidissement notable.

On peut se faire une idée de la composition du gaz d'éclairage ordinaire par l'analyse suivante, qui indique les *volumes* respectifs des parties du mélange :

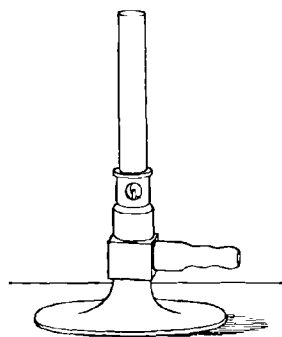
Hydrogène.....	49,6	Anhydride carbonique..	2,7
Méthane.....	29,8	Azote.....	2,6
Oxyde de carbone.....	9,6	Vapeur de benzène.....	0,7
Carbures d'hydrogène..	5,0		

Les « carbures d'hydrogène » consistent principalement en éthylène.

A l'origine le gaz de la houille était destiné avant tout à l'éclairage; aussi s'attachait-on principalement à obtenir un gaz riche en éthyène et autres carbures d'hydrogène *lourds*. Or, on ne peut obtenir un gaz de ce genre qu'avec des espèces de charbon qui sont chères, et le prix du gaz d'éclairage ainsi obtenu est élevé en conséquence. Mais depuis on a reconnu les grands avantages du gaz comme moyen de chauffage et comme source d'énergie utilisable dans certaines machines (moteurs à gaz); or, au point de vue de ces applications particulières, un gaz fortement éclairant est plutôt gênant qu'utile. D'autre part, on a trouvé des procédés qui permettent d'obtenir un dégagement de lumière très notable, même avec du gaz faiblement éclairant (appareils à incandescence). Aussi ne se passera-t-il pas beaucoup de temps avant que les usines à gaz ne se mettent à préparer principalement du gaz à puissance calorifique considérable, et à considérer comme secondaire le pouvoir éclairant. Ce gaz pourra être obtenu à bien meilleur compte que le gaz d'éclairage actuel.

Pour obtenir une lumière intense avec un gaz faiblement éclairant, il suffit de l'additionner (de préférence immédiatement avant de s'en servir) d'une petite quantité de vapeurs de carbures d'hydrogène supérieurs (benzine ou naphthaline). On commence à employer beaucoup le gaz ainsi « carburé »; on n'a qu'à faire passer le gaz par un récipient où se trouvent les matières en question: leur pression de vapeur est assez grande à la température ordinaire pour déterminer une carburation suffisante.

Un autre procédé d'un rendement encore plus considérable consiste à employer des appareils en certaines matières solides qu'on porte à l'incandescence dans une flamme aussi chaude que possible. Nous indiquerons plus loin (à propos du *thorium*) les détails de ce procédé.



Dans les laboratoires, le gaz d'éclairage est extrêmement employé comme combustible. Le brûleur qui sert à cet usage a été imaginé en 1855 par *R. Bunsen*. Il consiste (*fig. 100*) en un petit cône creux assujéti sur un support de fer, et duquel le gaz passe dans un tube qui lui fait suite; ce tube porte, dans le voisinage du cône, des orifices latéraux pour le tirage. Le gaz d'éclairage se mélange dans le tube avec de l'air, et le mélange brûle à l'extrémité supérieure du tube en donnant une flamme chaude peu éclairante. Si l'on approche

des objets froids de cette flamme, il ne s'y dépose pas de noir de fumée. Cela tient à ce que, grâce aux trous de la partie inférieure, le gaz se mélange d'autant d'air qu'il en faut pour l'oxydation de son hydrogène et la transformation du carbone qu'il contient en oxyde carbonique.

Depuis l'invention du brûleur Bunsen, on a créé un grand nombre de types de brûleurs qui reposent sur le même principe et répondent à des buts divers.

La figure 101 représente la disposition d'un brûleur plan destiné à chauffer des récipients de grande dimension.

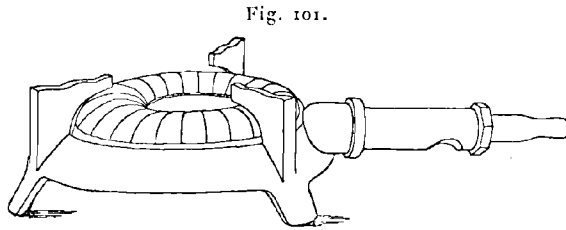


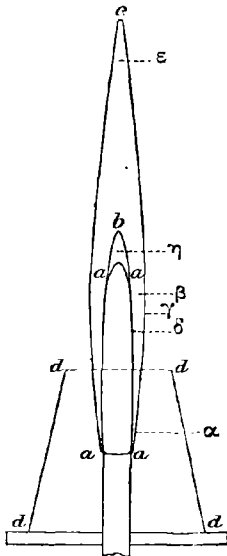
Fig. 101.

Le mélange de gaz et d'air qui jaillit du brûleur Bunsen est explosif; mais, comme sa vitesse d'écoulement est ordinairement très grande, le gaz se meut dans le sens direct plus rapidement que la combustion ne se propage dans le sens inverse. Le contraire arrive si l'on diminue l'afflux du gaz au delà d'un certain degré, et alors le

brûleur « brûle en dedans ». Pour éviter cette conséquence, il faut réduire simultanément l'afflux de l'air. Il y a des brûleurs disposés de telle manière que ce réglage s'y fait automatiquement.

La flamme d'un brûleur Bunsen est composée de deux parties, une zone conique intérieure verte et une enveloppe extérieure bleue. C'est principalement dans la zone conique intérieure qu'a lieu la combustion de l'hydrogène et la transformation du carbone en oxyde de carbone; dans la couche extérieure la combustion se complète, l'oxyde de carbone se transforme en anhydride carbonique. C'est pourquoi les matières qu'on introduit dans la couche conique intérieure y sont réduites, tandis que dans la partie la plus extérieure du revêtement il y a excès d'oxygène. On tire parti de cette différence en analyse chimique.

Fig. 101 bis.



O.

32

Bunsen distingue (*fig. 101 bis*) à cet effet, outre le cône intérieure *a, a, aa* et le manteau extérieure *a, a, c*, la pointe éclairante *a, b, a* qui se forme quand les trous du brûleur

sont en partie obturés; dans une flamme Bunsen en combustion normale, elle n'existe pas. Dans ces trois régions il existe *six* zones de réaction : d'abord la *base* α qui est la région la plus froide de la flamme, et la *zone de fusion* β qui est la région la plus chaude. γ est la *zone d'oxydation inférieure* et ε la *zone d'oxydation supérieure*; la première est plus petite, mais plus chaude. δ est la *zone de réduction inférieure* et ζ la *zone de réduction supérieure*; la première a une action plus faible, parce qu'il y existe encore de l'air non consommé, mais elle est plus chaude que la zone supérieure ζ , qui contient un excès de carbone réducteur.

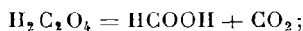
Acide oxalique. — Beaucoup de composés carbonés donnent comme produit d'oxydation un acide qui a pour formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, et que nous devons signaler parce qu'il est très important à beaucoup d'égards. On l'appelle *acide oxalique*. Ses deux hydrogènes peuvent être remplacés par des métaux; c'est donc un acide dibasique.

L'acide oxalique est une matière blanche cristalline; il se dissout aisément dans l'eau; sa solution présente une réaction acide intense, et a les caractères d'un acide de force moyenne. L'acide oxalique cristallisé ordinaire contient de l'eau de cristallisation; il répond à la formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Il forme avec les bases deux séries de sels, des sels acides et des sels normaux; la plupart sont peu solubles dans l'eau. Deux d'entre eux ont une importance particulière, ce sont le sel acide de potassium et le sel normal de calcium.

Le premier, qui a pour formule KHC_2O_4 , se rencontre dans un grand nombre de plantes à saveur acide; on peut l'obtenir à l'état de cristaux en exprimant la sève de ces plantes et en la faisant évaporer. Autrefois, on le retirait principalement de l'oseille. De là vient le nom de l'*acide oxalique*, et aussi le nom de son sel de potasse, qu'on appelle ordinairement *sel d'oseille*.

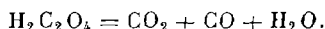
Le sel normal de calcium CaC_2O_4 est très peu soluble dans l'eau. Il existe dans presque toutes les plantes, et on le trouve dans leurs cellules à l'état de cristaux hydratés très caractéristiques, qui ressemblent à des enveloppes de lettres. Ce sel est très important en chimie analytique, parce que c'est sous forme d'oxalate normal qu'on reconnaît et qu'on dose le calcium en combinaison. Dans ce but, on emploie généralement comme réactif l'oxalate d'ammonium.

En chauffant l'acide oxalique, on le décompose d'abord en acide formique et anhydride carbonique :



mais il faut réaliser la décomposition avec beaucoup de précautions,

ou en présence de catalyseurs convenablement choisis. Si l'on chauffe plus fort, l'acide formique lui-même se décompose, et l'on obtient de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau :



Les sels de l'acide oxalique, sous l'action de la chaleur, se transforment en carbonates avec dégagement d'oxyde de carbone, et ces carbonates eux-mêmes peuvent se décomposer. On a, par exemple,



L'acide oxalique se décompose en donnant de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone quand on le traite par des déshydratants, comme l'acide sulfurique concentré. Cette réaction fournit un moyen commode de préparer l'oxyde de carbone : on chauffe de l'acide oxalique ou un oxalate avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait passer les gaz qui se dégagent dans un flacon laveur rempli d'une solution de soude. La soude retient l'anhydride carbonique, et l'on obtient de l'oxyde de carbone pur.

L'acide oxalique est assez sensible aux oxydants et donne facilement sous leur action de l'acide carbonique. Cette réaction sert, elle aussi, en chimie analytique, et nous aurons l'occasion d'y revenir.

Sulfure de carbone. — En chauffant du charbon dans un courant de vapeur de soufre, on obtient une combinaison de ces deux éléments. Cette combinaison répond à la formule CS_2 , car sa densité de vapeur est 76, et l'analyse pondérale montre qu'elle contient 64 de soufre pour 12 de carbone.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore, de densité voisine de 1,3, et qui bout à 47°. A l'état pur il est presque inodore; l'odeur assez mauvaise du sulfure de carbone ordinaire tient à la présence d'autres composés sulfurés. On peut purifier le sulfure de carbone en l'agitant avec du mercure et en distillant ensuite.

Le sulfure de carbone réfracte et disperse très fortement la lumière. Voici les valeurs de son indice de réfraction, à 17°, pour les principales radiations :

	A.	B.	C.	D.
Longueur d'onde.....	$7604 \times 10^{-8\text{cm}}$	6867	6562	5890
Indice de réfraction.....	1,61136	1,61756	1,62086	1,63034
	E.	F.	G.	H.
Longueur d'onde.....	5270	4861	4308	3968
Indice de réfraction.....	1,64320	1,65529	1,67975	1,70277

Aussi a-t-on souvent cherché à l'utiliser dans les appareils optiques, par exemple dans les prismes de spectroscopes. Ces tentatives ont échoué parce que le volume du sulfure de carbone augmente rapidement sous l'action de la chaleur et qu'ainsi l'appareil se trouve dérangé. De plus, le sulfure de carbone est sensible dans une certaine mesure à l'action de la lumière; soumis à un éclaircissement prolongé, il se décompose et change de propriétés.

Le sulfure de carbone est un bon dissolvant pour un grand nombre de matières. C'est en cette qualité que nous en avons fait la connaissance à propos du soufre et de l'iode. Il dissout également bien les graisses et les résines; de cette propriété dérivent un certain nombre d'applications industrielles.

Le sulfure de carbone est composé de deux éléments combustibles; aussi est-il lui-même inflammable. Il brûle à l'air avec une flamme bleue, en donnant de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Sa température d'inflammation est très peu élevée: aussi la vapeur de sulfure de carbone s'enflamme-t-elle dans des conditions où d'autres matières combustibles sont encore bien loin de prendre feu. Il ne faut donc pas employer le sulfure de carbone sans prendre les précautions convenables.

Mélangé de protoxyde d'azote, le sulfure de carbone brûle avec une flamme particulièrement riche en radiations ultra-violettes et violettes; on tire parti de cette flamme dans certaines opérations photo-chimiques, mais l'anhydride sulfureux qu'elle forme est un sérieux obstacle qui s'oppose à ce qu'elle soit plus généralement employée.

Le sulfure de carbone se forme à partir de ses éléments avec absorption d'énergie (-120^{kJ} par mol.). Sa chaleur de combustion est égale à 1320^{kJ} , tandis que celle de ses éléments est seulement 1200^{kJ} . Aussi peut-on, dans des circonstances spéciales, obtenir une décomposition explosive du sulfure de carbone, mais l'expérience est difficile à réaliser, et, dans les conditions ordinaires, ce composé ne présente pas de propriétés explosives.

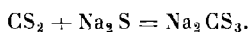
Du sulfure de carbone dérive un composé acide, qui est au sulfure de carbone ce que l'acide carbonique est à l'anhydride carbonique. La seule différence est la suivante: tandis que l'acide carbonique est formé de l'anhydride, plus de l'eau, le composé en question est formé du sulfure de carbone, plus de l'hydrogène sulfuré; il répond à la formule H_2CS_3 .

On voit par cet exemple qu'il existe, outre les acides oxygénés, d'autres acides de composition analogue, mais dans lesquels le soufre

tient la place de l'oxygène. On les appelle *thioacides*. L'acide dont nous nous occupons, et qu'on appelle *acide thiocarbonique*, en est un exemple, comme on le voit en comparant deux à deux les formules suivantes :

Anhydride	CO ₂	CS ₂
Acide	H ₂ CO ₃	H ₂ CS ₃
Sel de sodium	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CS ₃

On obtient le sel de sodium de l'ion thiocarbonique en dissolvant du sulfure de carbone dans du sulfure de sodium :



On peut précipiter l'acide thiocarbonique en ajoutant un acide à la solution de ce sel. A l'opposé de l'acide carbonique, l'acide thiocarbonique ne se décompose que lentement : on l'obtient isolé à l'état de liquide huileux, peu soluble dans l'eau. Il n'est d'ailleurs pas stable, et se décompose lentement en sulfure de carbone et hydrogène sulfuré :

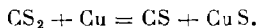


Les thiocarbonates ont pris une certaine importance par suite de l'action destructive qu'on a découverte au sulfure de carbone à l'égard du phylloxera. Le sulfure de carbone est trop volatil pour qu'on puisse l'employer à l'état libre; au contraire, les thiocarbonates se prêtent à cet usage. Sous l'action de l'anhydride carbonique contenu dans l'air et dans le sol, ils se transforment en carbonates, avec mise en liberté de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré :



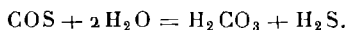
Au cours de cette réaction, bien qu'elle ait lieu lentement, il apparaît à chaque moment assez de sulfure de carbone pour produire l'effet souhaité.

Il existe vraisemblablement aussi un composé de formule CS, qui se présente à l'état de gaz incolore; on l'obtient en faisant agir à chaud du cuivre sur de la vapeur de sulfure de carbone diluée dans de l'azote :



Oxysulfure de carbone. — Il existe un composé COS, que l'on peut considérer comme une étape intermédiaire entre l'anhydride carbonique et le sulfure de carbone : il prend naissance dans diverses circonstances; le moyen le plus commode de l'obtenir est de décomposer par l'acide sulfurique les sulfocyanates (*voir plus loin*). C'est

un gaz qui se dissout bien dans l'eau, et s'y transforme lentement en donnant de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré :



En présence d'une base la transformation est beaucoup plus rapide, parce qu'il se forme les sels de ces deux acides.

L'oxysulfure de carbone a une odeur un peu analogue à celle de l'hydrogène sulfuré; il brûle facilement à l'air, avec la flamme bleue caractéristique de la combustion du soufre, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux.

Cyanogène. — Quand on soumet du carbone et de l'azote à de très hautes températures, par exemple à celle de l'arc électrique (*fig.* 99, p. 494), ces deux éléments se combinent en un gaz, qui, étant données sa composition et sa densité égale à 52, répond à la formule C_2N_2 . On lui a donné le nom de cyanogène, en raison des composés de couleur bleue qu'il forme avec le fer, et qui sont depuis longtemps connus.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'odeur spéciale; il exerce une action toxique sur l'organisme humain. Sa température critique est 124° , sa pression critique 62^{atm} . Par sa solubilité dans l'eau il se rapproche de l'anhydride carbonique, dont il est également voisin par sa densité (celle du gaz CO_2 est 44, celle du gaz C_2N_2 , 52).

Le cyanogène est inflammable à l'air, il brûle avec une flamme rouge violet caractéristique, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote. Cette transformation dégage une quantité de chaleur considérable, supérieure à celle que fournirait la combustion d'une quantité équivalente de charbon. Le cyanogène est donc lui aussi un composé qui se forme avec absorption d'énergie, et dont la formation a lieu spontanément à des températures très élevées. Aussi prend-il naissance dans tous les cas où du carbone et de l'azote se trouvent en présence à haute température, par exemple dans les hauts fourneaux qui servent à la préparation du fer. La chaleur de combustion du cyanogène est 1087^{kJ} ; la chaleur de combustion de deux poids de carbone est égale à 812^{kJ} seulement; la formation du gaz cyanogène a donc lieu avec absorption de 275^{kJ} .

Par ses réactions chimiques, le cyanogène se rattache aux halogènes; il forme toute une série de combinaisons dans lesquelles le groupe CN se comporte comme le chlore et l'iode dans leurs composés. En particulier, il forme avec les métaux des cyanures qui contiennent l'ion cyanogène CN' ; cet ion est incolore, très toxique et monovalent.

Il faut signaler en premier lieu sa combinaison avec l'hydrogène HCN, qu'on appelle *acide cyanhydrique* ou *acide prussique*. On obtient ce composé en décomposant les sels par un autre acide, exactement comme on prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin. Quant à ces sels eux-mêmes, ils prennent naissance quand on fait réagir ensemble à haute température du carbone, de l'azote et les métaux considérés, ou les carbonates de ces métaux. Nous exposerons avec plus de détails, à propos de ces métaux, les phénomènes chimiques qui se produisent dans ces conditions.

Pour retirer l'acide cyanhydrique de ses sels, il est inutile d'employer un acide fort, car l'acide cyanhydrique est non seulement un acide faible, mais il est à l'extrême limite de l'acidité. C'est à peine si sa solution aqueuse présente une réaction acide. Les cyanures dissous sont déjà décomposés par des acides aussi faibles que l'acide carbonique. C'est pour cette raison que les cyanures dégagent une odeur d'acide prussique en présence de l'air contenant de l'acide carbonique. Leurs solutions aqueuses subissent une dissociation hydrolytique partielle et ont une réaction basique (p. 293).

À l'état pur, l'acide cyanhydrique est un liquide incolore, qui bout à 27° et qui se congèle à -15°. C'est un produit extrêmement toxique, qui même en faible quantité détermine rapidement la mort. Cette toxicité provient vraisemblablement d'une action catalytique retardatrice qu'il exercerait sur un grand nombre de phénomènes très importants au point de vue physiologique, en particulier sur les oxydations organiques.

L'acide prussique, même en petites quantités, se trahit par son odeur, qui rappelle celle des amandes amères. Cette analogie tient à ce qu'il existe dans les amandes amères une substance, l'amygdaline, qui se décompose sous l'action d'une matière catalytique ou ferment également contenu dans les amandes, et donne dans ces conditions de l'acide prussique, du sucre et une huile volatile, l'huile d'amandes amères. C'est pour cette raison que, quand les deux substances sont mises en contact par l'écrasement des cellules végétales, les amandes amères dégagent une odeur d'acide cyanhydrique.

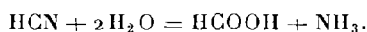
Tandis que la solution aqueuse d'acide prussique contient extrêmement peu d'ions, les combinaisons solubles de l'acide avec les métaux, qui prennent naissance par l'action de l'acide cyanhydrique sur les oxydes ou les hydrates métalliques (réaction analogue à celle de la formation des chlorures), sont dissociées en leurs ions comme les composés analogues. Ainsi la solution d'un des *cyanures* les plus connus, le cyanure de potassium KCN, contient les ions K⁺ et CN⁻.

L'ion CN' a beaucoup d'analogie avec les ions des halogènes; en particulier, il donne avec l'ion argent un composé peu soluble, qui se dépose sous la forme d'un précipité blanc très analogue au chlorure d'argent, quand on met en présence dans une solution l'ion cyanogène et l'ion argent, par exemple en mélangeant du cyanure de potassium et du nitrate d'argent.

Pour reconnaître les combinaisons du cyanogène on se sert de diverses réactions très sensibles, que nous signalerons brièvement dès à présent, mais dont nous ne pourrions donner la théorie que dans la suite. Après avoir rendu basique le liquide à étudier en ajoutant de la soude ou de la potasse, on le chauffe avec une certaine quantité d'un sel de fer, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique. Si le liquide contenait de l'ion cyanogène, on obtient un précipité bleu intense; si le cyanogène était en très petite quantité, le liquide se colore en bleu ou vert. Ce qui se forme dans ces conditions est précisément le composé bleu du fer qui a donné son nom à tout ce groupe de matières.

Ou bien on mélange le liquide de sulfure de ammonium et l'on évapore jusqu'à dessiccation; on met un peu du résidu dans une goutte d'eau, et l'on ajoute du chlorure de fer. S'il y avait de l'ion cyanogène, on obtient une coloration rouge sang. Cette coloration tient à la production de l'ion sulfocyanique aux dépens du soufre que contient le sulfure d'ammonium qui réagit avec le chlorure de fer. Ce moyen de déceler l'ion CN' a un intérêt pratique dans les cas encore assez fréquents d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique ou les cyanures.

Rapport entre les composés du cyanogène et les dérivés ammoniacaux des composés du carbone. — Quand on mélange de l'acide cyanhydrique avec de l'acide chlorhydrique fort, il y a réaction et l'on obtient du chlorure d'ammonium et de l'acide formique. On peut admettre que le phénomène consiste essentiellement en une absorption d'eau : l'acide prussique, avec l'eau, donne de l'acide formique et de l'ammoniaque, suivant la réaction



Cette réaction rappelle celle par laquelle les amides se transforment en sels ammoniacaux des acides correspondants (p. 411); mais elle en diffère en ce qu'il y a absorption de deux molécules d'eau et non d'une seule. Ainsi, dans des cas convenablement choisis, la déshydratation des sels ammoniacaux a lieu en deux étapes : la première aboutit à la formation d'une amide, la seconde à une autre sorte de composés, qu'on désigne ordinairement sous le nom général de *nitrites*.

Dans le cas présent nous avons :

Le formiate d'ammonium.....	HCOO.NH_4
L'amide de l'acide formique, ou formamide.....	HCO.NH_2
Le nitrile de l'acide formique, ou acide cyanhydrique.....	HCN .

En fait, on peut obtenir de l'acide prussique en faisant agir des déshydratants énergiques sur du formiate d'ammonium.

On peut vérifier que le cyanogène lui-même est le nitrile de l'acide oxalique, et qu'il en dérive par une série d'étapes analogue :

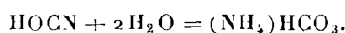
Oxalate d'ammonium.....	$\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$
Amide de l'acide oxalique, ou oxamide.....	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$
Nitrile de l'acide oxalique, ou cyanogène.....	C_2N_2 .

Ici encore, on peut réaliser la série des étapes, soit dans un sens par déshydratation progressive, soit dans le sens contraire par fixation d'eau. Le développement de ces indications appartient à la Chimie organique.

Acide cyanique. — Les acides oxygénés du cyanogène devraient correspondre à ceux du chlore, depuis l'acide hypochloreux jusqu'à l'acide perchlorique; en fait, on ne connaît que le premier terme de la série. D'après l'analogie, étant donné que sa composition est représentée par la formule HO CN , on devrait l'appeler *acide hypocyaneux*; mais, comme c'est le seul composé oxygéné connu du cyanogène, on l'appelle *acide cyanique*.

L'acide cyanique est un composé très instable. On l'obtient en chauffant un autre composé, l'acide *cyanurique* $\text{H}_3\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3$, qui a la même composition, mais avec un poids molaire triple. Par condensation de la vapeur de cet acide, on obtient d'abord non pas cet acide lui-même, mais l'acide cyanique HO CN , qui est moins stable; ce résultat est conforme à la loi d'après laquelle la forme la moins stable se réalise la première. Il faut d'ailleurs procéder à la condensation à température aussi basse que possible : il suffit de chauffer doucement l'acide cyanique pour qu'il se transforme en produits plus stables (il y a plusieurs formes plus stables distinctes), avec dégagement d'une grande quantité de chaleur : le phénomène a quelquefois la violence d'une explosion. L'acide cyanique est un liquide incolore, d'odeur forte rappelant celle de l'acide acétique.

En solution aqueuse, l'acide cyanique n'est pas stable : il se transforme rapidement, par absorption d'eau, en carbonate acide d'ammoniaque. La réaction est représentée par l'équation suivante :



C'est pour cette raison que, quand on acidule un cyanate en solution, le liquide fait effervescence et dégage de l'anhydride carbonique, comme s'il contenait un carbonate; le cyanate se transforme en un sel ammoniacal qui reste en solution.

Tandis que l'acide cyanique libre est très instable et qu'en particulier l'ion cyanique CNO' ne peut subsister en présence de l'ion hydrogène, les cyanates sont en général des composés très stables. On les obtient très facilement, en particulier, par l'action de matières oxydantes sur les cyanures. C'est pour cette raison que le cyanure de potassium fondu est un réducteur énergique, qui enlève à divers oxydes métalliques leur oxygène et les transforme ainsi en métaux. Cette réduction est particulièrement facile à observer dans le cas des oxydes de plomb et de bismuth : ces métaux mis en liberté se rassemblent dans le cyanure liquide en gouttes brillantes d'aspect semblable à celui du mercure. La même réaction sert à préparer les cyanates, en particulier le cyanate de potassium, aux dépens des cyanures correspondants; c'est généralement le peroxyde de manganèse qui fournit l'oxygène nécessaire (p. 65).

Une réaction particulièrement intéressante de l'acide cyanique est la transposition que subit (dans certaines conditions) son sel ammoniacal, et qui a conduit à la synthèse de l'urée (p. 476).

Le cyanate d'ammonium répond à la formule NH_4OCN ; il contient les mêmes éléments que l'urée et suivant les mêmes rapports, car ces deux composés ont pour formule brute $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Or, si l'on cherche à préparer du cyanate d'ammonium, on obtient à sa place de l'urée.

On a démontré qu'il existe bien un véritable cyanate d'ammonium présentant toutes les propriétés que l'on peut déduire de sa constitution; mais il est très instable et se transforme rapidement en son isomère l'urée.

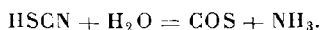
Le phénomène se produit aussitôt qu'en solution aqueuse les ions OCN' et NH_4 se rencontrent. Il suffit de mélanger en solution aqueuse un cyanate quelconque et un sel ammoniacal quelconque, et d'évaporer le liquide : par exemple avec le cyanate de potassium et le sulfate d'ammonium, on obtient comme résidu du sulfate de potassium et de l'urée; il est facile de séparer ces deux substances au moyen de l'alcool.

Inversement dans une solution aqueuse d'urée il se forme, surtout à chaud, un peu de cyanate d'ammonium; ces deux substances isomères pouvant se transformer réciproquement l'une dans l'autre, il s'établit entre elles un équilibre chimique.

Sulfocyanogène. — Si l'on fait fondre du cyanure de potassium ou un autre cyanure avec du soufre ou un composé du soufre, ou si, plus simplement, on chauffe avec du soufre la solution d'un de ces sels, le soufre est absorbé et l'on retire de la solution un sel répondant à la formule générale $MSCN$, c'est-à-dire, dans le cas du potassium, $KSCN$. Ce composé donne avec les sels de fer une coloration rouge sang ou rouge brun très prononcée. On l'appelle *sulfocyanate de potassium*, c'est le sel de potassium de l'ion sulfocyanique SCN' .

Ces substances ont une composition tout à fait analogue à celle des dérivés de l'acide cyanique, sauf qu'à la place de l'oxygène elles contiennent du soufre. L'acide thiocyanique, ou acide sulfocyanique, s'oppose à l'acide cyanique par sa stabilité, qui est beaucoup plus grande.

En précipitant le sulfocyanate de baryum par l'acide sulfurique (p. 346), on obtient une solution aqueuse d'acide sulfocyanique; cette solution est un liquide très fortement acide, qui ne le cède guère par ses propriétés acides à l'acide chlorhydrique lui-même. On ne connaît pas l'acide sulfocyanique à l'état isolé : quand on cherche à le préparer il se produit une décomposition plus complète, qui aboutit à la formation d'oxysulfure du carbone COS (p. 501). Cette formation a lieu directement, sous l'action de l'eau, avec dégagement d'ammoniaque; elle peut être représentée par l'équation



La décomposition se produit quand on chauffe du sulfocyanate de potassium avec de l'acide sulfurique de force moyenne.

L'ion sulfocyanique SCN' est absolument comparable à l'ion CN' par son analogie avec les halogènes; lui aussi donne avec l'ion argent un précipité blanc, qu'il est impossible de distinguer par son aspect, soit du chlorure, soit du cyanure d'argent.

Par contre, on ne connaît pas de matière à laquelle conviennè le nom de *sulfocyanogène* et qui corresponde au gaz cyanogène. Il y a bien des substances dont la composition répond à la formule SCN ; mais ce sont certainement des composés polymères dont la véritable formule est $(SCN)_n$, n étant vraisemblablement plus grand que 3. Ils appartiennent par conséquent à un groupe de matières tout autre, et qu'il est d'usage d'étudier en chimie organique.



CHAPITRE XVII.

SILICIUM.

Généralités. — Entre le silicium et le carbone il existe le même rapport qu'entre le soufre et l'oxygène. Ce sont deux éléments qui se ressemblent à beaucoup d'égards, mais ils diffèrent plus l'un de l'autre que le chlore, le brome et l'iode ne diffèrent entre eux.

Comme le carbone, le silicium présente diverses formes; il est deux de ces formes que l'on connaît avec précision : l'une est amorphe et l'autre cristalline. On obtient du silicium amorphe en faisant passer sur du potassium chauffé du chlorure ou du fluorure de silicium; le métal se combine avec l'élément halogène, et le silicium est mis en liberté. Le sel de potassium qui s'est formé est soluble; on peut donc s'en débarrasser en lavant avec de l'eau, et le silicium reste seul, à l'état de poussière brun verdâtre. Cette poudre amorphe a tendance à passer à l'état colloïdal; si l'on pousse le lavage jusqu'à un certain point, le silicium se transforme en bouillie liquide et commence à traverser le filtre.

Un procédé plus commode pour obtenir le silicium amorphe consiste à chauffer avec du magnésium de la poudre de quartz (composé oxygéné du silicium) finement pulvérisée. Le magnésium forme de l'oxyde de magnésium en s'unissant à l'oxygène de l'anhydride silicique, et le silicium est mis en liberté. En épuisant le produit de la réaction avec un acide dilué, qui dissout l'oxyde de magnésium et ne dissout pas le silicium, on obtient le silicium à l'état de pureté.

A haute température le silicium fond et forme un liquide qui se solidifie en masses grises, d'éclat métallique, formées de silicium cristallisé. La présence d'un métal, du zinc par exemple, facilite beaucoup la cristallisation; on enlève ensuite le zinc par des acides dilués.

Le silicium amorphe peut s'enflammer à l'air, mais il brûle alors très incomplètement, car le bioxyde qui se forme n'est pas volatil et

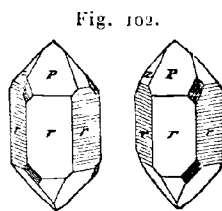
empêche par sa présence la combustion de se poursuivre. Le silicium cristallisé ne se modifie pas sensiblement en présence de l'air, même à la température du rouge. Le silicium est soluble à chaud dans la soude : il fixe l'oxygène de l'eau et se transforme en un acide, l'acide silicique, ou plutôt en sel de sodium de cet acide. L'hydrogène de l'eau s'échappe à l'état gazeux.

Le poids de combinaison du silicium a été déterminé par analyse des composés qu'il forme avec les halogènes. On a trouvé $\text{Si} = 28,4$.

Silice. — Le plus important, à beaucoup près, des composés du silicium est l'anhydride silicique ou silice. Il répond à la formule SiO_2 ou à un multiple de cette formule; on le trouve en quantités énormes dans la nature, soit libre, soit à l'état de sels. L'anhydride silicique et ses composés constituent la plus grande partie de la surface de la Terre; le silicium forme largement le quart de la partie solide de l'écorce terrestre.

L'anhydride silicique se présente sous plusieurs formes distinctes; il en existe deux espèces cristallines et une espèce amorphe. Il est surtout répandu à l'état cristallin : il forme le quartz, le cristal de roche, l'améthyste, le quartz enfumé. Ces divers minéraux, ainsi que d'autres encore, sont composés de la même matière, et ne diffèrent que par les impuretés qui donnent à chacun d'eux sa coloration propre.

La forme la plus pure est le cristal de roche, qui cristallise en colonnes hexagonales. Ses cristaux sont incolores; quand ils reçoivent de la lumière polarisée dirigée parallèlement à leur axe, ils ont la propriété d'en faire tourner le plan de polarisation, d'une quantité proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée. La rotation a lieu tantôt vers la droite, tantôt vers la gauche; le sens du phénomène est étroitement lié à une certaine disposition cristallographique non symétrique, en raison de laquelle il y a lieu de distinguer des cristaux droits et des cristaux gauches. La figure 102 montre la différence dans la disposition des troncatures; un cristal droit et un cristal gauche sont dans le même rapport qu'un gant droit et un gant gauche, ils ne peuvent se superposer.



Le cristal de roche est limpide comme de l'eau; au contraire, le quartz enfumé est d'une couleur qui varie du brun au noir; l'améthyste est violet, le quartz commun est trouble et blanchâtre. Il existe encore d'autres espèces d'anhydride silicique, les unes roses, d'autres jaunes, etc.

On trouve le quartz comme partie constitutive dans beaucoup de roches, en particulier dans le granit, le gneiss. Sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, ces minéraux s'émiettent et subissent certaines modifications chimiques, et les grains de quartz se trouvent isolés. Les cours d'eau charrient des grains de quartz et les pulvérisent et ils sont finalement déversés dans la mer à l'état de sable siliceux. Au fond de la mer, il arrive souvent que les sables s'agrègent à nouveau sous l'action d'une substance unissante comme le carbonate de chaux ou l'oxyde de fer; telle est par exemple l'origine du grès, qui constitue des massifs de montagnes considérables, et qui est composé de petits grains de quartz.

La densité du quartz est 2,66 et sa dureté est égale à 7, c'est-à-dire qu'il vient après le diamant au troisième rang. Aussi se sert-on du quartz pour polir les métaux et le verre (pierres à émeuler).

L'autre forme cristalline de l'anhydride silicique porte le nom de *tridymite*. On la trouve comme partie constitutive dans certaines roches, presque toujours à l'état de particules microscopiques; elle est moins dense que le quartz (sa densité est 2,3; celle du quartz 2,6).

L'anhydride silicique *amorphe* est un minéral qui se présente sous des formes assez diverses. La plus répandue et la plus connue est le silex, qu'on trouve dans la craie en masses de formes arrondies, et colorées en jaune, en brun ou en noir par des impuretés organiques. Le silex est presque aussi dur que le quartz, et grâce à ses cassures écailleuses il est facile de lui donner des arêtes tranchantes. A l'époque préhistorique où l'on ne savait encore ni préparer ni travailler les métaux, le silex a servi à faire des couteaux, des haches, des pointes de flèches. C'est lui qui a été le plus employé pendant la période qu'on a appelée *l'âge de pierre*.

Il existe une autre variété d'anhydride silicique amorphe : l'opale. La chalcédoine, le jaspé, etc., qui étaient autrefois considérés comme amorphes, sont « cryptocristallins », c'est-à-dire formés de cristaux très petits unis mécaniquement. La « farine fossile » est une poudre fine formée de débris de microorganismes (diatomées, etc.).

Dans les manipulations chimiques on obtient l'anhydride silicique en général à l'état amorphe, et il n'est pas très facile de le faire cristalliser. Cependant on a déjà préparé artificiellement les deux formes cristallines de l'anhydride silicique.

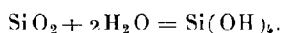
Dans la lessive de soude bouillante les espèces amorphes d'anhydride silicique se dissolvent facilement en formant des sels, tandis que les formes cristallines sont à peine attaquées.

L'anhydride silicique a un point de fusion si élevé qu'il ne fond

pas dans une flamme ordinaire, mais il fond au chalumeau oxydrique. Il forme alors un liquide visqueux qu'on peut étirer et souffler comme du verre fondu. Tout récemment, on a fabriqué avec cette substance amorphe qu'on appelle *verre au quartz* des appareils qui, grâce à leur dilatation calorifique extraordinairement faible, supportent sans se briser des variations brusques de température; ils sont aussi très résistants au point de vue chimique.

Acide silicique. — A l'anhydride silicique correspond un acide, ou plus exactement toute une série d'acides, contenant chacun les éléments de l'anhydride silicique et une certaine proportion d'eau. Il existe entre ces acides des rapports de même genre qu'entre les acides phosphoriques, mais encore plus complexes.

On peut considérer comme le terme extrême de la série des acides siliciques l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui est tétrabasique. On a :



Cet acide n'est pas connu à l'état pur, mais on en connaît bien les sels.

En perdant de l'eau, il se transforme en un acide de formule $\text{SiO}(\text{OH})_2$; cet acide est dibasique, sa composition correspond à celle de l'acide carbonique.

D'autres acides siliciques prennent naissance par réunion de plusieurs poids de combinaison de l'acide orthosilicique avec perte d'eau. De $2\text{Si}(\text{OH})_4$ dérivent les composés $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$, $\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_4$, $\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_2$. D'autres *pyroacides* analogues dérivent de la réunion d'un plus grand nombre de poids de combinaison de l'acide orthosilicique.

Les divers acides siliciques diffèrent des acides phosphoriques en ce qu'il est impossible de les distinguer les uns des autres par des réactions quelconques. La réalité de ces différents types n'est démontrée que par l'existence des différents sels correspondants, qu'on trouve dans la nature à l'état cristallin.

Ces sels de l'acide silicique, ou silicates, sont tous pratiquement insolubles dans l'eau, à l'exception des silicates alcalins, dont les solutions portent le nom de *verre soluble*. On obtient aisément ces sels en faisant fondre du quartz avec des hydrates ou des carbonates alcalins. En faisant agir d'autres acides sur leurs solutions, on met en liberté l'acide silicique.

Si l'on mélange en solution concentrée un silicate alcalin avec un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, l'acide silicique se dépose

immédiatement en petits fragments gélatineux. Au contraire, si la solution est diluée et si l'acide est en excès, on n'obtient pas de précipité, la solution reste claire et ne subit pas de modification apparente. Il semble d'après cela que l'acide silicique soit une substance peu soluble, et qu'il se précipite en partie quand la solution est concentrée, tandis qu'il reste dissous si l'eau est en quantité considérable. En réalité il n'en est pas ainsi ; la solution d'acide silicique que l'on obtient n'est pas une vraie solution, l'acide silicique s'y trouve à l'état *colloïdal*.

C'est ce que l'on constate quand on soumet le liquide à la dialyse : dans ce but on le verse dans un récipient dont les parois sont constituées en totalité ou en partie par du papier parchemin ou des vessies animales, et l'on place ce récipient lui-même dans de l'eau pure. Le sel qui s'est formé et l'acide en excès diffusent sans difficulté à travers la paroi ; au contraire l'acide silicique, matière colloïde, est retenu par la paroi. Si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs jours en ayant soin de renouveler l'eau, les moindres traces appréciables de sel finissent par disparaître par diffusion, et le dialyseur ne contient plus en solution que l'acide silicique.

Cet acide silicique présente les propriétés caractéristiques des « solutions colloïdales » ou « fausses solutions ». Par dessiccation on n'obtient pas de cristaux : il reste une masse amorphe, vitreuse, qui ne se redissout pas complètement dans l'eau. Le point d'ébullition et le point de congélation de cette solution colloïdale diffèrent extrêmement peu de ceux de l'eau. Elle ne présente pas de réactions chimiques spéciales. Quand on ajoute au liquide certaines matières, en particulier certains sels, il se solidifie à l'état de gelée, surtout si on l'a préalablement un peu concentré par évaporation à basse température.

L'acide silicique se trouve très souvent sous cette forme dans la nature. Par suite de la décomposition des silicates par l'acide carbonique, il passe de l'acide silicique dans les eaux naturelles. Dans certaines conditions favorables cet acide silicique en solution cristallise ; c'est vraisemblablement ainsi que s'est formé en particulier le quartz enfumé. En effet, comme sa coloration provient de certains composés organiques qui sont détruits au rouge, il faut qu'il se soit formé à basse température et que, depuis le temps qu'il existe, il n'ait jamais été incandescent. D'ailleurs la façon dont il se présente dans la nature porte également à croire qu'il dérive de solutions siliciques.

L'acide silicique et le quartz ont des applications pratiques très nombreuses. Le grès est très estimé comme matière de construction,

parce qu'il est facile à tailler et résistant; le sable siliceux est un des ingrédients du mortier, il sert aussi à aiguiser. C'est en faisant fondre du quartz avec des carbonates alcalins et alcalino-terreux qu'on obtient les produits transparents et amorphes qui servent sous le nom de *verre* à des usages extrêmement variés. Le cristal de roche incolore est une parure à bon marché; on l'utilise aussi dans la fabrication de certains instruments optiques en raison de sa propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. Le quartz sert en outre à la fabrication des verres de lunette : grâce à sa dureté, il conserve son poli mieux que ne le font les lentilles de verre.

Réactions géologiques. — De toutes les réactions chimiques qui ont lieu sur la surface terrestre, celle qui tient le premier rang, au point de vue des quantités de matières en jeu, est la réaction entre les silicates naturels, l'eau et l'acide carbonique. Les minéraux primitifs de la terre étaient essentiellement des silicates; le carbone, suivant toute vraisemblance, a d'abord existé sur la terre à l'état d'anhydride carbonique gazeux. Ceci est en rapport avec les conditions d'équilibre aux températures élevées qui ont dû exister primitivement sur la terre.

A des températures plus basses l'équilibre se modifie en ce sens que l'acide carbonique chasse l'acide silicique des silicates. En d'autres termes, à basse température un système, composé de carbonates et d'acide ou d'anhydride silicique libre, est plus stable que le système inverse : anhydride carbonique et silicates. Par suite, les divers minéraux primitifs subissent une transformation chimique *ininterrompue*; à cette transformation se joint le phénomène mécanique d'émiettement continu déterminé par l'action de l'eau, les variations de la température et les déplacements de l'air. De ces diverses causes il résulte que les silicates décomposables dans ces conditions se décomposent en effet, tandis que les silicates indécomposables s'émettent, et qu'il se forme des carbonates aux dépens des éléments des minéraux transformés.

La décomposition porte avant tout sur les silicates alcalins. A proprement parler, ces silicates n'existent pas dans la nature à l'état de pureté mais unis aux silicates d'autres métaux à l'état de silicates doubles. Quoique cette combinaison les rende plus stables, ils ne sont pas absolument résistants et, par suite, ils finissent par se décomposer.

Les ions des métaux alcalins passent dans les eaux à l'état de carbonates solubles, et le sol en absorbe et en retient une partie. C'est

ce qu'on observe tout particulièrement dans les terres labourées; ici la présence de matières organiques est la cause, ou du moins une des causes du phénomène. Une autre partie des carbonates passe dans la mer; c'est là qu'aboutissent aussi les métaux alcalino-terreux, qui s'y précipitent en général à l'état de carbonates.

Quant à l'acide silicique dissous, une partie considérable s'en déverse dans la mer, où elle sert à constituer la charpente de divers animaux. Une autre partie de cet acide silicique forme avec le magnésium des roches du silicate de magnésium hydraté. Ce silicate est un composé très résistant par rapport à l'eau et à l'acide carbonique: aussi peut-il souvent se former quand ses parties constitutives se trouvent en présence l'une de l'autre. Le silicate de magnésium hydraté s'appelle en minéralogie *serpentine* ou *stéatite*; il existe différents lieux où l'on peut observer la transformation continue des roches primitives en serpentine ou stéatite.

Parmi les autres métaux qui existent en abondance à la surface de la terre, il faut encore citer l'aluminium comme capable de rester combiné à l'acide silicique même dans les conditions actuelles. Le *silicate d'aluminium* tient une place considérable dans les roches primitives. Il ne se détruit pas par décomposition sous l'action de l'eau et de l'anhydride carbonique, ni par efflorescence; il constitue le résidu amorphe ou « cryptocristallin » qui subsiste quand les autres parties constitutives des roches sont détruites. Il est alors transporté par les cours d'eau jusqu'à la mer à l'état de poussière très fine, à moins qu'auparavant il n'ait l'occasion de se déposer en des endroits abrités à l'état d'argile ou de terre glaise. L'argile qui s'est ainsi déposée au fond de la mer s'y agglomère lentement en formant du schiste et d'autres minéraux secondaires (1).

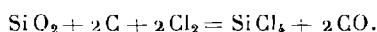
Ces diverses transformations ont pour résultat de modifier dans un certain sens, toujours le même, la constitution de l'écorce terrestre: le carbone tend à s'accumuler en quantités de plus en plus grandes à l'état de carbonate de calcium et de magnésium; au contraire l'acide silicique, qui auparavant formait des sels avec ces métaux, est mis en liberté. Il en résulte que la quantité d'anhydride carbonique contenue dans l'air doit elle aussi diminuer peu à peu. Sans doute, par suite de la combustion des matériaux fossiles, des quantités de carbone qui depuis longtemps se trouvaient soustraites à l'atmo-

(1) Dans les conditions qui sont réalisées sous les tropiques, il se produit souvent une décomposition des silicates d'aluminium: l'acide silicique est entraîné et il reste de l'hydrate d'aluminium.

sphère lui sont restituées. De plus, dans certains endroits où les phénomènes volcaniques se passent à une profondeur relativement faible au-dessous de la surface du sol, il semble que des carbonates formés par voie humide se décomposent par suite d'élévation de la température; c'est ce que paraissent indiquer les courants d'anhydride carbonique, qui se dégagent en ces endroits particuliers. Mais ces quantités de carbone qui rentrent dans la circulation sont sans aucun doute plus petites actuellement que celles qui échappent à la circulation en passant à l'état de carbonates.

Si l'on considère d'autre part que tous les corps organisés empruntent au carbone une partie de leur masse, on voit que la lente diminution que subit sur la terre le capital circulant de carbone doit avoir sur les formes de la vie organique un grand retentissement. D'après les recherches géologiques, il a dû exister à des périodes antérieures des conditions toutes différentes de celles de la vie actuelle; il est très vraisemblable que ces états anciens ont eu pour cause l'action de l'anhydride carbonique qui se trouvait alors dans l'air en quantités plus grandes; et de même dans l'avenir la vie organique se transformera sans doute en s'adaptant d'une manière appropriée à la diminution de la quantité d'anhydride carbonique.

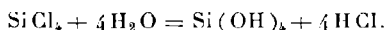
Combinaisons du silicium avec les halogènes. — Quand on porte au rouge un mélange d'anhydride silicique et de charbon dans un courant de chlore sec, l'anhydride silicique se décompose, et l'on obtient à la fois de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium, dont la composition, d'après l'analyse et la densité de vapeur, répond à la formule SiCl_4 . La réaction a donc lieu suivant l'équation



Ni le carbone seul, ni le chlore seul ne sont capables de décomposer l'anhydride silicique; au contraire la décomposition a lieu si les deux éléments agissent simultanément. L'explication de cette différence est la suivante: quand il y a action simultanée du chlore et du carbone, il se forme des produits beaucoup plus stables, ou, en d'autres termes, contenant beaucoup moins d'énergie libre que lorsqu'un de ces éléments agit isolément.

Avec le chlore seul, en effet, il se produirait du chlorure de silicium et de l'oxygène libre; avec le carbone seul, il se formerait de l'oxyde de carbone et du silicium libre; en faisant agir ensemble le chlore et le carbone, on évite la production de matières contenant beaucoup d'énergie, comme l'oxygène et le silicium. On tire souvent parti en chimie du principe qui rend compte de cette réaction.

On peut obtenir le chlorure de silicium d'une autre manière, en faisant agir le chlore sur du silicium amorphe. Le chlorure de silicium est un liquide incolore, qui bout à 59° et dont la densité est 1,5. Il fume fortement à l'air humide, car sous l'action de l'eau il se décompose vivement en donnant du gaz chlorhydrique et de l'acide silicique :



On voit par cette réaction que le composé SiCl_4 est le chlorure de l'acide silicique.

Si l'on chauffe le silicium non plus dans un courant de chlore, mais dans un courant de gaz chlorhydrique, ce gaz se décompose; et, dans ce cas encore, il se forme un composé chloré du silicium, mais ce composé contient encore de l'hydrogène et répond à la formule SiHCl_3 . En raison de l'analogie de cette formule avec celle du chloroforme, que nous avons indiquée page 485, on a donné à cette matière le nom de *silici-chloroforme*. C'est un liquide incolore, qui a le même aspect que le chlorure de silicium, et qui se décompose comme lui sous l'action de l'eau, mais qui bout à une température un peu plus basse, à 36°.

A ces combinaisons avec le chlore correspondent des combinaisons de formule analogue avec le brome et avec l'iode; conformément à la règle générale, elles ont des points d'ébullition plus élevés que les combinaisons chlorées. Au reste, leurs propriétés sont tout à fait analogues et leurs modes de préparation sont les mêmes. L'iodure de silicium est solide à la température ordinaire; c'est seulement à 120° qu'il passe à l'état liquide.

Siliciure d'hydrogène. — Il existe un composé de formule SiH_4 , qu'on obtient mélangé de grandes quantités d'hydrogène en faisant dissoudre dans de l'acide chlorhydrique du magnésium contenant du silicium. Comme il se liquéfie beaucoup plus facilement que l'hydrogène, on peut l'obtenir pur en refroidissant suffisamment le mélange. Il a la propriété de s'enflammer spontanément à l'air et produit en s'enflammant des anneaux de fumée d'anhydride silicique; ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux que présente l'hydrogène phosphoré. Le siliciure d'hydrogène paraît également se rapprocher beaucoup du phosphore d'hydrogène au point de vue des rapports entre l'inflammabilité spontanée et la densité.

Ainsi le siliciure d'hydrogène et le méthane (p. 483), qui, d'après leurs formules, doivent être considérés comme des composés analogues, présentent de très grandes différences en ce qui concerne

leurs propriétés chimiques. On trouve souvent des différences de même genre entre des composés du carbone et du silicium analogues par leur composition.

On connaît aussi un composé hydrogéné du silicium analogue à l'éthane. Il a pour formule Si_2H_6 ; c'est un liquide incolore qui bout à 52° , se solidifie à $-1^\circ,4$, et qui lui aussi s'enflamme spontanément à l'air.

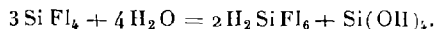
Fluorure de silicium. — Le silicium se combine également avec le fluor, en formant un composé SiFl_4 , de formule analogue à celle du siliciure d'hydrogène. Ce composé est gazeux à la température ordinaire. On l'obtient très facilement en faisant agir de l'acide fluorhydrique sur de l'anhydride silicique. Comme il se décompose sous l'action de l'eau, pour éviter que la réaction ne soit entravée par l'eau qui y prend naissance, il faut mettre en présence de la silice et de l'acide des substances propres à absorber cette eau. Le moyen le plus simple d'y parvenir consiste à traiter l'anhydride silicique par un sel du fluor (par exemple le spath fluor ou fluorure de calcium) et de l'acide sulfurique concentré en excès. Au lieu d'anhydride silicique, on peut prendre un silicate quelconque, car l'acide fluorhydrique qu'on obtient agit également sur tous les silicates.

Cette réaction est très importante au point de vue analytique, parce qu'elle fournit le moyen de rendre accessibles à l'analyse chimique les silicates naturels ou artificiels, qui autrement sont très résistants à l'égard des divers agents chimiques. Dans ce but on verse sur les silicates de l'acide fluorhydrique concentré (il faut se servir de capsules de platine, parce que les autres récipients sont attaqués par cet acide) et l'on évapore en chauffant doucement. Dans ces conditions le fluorure de silicium se volatilise à mesure qu'il se forme, et l'on obtient à l'état de fluorures les métaux qui entraient dans la composition des silicates. Comme la présence de ces fluorures gênerait dans la suite l'analyse chimique, on ne procède à l'évaporation qu'après avoir ajouté de l'acide sulfurique, de façon à transformer ces fluorures en sulfates.

Le fluorure de silicium est gazeux à la température ordinaire. Par l'action de la pression et du froid on le transforme en un liquide, qui bout à environ -100° .

Mis en contact avec de l'eau, le fluorure de silicium subit, comme les autres composés du silicium avec les halogènes, une transformation chimique; mais dans ce cas le phénomène suit une marche toute particulière. Au lieu d'aboutir à la formation de gaz fluorhydrique et

d'acide silicique, il a pour résultat un produit intermédiaire qu'on appelle acide *hydrofluosilicique* et qui prend naissance suivant l'équation

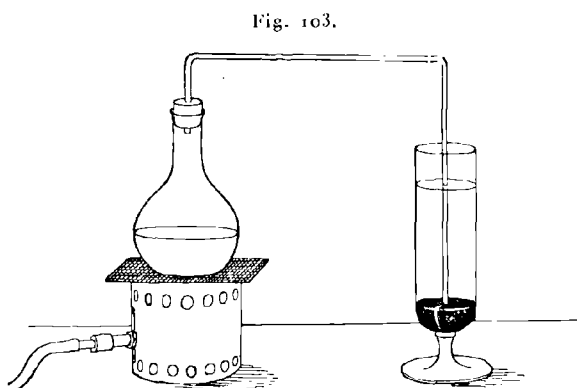


Tandis que l'acide silicique se précipite, l'acide hydrofluosilicique est soluble dans l'eau et lui donne une réaction acide. Si c'est l'acide hydrofluosilicique qu'on se propose de préparer, il est utile d'ajouter au liquide assez d'acide fluorhydrique pour dissoudre la plus grande partie de l'acide silicique précipité, suivant l'équation



on augmente ainsi le rendement en acide, et l'on évite l'opération ennuyeuse de la filtration.

Comme, par suite du dépôt d'acide silicique, un tube servant à amener le gaz serait bientôt bouché, il faut, ou bien faire arriver le



gaz dans l'eau par un entonnoir renversé, ou bien disposer, au fond du récipient qui contient l'eau, une couche de mercure dans laquelle on fait aboutir le tube de dégagement du gaz (fig. 103).

L'acide hydrofluosilicique est connu seulement en solution aqueuse. Quand on évapore la solution, il se volatilise complètement; si l'évaporation a eu lieu dans un récipient de verre ou de porcelaine, on trouve ensuite ce verre ou cette porcelaine rongée par une action caustique. Cela tient à ce que l'acide hydrofluosilicique se décompose en fluorure de silicium et acide fluorhydrique à mesure que la solution devient moins riche en eau; le fluorure s'échappe à l'état gazeux, tandis que l'acide fluorhydrique exerce son action caustique habituelle. Ainsi les solutions d'acide hydrofluosilicique, qui par elles-mêmes n'attaquent pas le verre, l'attaquent néanmoins lorsqu'elles s'évaporent.

Ces phénomènes chimiques constituent le principe de la gravure sur verre, qui sert non seulement à l'ornementation des ustensiles

communs, mais aussi et plus encore dans la fabrication des instruments scientifiques. Si l'on enduit une pièce en verre de cire, de résine ou d'une autre substance capable de résister un certain temps à l'action de l'acide fluorhydrique, et qu'après avoir gravé les lignes que l'on veut avoir sur la pièce, on fasse agir l'acide fluorhydrique, la surface du verre est attaquée dans toutes les parties qui ne sont pas recouvertes, tandis que toutes les régions protégées conservent leur poli.

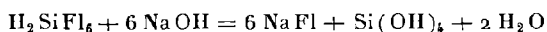
Par exemple, pour inscrire sur une burette (p. 221) sa graduation, après avoir choisi un tube convenable et délimité dans ce tube le volume dont on veut se servir, on le recouvre de cire fondue, on grave dans cet enduit de cire, avec la machine à diviser, les traits de graduation nécessaires, on y grave également les chiffres, puis on passe sur les traits, avec un pinceau, de l'acide fluorhydrique concentré, qu'on enlève par lavage au bout de quelques minutes. Si alors on enlève la cire, on trouve les traits inscrits en creux dans le verre; partout où l'acide fluorhydrique a été en contact avec le verre, il en a emporté une certaine quantité en le dissolvant.

Un procédé de gravure plus économique, mais moins commode, consiste à employer de l'acide fluorhydrique obtenu en mélangeant du spath fluor et de l'acide sulfurique. On place l'objet à graver au-dessus du mélange, que l'on fait dans un vase de plomb de forme convenable, et on le fait corroder par les vapeurs de l'acide fluorhydrique qui se dégage de ce mélange. Ce procédé exige un temps beaucoup plus considérable et variable avec la température.

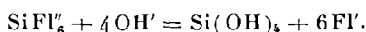
La gravure obtenue par les vapeurs fluorhydriques est mate, tandis que l'acide liquide en corrodant les objets donne des lignes polies. Cela tient à ce que, dans la gravure par les vapeurs, le fluorure de silicium, qui est à l'état gazeux, s'échappe seul, tandis que les autres parties du verre sont fixes; l'acide liquide, au contraire, dans les régions qu'il attaque, transforme toutes les parties constitutives du verre en matières solubles. En ajoutant à l'acide liquide des substances qui déterminent le dépôt d'un précipité sur le verre (en particulier des fluorures alcalins), on peut obtenir de la gravure mate même avec de l'acide liquide.

L'acide hydrofluosilicique est un acide dibasique qui forme beaucoup de sels insolubles. Ainsi, en particulier, ses sels alcalins sont presque insolubles dans l'eau, et son sel de baryum est si insoluble, que c'est une des formes sous lesquelles on précipite le baryum en chimie analytique. L'acide hydrofluosilicique est stable en solution acide; en présence d'alcalis en excès, il se scinde et forme

à la fois un silicate et un fluorure. De là provient le phénomène particulier qui a lieu quand on titre cet acide au moyen d'un alcali, de la soude par exemple. Quand on ajoute de la soude à une solution d'acide hydrofluosilicique colorée par le tournesol, on obtient une coloration bleue dès que la quantité de soude ajoutée est équivalente à la quantité d'hydrogène de l'acide. Mais après quelques instants la couleur redevient rouge, et alors on peut ajouter deux fois autant de soude avant que la solution ne prenne définitivement la couleur bleue. En effet, il se produit la réaction suivante :



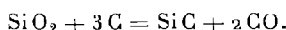
ou



Il se forme ainsi du fluorure de sodium, avec mise en liberté d'acide silicique. Comme cet acide n'agit pas sur le tournesol, la coloration bleue se produit dès que les 6 Na F se sont formés.

Cette propriété de l'acide hydrofluosilicique peut servir de base en chimie analytique à une méthode de dosage des métaux alcalins, car ces métaux forment des fluosilicates peu solubles, qui se décomposent de la même manière.

Carborundum. — Parmi les autres composés du silicium il faut encore citer, à cause de son importance industrielle, le siliciure de carbone. Il se présente en masses de couleur noire ou verdâtre, que l'on obtient en faisant agir du charbon sur de l'anhydride silicique à la température très élevée du four électrique :



Ce composé se distingue par sa très grande dureté ; aussi l'emploie-t-on dans l'industrie comme matière à aiguiser. Au point de vue chimique, il est très résistant ; il n'est guère combustible, car l'anhydride silicique qu'il forme en s'oxydant recouvre sa surface d'un revêtement impénétrable à l'oxygène. La soude en fusion, en présence de l'air, décompose lentement le carbure de silicium ; il se forme du carbonate et du silicate de soude.

Dans l'industrie on désigne le carbure de silicium sous le nom de *carborundum*. On prépare d'une manière analogue d'autres mélanges plus riches en carbone qui servent à fabriquer des creusets et des pierres réfractaires.



CHAPITRE XVIII.

BORE.

Généralités. — Il est assez bizarre de placer le bore parmi les éléments non métalliques, car les éléments qui lui sont le plus apparentés sont des métaux, d'une façon plus précise des métaux terreux. Néanmoins, étant données les propriétés du bore libre et celles de ses composés, il ne serait pas commode de le ranger avec les métaux. Parmi les métalloïdes, c'est plutôt au silicium qu'il se rattache, bien qu'il s'en écarte d'ailleurs par la composition de ses combinaisons caractéristiques.

Le bore est une matière solide, qui peut se présenter sous plusieurs états distincts : un état amorphe et au moins un état cristallin. Pour obtenir du bore amorphe, on fait passer des vapeurs du composé qu'il forme avec le chlore sur du sodium chauffé ; ou bien on chauffe au rouge son oxyde avec du magnésium, procédé tout à fait analogue à la préparation du silicium. Séparé de ses impuretés, le bore se présente à l'état de poudre noire, de densité égale à 2,5, et qui se comporte à beaucoup d'égards comme le charbon. Cependant cette poudre s'oxyde plus facilement que le charbon ; en particulier, l'oxydation a lieu dès la température ordinaire sous l'action d'oxydants énergiques en solution.

En faisant fondre avec de l'aluminium de l'anhydride borique (*voir plus loin*), on obtient des cristaux de bore auxquels on a donné le nom de *bore adamantin* à cause de leur dureté. Cette espèce de bore n'est pas pure, elle contient entre autres choses de l'aluminium qui provient du procédé de préparation. Comme ce métal est l'élément le plus apparenté au bore, il n'y a pas lieu de considérer le produit en question comme un composé chimique, mais comme un mélange en parties égales, peut-être une « solution solide », contenant une forme adamantine de l'aluminium, isomorphe du bore et inconnue à l'état isolé.

Le bore carburé est un produit de constitution analogue; il se forme à très haute température quand on a mis en présence du bore et du carbone, et il a également la dureté du diamant. Lui aussi doit vraisemblablement être considéré plutôt comme une solution solide que comme une combinaison chimique.

La relation entre les deux formes de bore consiste vraisemblablement en ce que le bore amorphe est instable par rapport au bore cristallisé, comme le phosphore blanc par rapport au phosphore rouge. Mais, dans le cas du bore, la vitesse de transformation aux températures inférieures à celle du rouge paraît avoir une valeur si petite qu'elle est imperceptible.

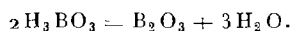
Le poids de combinaison du bore est $B = 11$.

Acide borique. — Les plus importants parmi les composés du bore sont l'anhydride borique B_2O_3 et les acides boriques qui dérivent de cet anhydride par fixation des éléments de l'eau. Le composé limite qu'on appelle *acide orthoborique* par analogie avec l'acide orthophosphorique, répond à la formule $B(OH)_3$. On le connaît à l'état libre; au contraire, l'existence de ses sels n'est pas établie d'une façon certaine. Tous les borates connus dérivent des acides boriques « condensés ».

L'acide borique existe dans la nature; il est connu sous le nom de *sassoline*, et formé de petites écailles, ordinairement d'une coloration un peu jaunâtre, molles et lisses au toucher, et solubles dans l'eau. L'eau chaude en dissout de grandes quantités, l'eau froide en dissout relativement peu. Aussi peut-on facilement purifier l'acide borique brut par « recristallisation ». La purification est encore plus complète si l'on transforme l'acide borique en son sel de sodium, le borax, et qu'après avoir fait cristalliser pur le borax on le décompose en solution concentrée par un acide, par exemple par l'acide chlorhydrique; l'acide borique cristallise alors en petites écailles blanches.

L'acide borique est un acide très faible; ses sels dissous dans l'eau subissent la dissociation hydrolytique. Sa solution aqueuse présente à peine la réaction acide; elle ne conduit guère mieux l'électricité que l'eau pure. De plus, il est impossible de titrer l'acide borique au moyen de la soude: la réaction basique s'établit petit à petit, sans qu'on puisse assigner un rapport déterminé entre l'acide et la base.

L'acide borique chauffé perd de l'eau et se transforme en anhydride borique:



L'anhydride ainsi formé fond en donnant une masse vitreuse et visqueuse qu'on peut étirer en longs filaments. L'anhydride borique fondu dissout différents oxydes métalliques; aussi peut-on l'employer pour souder; d'ailleurs les sels alcalins de l'acide borique, étant plus fusibles, sont plus commodes pour cet usage.

L'acide borique a une action antiseptique assez énergique; il est employé à ce titre en médecine et dans la préparation des salaisons.

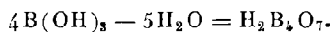
L'acide borique présente une propriété singulière: il se volatilise assez facilement en même temps que la vapeur d'eau, tandis que son anhydride résiste à un haut degré à l'action de la chaleur. Ces propriétés sont contraires à la règle, comme le montre la comparaison avec les autres anhydrides, par exemple avec celui de l'acide sulfurique; dans la grande majorité des cas les anhydrides sont beaucoup plus volatils que les hydrates correspondants.

La volatilité de l'acide borique en présence de vapeur d'eau fournit le principe de sa préparation. Dans les régions volcaniques de la Toscane, il se dégage de la surface du sol des vapeurs qui contiennent de l'acide borique. En condensant d'abord ces vapeurs par barbotage dans l'eau, puis en vaporisant cette eau à température assez basse, on obtient de l'acide borique cristallisé. L'acide borique est d'autant moins volatil que ses solutions sont plus concentrées; de plus, sa volatilisation diminue vraisemblablement à mesure que la température s'abaisse. C'est pour cette raison que l'acide borique ne se volatilise pas de nouveau en totalité lorsqu'on évapore sa solution.

L'acide borique est encore bien plus volatil en présence de vapeur d'alcool. Ici la volatilisation a lieu par suite de la formation d'un certain composé, qui est un éther-sel (p. 488). Si l'on enflamme l'alcool, la flamme prend une couleur verte par suite de la présence de l'éther borique volatil. Ce phénomène peut servir à caractériser l'acide borique; quand on a de l'acide borique à l'état de sel, il suffit de pulvériser ce sel et de le mélanger d'acide sulfurique, puis d'asperger d'alcool ce mélange, pour déterminer la réaction.

Dans le cas de l'acide borique comme dans ceux de l'acide phosphorique et de l'acide silicique, il existe à côté de l'acide ortho plusieurs acides « condensés »: ils dérivent de l'acide orthoborique $B(OH)_3$ par perte des éléments de l'eau. Le seul acide qu'on obtienne directement à partir de l'acide orthoborique par soustraction d'eau est l'acide métaborique HBO_2 , qui est monobasique. On obtient un bien plus grand nombre d'acides dérivés en prenant à la fois plusieurs poids de combinaison d'acide orthoborique et en leur retranchant les éléments de l'eau. Parmi les nombreuses formes qu'on

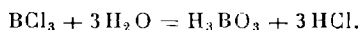
peut obtenir, nous citerons l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$. Cet acide est dibasique; la formation peut en être représentée par l'équation



Cet acide correspond au plus connu des borates solubles, le *borax* $Na_2B_4O_7$.

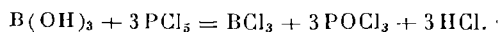
Comme les acides siliciques, les acides boriques forment avec les métaux alcalins des sels solubles. Les borates de tous les autres métaux sont très peu solubles. Sous l'action de la chaleur, les borates fondent en masses vitreuses; dans cet état ils dissolvent les oxydes des métaux lourds qui, dans ces conditions, prennent souvent des couleurs caractéristiques. Ces phénomènes servent à caractériser les métaux en question. Les borates servent encore à la fabrication du verre et de l'émail; on les ajoute à ces matières pour leur communiquer des qualités déterminées (fusibilité, dilatation calorifique, pouvoir réfringent).

Autres composés du bore. — En chauffant dans un courant de chlore du bore amorphe, ou même un mélange d'anhydride borique et de charbon, on obtient, comme dans le cas du silicium, un composé chloré très volatil, qui, dans un récipient fortement refroidi, se condense en un liquide. Ce liquide est incolore à l'état pur; il bout à 17° ; il fume fortement à l'air humide, car sous l'action de l'eau il se décompose en donnant de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique



D'après la densité de vapeur de ce composé, son poids molairé est 117; il contient donc trois poids de combinaison de chlore. Ce fait est la principale raison qui empêche de fixer le poids de combinaison du bore, de manière à donner à ses composés des formules analogues à celles des composés du silicium. Les autres combinaisons du bore avec les halogènes, dont nous parlerons dans un instant, fournissent des arguments du même genre.

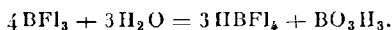
Le trichlorure de bore peut être envisagé comme le chlorure de l'acide orthoborique, dont il dériverait par substitution de chlore aux trois groupes hydroxyles. Il est, par conséquent, présumable que ce composé peut être obtenu par le procédé général de préparation des chlorures acides, c'est-à-dire ici par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide orthoborique. Il en est bien ainsi en effet, et l'on peut réaliser la réaction



Avec le brome, le bore forme un tribromure tout à fait analogue au trichlorure.

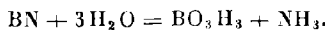
Le trifluorure de bore est un gaz incolore, fumant très fortement à l'air, et tout à fait analogue au fluorure de silicium; on l'obtient en chauffant de l'anhydride borique avec du spath fluor et de l'acide sulfurique concentré. Il se dissout dans l'eau en dégageant une quantité de chaleur considérable; il y a dépôt d'acide borique, et il reste en solution de l'acide fluoborique HBF_4 . La composition de cet acide diffère de celle de l'acide hydrofluosilicique, mais ses propriétés sont tout à fait analogues; en particulier, il forme également des sels peu solubles avec les métaux alcalins.

La formation de l'acide fluoborique a lieu suivant l'équation



On obtient encore cet acide en mélangeant de l'acide borique ou de l'anhydride borique avec de l'acide fluorhydrique étendu; il se dissout rapidement et avec un dégagement de chaleur considérable.

Parmi les autres composés du bore, nous citerons encore l'azoture de bore. Il se produit par combinaison directe de l'azote et du bore, et il s'en forme généralement une certaine quantité au cours de la préparation du bore, si l'on n'a pas soin d'éviter la présence de l'air. On peut aussi le préparer en portant au rouge un mélange d'anhydride borique et de charbon dans un courant d'azote. A l'état pur, c'est une poudre blanche qui devient phosphorescente dans une flamme; modérément chauffé, il se décompose sous l'action de la vapeur d'eau en donnant de l'acide borique et de l'ammoniaque



CHAPITRE XIX.

ARGON, HÉLIUM ET ÉLÉMENTS ANALOGUES.

Argon. — Nous avons déjà signalé (p. 375) que l'azote retiré de l'air diffère de l'azote « artificiel », c'est-à-dire préparé par décomposition de combinaisons chimiques, en ce que sa densité est un peu plus grande. L'explication de ce phénomène au premier abord mystérieux a été trouvée en 1894 par Rayleigh et Ramsay; c'est que l'azote de l'air est mélangé d'un autre gaz, qui possède comme l'azote, et même à un degré beaucoup plus marqué, la propriété d'entrer difficilement en combinaison chimique.

On peut obtenir à l'état pur cet élément, que l'on a appelé *argon*, en faisant passer l'azote de l'air atmosphérique à l'état de composés non gazeux. Dans ce but, on utilise par exemple la propriété de l'azote, signalée page 387, de se combiner avec l'oxygène sous l'influence de décharges électriques. Il se forme ainsi du peroxyde d'azote, qu'on recueille dans une solution de soude, et, en ajoutant de l'oxygène en quantité suffisante, on peut prolonger la réaction jusqu'à ce que tout l'azote soit consommé. Il est alors facile de retirer l'oxygène en excès par l'action du cuivre porté au rouge ou par celle du phosphore (p. 375). On arrive au même résultat par l'emploi de certains métaux, comme le magnésium ou le lithium, qui absorbent bien l'azote à la température du rouge. On a trouvé qu'il est pratique d'employer un mélange de chaux et de magnésium avec un peu de sodium.

Le gaz obtenu comme résidu est incolore, inodore, insipide; le poids molaire correspondant à sa densité est 40. Il est donc notablement plus dense que l'azote et que l'oxygène. Il constitue les $\frac{9}{1000}$ de l'air au point de vue du volume, et les $\frac{12}{1000}$ au point de vue du poids. Ses rapports de volume et de poids aux autres parties constitutives de l'air ne subissent pas de variations appréciables.

Comme l'argon ne forme aucune espèce de composé avec les autres éléments, il est impossible de lui assigner un poids de combinaison au sens propre de ce terme. Mais, en vertu de la loi de Gay-Lussac (p. 166), on peut admettre que, s'il formait des composés quelconques, ce serait en réagissant suivant des rapports de volume simples avec les autres gaz; son poids de combinaison doit donc être égal à son poids molaire 40 ou à une fraction de ce poids; quelle est au juste cette fraction, c'est ce que l'on ne peut indiquer *a priori*,

On est en état de faire un choix grâce à une relation générale qui a été établie expérimentalement entre la composition des gaz et leur *capacité calorifique*. On appelle *capacité calorifique d'un corps* le nombre qui exprime le rapport entre une quantité de chaleur fournie à ce corps et l'élévation de température qui en résulte. Ce nombre est évidemment d'autant plus grand que la quantité de matière qu'on soumet à l'expérience est plus grande. Rapportée à 1^{mol} (p. 186) de la matière considérée, la capacité calorifique est ce qu'on appelle la *chaleur moléculaire* de cette matière.

En mesurant les quantités de chaleur en joules (p. 141), et les variations de température, comme d'ordinaire, en degrés centigrades, on a trouvé pour les chaleurs moléculaires d'un certain nombre de gaz les valeurs suivantes :

Oxygène O ₂	21	Anhydride carbonique CO ₂ ..	32
Azote N ₂	20	Protoxyde d'azote N ₂ O.....	33
Hydrogène H ₂	20	Vapeur d'eau H ₂ O.....	28
Bioxyde d'azote NO.....	21	Chlorure de phosphore PCl ₃ .	68
Oxyde de carbone CO.....	20	Chloroforme CHCl ₃	69
Gaz chlorhydrique HCl.....	20		

D'après ce Tableau les valeurs les plus faibles de la chaleur moléculaire sont voisines de 20; elles correspondent aux gaz dont le poids molaire contient deux poids de combinaison, que les éléments unis soient d'ailleurs identiques ou différents.

Or, en déterminant la chaleur moléculaire de l'argon, on trouve le nombre 12, quantité beaucoup plus petite que les chaleurs moléculaires de tous les gaz ci-dessus indiqués. On est par suite amené à supposer que l'argon a une composition encore plus simple que celle de ces gaz; en d'autres termes, que son poids molaire et son poids de combinaison sont identiques; la formule qui conviendrait au gaz argon serait ainsi non pas Ar₂, mais simplement le symbole Ar.

Cette hypothèse est confirmée par une analogie. L'étude chimique du mercure conduit pour ce métal à la même conclusion; la formule

qui convient à la vapeur de mercure est Hg et non Hg_2 , car on a établi que le poids molaire et le poids de combinaison de cette vapeur sont l'un et l'autre égaux à 200. De plus, en mesurant la chaleur moléculaire du mercure, on trouve le nombre 13.

Cet exemple fournit une raison suffisante d'admettre aussi dans le cas de l'argon l'égalité du poids molaire et du poids de combinaison, et d'assigner comme poids de combinaison à cet élément le nombre 40; d'où il résulte que la formule de l'argon gazeux est Ar .

A tout autre égard l'argon se comporte comme les autres gaz. Il se liquéfie à -186° sous la pression atmosphérique et se solidifie à -188° .

Si l'on soumet de l'argon dilué à l'action des décharges électriques, il donne un spectre de lignes très complexe. Suivant la pression et les conditions électriques on obtient trois spectres différents; la lumière est, suivant les cas, bleue, rouge ou blanche.

Hélium, Néon, Krypton et Xénon. — Le mot *hélium* servait depuis assez longtemps à désigner un élément inconnu, dont on admettait l'existence dans l'atmosphère du soleil parce que le spectre solaire présente dans la région jaune vert une ligne constante et très fortement marquée, que l'on ne pouvait rapporter à aucun élément terrestre connu. Un des auteurs de la découverte de l'argon, Ramsay, au cours de ses recherches sur les traces d'argon qui peuvent se trouver dans les minéraux, constata dans les gaz qui se dégagent de certains minéraux portés au rouge (la clévéite par exemple) la présence de la même ligne, et il établit qu'elle provenait d'un gaz analogue à l'argon. En raison de ces circonstances, ce gaz a reçu le nom d'*hélium*.

L'hélium se trouve dans quelques minéraux rares qui contiennent l'élément appelé *uranium*; on le prépare par l'action de la chaleur sur ces minéraux. Pour le débarrasser de l'azote auquel il peut être mélangé, on emploie le même procédé que dans le cas de l'argon. Quelquefois l'hélium se trouve mélangé à de l'argon; on l'en sépare par diffusion à travers une paroi poreuse en argile (p. 111).

L'hélium est un gaz très léger; son poids molaire est égal à 4 seulement; il n'est donc que deux fois plus lourd que l'hydrogène. Aussi sa température critique est-elle très basse. Au surplus il présente les mêmes propriétés que l'argon; en particulier sa chaleur moléculaire est très faible, elle est égale seulement à 12; il y a donc lieu de poser son poids de combinaison égal à son poids molaire. On a donc

$$\text{He} = 4.$$

L'hélium est ainsi, après l'hydrogène, l'élément dont le poids de combinaison est le plus petit, si l'on peut parler de poids de combinaison pour un élément auquel on ne connaît aucun composé.

On a encore découvert, dans les résidus de l'évaporation de l'air atmosphérique liquéfié, un certain nombre de gaz analogues, caractérisés par leurs densités et leurs spectres respectifs. La chaleur molaire a pour chacun de ces gaz sa valeur inférieure; en conséquence, on a admis que le poids molaire et le poids de combinaison de chacun d'eux sont égaux entre eux. Ces gaz ont reçu les noms de *néon* ($\text{Ne} = 20$), *krypton* ($\text{Kr} = 81,8$) et *xénon* ($\text{X} = 128$). Le krypton bout à $-151^{\circ},7$, le xénon bout à $-109^{\circ},1$; leurs points de fusion respectifs sont -109° et -140° . L'air n'en contient que des quantités extrêmement faibles : une partie de krypton pour 7 000 000 parties d'air, une partie de xénon pour 40 000 000 parties d'air en poids.

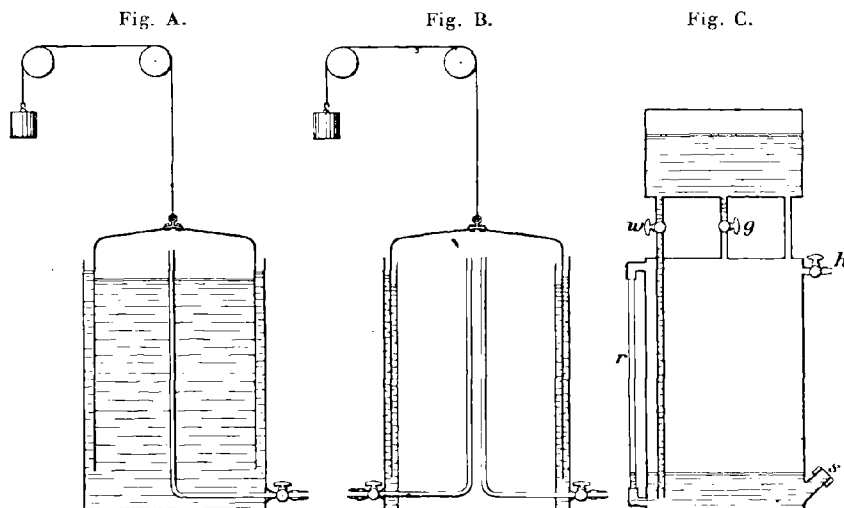


NOTE.

(VOIR CHAPITRE VI, PAGE 122.)

Dans les cas où il n'est pas pratique de se servir de cylindres métalliques pour conserver les gaz, on emploie d'autres appareils que l'on appelle *gazomètres*. Ce sont de grands récipients, généralement en métal, quelquefois en verre, qui permettent de recueillir les gaz, de les conserver et de les utiliser à volonté. Au lieu de faire varier la quantité de gaz contenue dans un volume donné en modifiant la *pression*, comme dans les cylindres métalliques, on fait varier le *volume* du récipient, soit en introduisant ou en expulsant de l'eau ou quelque autre liquide, soit en rendant mobiles l'une par rapport à l'autre les diverses parties du récipient : dans ce second cas encore il faut un liquide, pour assurer l'imperméabilité. La nécessité d'un liquide et les grandes dimensions que prennent les récipients dès qu'on veut avoir une quantité de gaz importante sont les deux désavantages des gazomètres en comparaison des cylindres à gaz comprimés.

La figure A représente le type le plus simple de gazomètre : il consiste en une « cloche », c'est-à-dire en un cylindre ouvert à sa base, et qui flotte dans



le liquide. Le tube à robinet sert à l'entrée ou à la sortie du gaz : grâce à quelque mécanisme simple, les mouvements de la cloche sont guidés de telle manière que quand le gaz arrive elle s'élève verticalement. Au moyen du

contre-poids, on peut diminuer à volonté la pression du gaz, qui d'ailleurs ne reste pas tout à fait constante quand la cloche s'élève ou s'abaisse.

Cet appareil demande de grandes quantités d'eau : aussi n'est-il commode que pour fonctionner en petit et à demeure. On réduit beaucoup la quantité d'eau nécessaire en plaçant dans le récipient un cylindre *intérieur* à la cloche : il ne reste alors de l'eau que dans un espace annulaire (*fig. B*). A son extrémité supérieure le cylindre intérieur peut être fermé ou ouvert ; dans ce dernier cas la capacité de l'appareil est doublée, mais il est impossible de chasser le gaz complètement. Ce dernier type est de beaucoup le plus répandu ; en particulier, les gazomètres gigantesques des fabriques de gaz d'éclairage sont construits d'après ce principe.

La figure C représente un type de gazomètre sans parties mobiles, qui sert beaucoup dans les laboratoires. Pour l'utiliser, on commence par le remplir d'eau, puis on introduit le gaz soit par le tube à robinet *h*, soit en rattachant le tuyau de dégagement du gaz au bout de tube *s* ; dans les deux cas, c'est par *s* que s'échappe l'eau chassée par le gaz. Lorsque le réservoir est plein de gaz, on ferme *s* en y vissant un couvercle, on ferme *h* et l'on verse de l'eau dans la partie supérieure de l'appareil. Si alors on ouvre le robinet ω , de l'eau passe dans le réservoir, et le gaz se trouve sous la pression d'une certaine colonne d'eau, sous laquelle il s'échappe lorsqu'on ouvre le robinet *h*. Quand on n'a plus besoin de gaz on ferme ω et *h*.

Le petit tube *g*, avec son robinet, sert à remplir les grands récipients : on les place dans le bassin supérieur, au-dessus de l'ouverture de *g*, leur orifice étant en bas : si l'on ouvre alors ω et *g*, de l'eau coule par ω et une quantité de gaz correspondante s'échappe par *g*.

Pour savoir à tout moment quelle quantité de gaz il y a dans l'appareil, on se sert du tube à niveau d'eau *r*, à moins que tout l'appareil ne soit en verre.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
PRÉFACE.....	V
CHAPITRE I. — Principes généraux.....	1
Phénomènes chimiques.....	1
L'expérience.....	3
Notions et lois naturelles.....	3
L'espace et le temps.....	5
Corps et matières.....	6
Les propriétés.....	7
Matières homogènes et mélanges.....	10
Degrés de rigueur de la loi des propriétés.....	10
Matières pures et solutions.....	12
Combien faut-il de propriétés pour caractériser une matière?.....	13
L'induction.....	13
Caractères distinctifs des matières.....	14
La couleur.....	15
Les modes de la matière.....	16
Résumé.....	18
CHAPITRE II. — Les lois de conservation.....	19
Variations de poids dans les phénomènes chimiques.....	19
Expériences.....	19
Conservation du poids.....	21
Quelques notions mécaniques. — Le travail.....	22
Loi de la conservation du travail.....	23
Énergie cinétique.....	25
Masse.....	26
Unités.....	27
Poids et masse.....	28
La balance.....	30
Densité et volume spécifique.....	33
Mesure de la densité et du volume spécifique.....	34
Densité des corps solides.....	36
Influence de la température et de la pression sur la densité.....	36
Autres formes de l'énergie.....	37
Résumé.....	39
CHAPITRE III. — Les phénomènes de combustion et l'oxygène.....	42
Combustion.....	42
L'augmentation de poids est-elle un fait général dans les combustions?...	43
Rôle de l'air dans la combustion.....	44

	Pages
L'oxygène.....	45
Propriétés de l'oxygène.....	46
Décomposition de l'oxyde de mercure.....	47
Combinaison.....	48
Proportions quantitatives.....	48
Déduction de la loi des proportions constantes.....	49
Résumé.....	51
CHAPITRE IV. — Les éléments chimiques.....	52
Éléments et combinaisons.....	52
Les éléments.....	53
Métalloïdes.....	55
A. L'HYDROGÈNE ET LES HALOGENES.....	55
B. GROUPE DE L'OXYGÈNE.....	56
C. GROUPE DE L'AZOTE.....	58
D. GROUPE DU CARBONE.....	60
Carbone.....	60
E. GROUPE DE L'ARGON.....	61
MÉTAUX LÉGERS.....	62
F. GROUPE DES MÉTAUX ALCALINS.....	62
Potassium.....	62
G. MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.....	63
H. MÉTAUX TERREUX.....	64
MÉTAUX LOURDS.....	65
I. GROUPE DU FER.....	65
K. GROUPE DU CUIVRE.....	67
L. AUTRES MÉTAUX.....	69
Historique.....	72
CHAPITRE V. — L'oxygène.....	74
Généralités.....	74
L'oxygène.....	74
Préparation par le chlorate de potassium.....	74
Comment on reconnaît l'oxygène.....	76
Explication de cette réaction.....	76
Combustion d'autres substances.....	76
Combustion du fer.....	77
Oxydes.....	77
Pourquoi il subsiste des matières combustibles.....	77
Combustion lente.....	78
Influence de la température sur la vitesse de combustion.....	79
Propriétés physiques de l'oxygène.....	79
Température normale et pression normale.....	80
Loi de Boyle.....	81
Loi de Gay-Lussac et Dalton.....	82
Échelle des températures.....	84
Zéro absolu.....	84

	Pages
Température absolue	85
Application simultanée des lois relatives aux gaz.....	86
Loi générale.....	86
Nombre des variables. — Degrés de liberté	88
Représentation géométrique des lois des gaz.....	88
» de la loi de dilatation.....	90
» de la loi de Boyle	92
Densité de l'oxygène	93
Oxygène liquide.....	93
Préparation industrielle de l'oxygène.....	94
Autres propriétés de l'oxygène.....	95
Ozone.....	95
Caractères distinctifs.....	96
Ozone pur.....	96
Rapport entre l'ozone et l'oxygène.....	96
Allotropie.....	97
Applications industrielles.....	97
 CHAPITRE VI. — Hydrogène.....	 98
Préparation de l'hydrogène par l'eau.....	98
Propriétés caractéristiques.....	98
Recherche de l'oxygène de l'eau.....	99
Autre mode de préparation de l'hydrogène.....	99
« Forces » chimiques.....	100
Préparation du gaz hydrogène par les acides.. ..	101
Dessiccation des gaz	103
Propriétés physiques de l'hydrogène.....	105
Poids molaire	105
Expériences	107
Propriétés de l'hydrogène sous haute pression	108
Hydrogène liquide.....	109
Diffusion	110
Loi des pressions partielles (loi de Dalton).....	110
Vitesse de diffusion.....	111
Loi de la diffusion (loi de Graham et Bunsen).....	113
Spectre de l'hydrogène.....	114
L'hydrogène en brûlant donne de l'eau	115
Combustion de l'hydrogène au moyen des composés de l'oxygène.....	116
Phénomènes inverses.....	117
Les « forces » chimiques.....	118
Action de masse.....	118
Équilibre chimique.....	119
Influence des matières solides sur l'équilibre chimique.....	120
Flamme de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène.....	121
Gaz tonnant.....	122
Autres remarques sur la combustion du gaz tonnant.....	123
Catalyse.....	124
 CHAPITRE VII. — Eau.....	 127
Généralités.....	127
Préparation de l'eau pure.....	127
Propriétés. — Couleur.....	130

	Pages
Densité	130
Loi de continuité.....	132
Représentation graphique.....	134
Le coefficient de dilatation.....	134
Degrés de liberté de l'eau liquide.....	136
La glace.....	137
Propriétés de la glace.....	138
Surfusion.....	139
Chaleur de fusion et chaleur de solidification.....	140
Unité de chaleur.....	140
Usages de la glace.....	141
Passage de l'eau à l'état gazeux.....	142
Ébullition.....	144
Densité et volume spécifique de la vapeur d'eau.....	145
La vapeur d'eau dans l'air.....	146
Chaleur de vaporisation de l'eau.....	149
Eau surchauffée et vapeur en « surtension ».....	151
Phases et degrés de liberté.....	153
Influence de la pression sur le point de fusion.....	154
États d'équilibre. — Loi de la réaction.....	156
Le point triple.....	156
Pression de vapeur de la glace.....	157
L'eau comme dissolvant.....	159
Rapport entre les variations de la pression de vapeur et celles du point de congélation.....	160
Propriétés chimiques de l'eau.....	161
Composition quantitative de l'eau.....	162
Rapport des volumes d'oxygène et d'hydrogène.....	163
Décomposition de l'eau.....	163
Loi des volumes des combinaisons gazeuses.....	165
Loi des poids de combinaison.....	166
Poids de combinaison de l'hydrogène.....	168
Poids de combinaison des éléments.....	169
Précision de la loi des poids de combinaison.....	172
Symboles et formules chimiques.....	173
Équations chimiques.....	174
L'hypothèse atomique.....	175
» » moléculaire.....	177
Action du sodium sur l'eau.....	179
Soude.....	180
Matières déliquescents.....	182
CHAPITRE VIII. — Peroxyde d'hydrogène.....	183
Peroxyde d'hydrogène.....	183
Le peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant.....	184
Poids molaire du peroxyde d'hydrogène.....	185
Préparation de l'eau oxygénée pure.....	187
État naturel.....	188
Action catalytique.....	188
Propriétés explosives du peroxyde d'hydrogène.....	190
Phénomènes calorifiques.....	190
Chaleur de formation de l'eau.....	192
Équations thermochimiques.....	194

	Pages
Phénomènes calorifiques dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène.....	195
CHAPITRE IX. — Chlore.....	197
Préparation par l'acide chlorhydrique et l'oxygène.....	197
Autre procédé de préparation du chlore.....	198
Propriétés du chlore.....	199
Solubilité dans l'eau.....	201
Décomposition de l'eau de chlore à la lumière.....	201
Hydrate de chlore. — Loi des phases.....	202
Propriétés chimiques du chlore.....	204
Combustions sans oxygène.....	205
Chlorures.....	205
Chlore et hydrogène.....	205
Formation indirecte d'acide chlorhydrique.....	206
Composition de l'acide chlorhydrique.....	208
Formation de l'acide chlorhydrique à partir des éléments.....	209
Préparation par électrolyse du gaz tonnant chloré.....	210
Actions photochimiques.....	211
Acide chlorhydrique.....	212
Propriétés du gaz chlorhydrique pur.....	213
Dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau.....	214
L'eau et le gaz chlorhydrique.....	215
Propriétés des acides.....	218
Acides et bases.....	219
Rapports de poids dans les réactions entre acides et bases.....	220
Titration des acides et des bases.....	221
Analyse quantitative.....	223
Les ions.....	223
Les sels sont les électrolytes.....	226
Anions et cations.....	228
Première loi de Faraday.....	228
Unités électriques.....	229
Deuxième loi de Faraday.....	230
Produits primaires et produits secondaires de l'électrolyse.....	232
Dissociation des électrolytes.....	233
Solutions électrolytiques.....	235
Thermochimie de l'acide chlorhydrique.....	237
Thermochimie des sels.....	237
CHAPITRE X. — Composés oxygénés du chlore.....	241
Composés oxygénés du chlore.....	241
Acide hypochloreux.....	242
Préparation des acides au moyen de leurs sels.....	243
Propriétés de l'acide hypochloreux.....	244
Décomposition des hypochlorites.....	245
Loi des degrés de réaction.....	246
L'énergie libre.....	247
Anhydride hypochloreux.....	248
Acide chlorique. — Formation des chlorates.....	250
Préparation de l'acide chlorique.....	251
Solubilité des sels.....	253
Influence de la température et de la pression sur la solubilité.....	254
Relation entre la solubilité et la chaleur de dissolution.....	255

	Pages
Cristallisation des matières solubles.....	256
Dissolution des mélanges de sels.....	257
Acide perchlorique.....	258
Propriétés de l'acide perchlorique.....	259
Autres composés oxygénés du chlore.....	261
Thermochimie des composés oxygénés du chlore.....	262
Poids de combinaison du chlore.....	264
CHAPITRE XI. — Brome. — Iode. — Fluor.	265
A. BROME	266
Généralités.....	266
Gaz bromhydrique.....	268
Dissolution du gaz bromhydrique.....	269
Acides oxygénés dérivant du brome.....	271
B. IODE	272
Généralités.....	272
Loi de répartition.....	273
Vapeur d'iode.....	274
Iodure d'amidon.....	275
Gaz iodhydrique.....	276
Le gaz iodhydrique et l'eau.....	278
Composés oxygénés de l'iode.....	280
Acide periodique.....	281
Chlorures d'iode.....	282
C. FLUOR	283
Généralités.....	283
Préparation.....	284
Propriétés du fluor.....	284
Acide fluorhydrique.....	285
Force des acides.....	286
Inégalités dans la dissociation électrique.....	287
Ions actuels et ions virtuels.....	290
Dissociation des sels.....	292
Hydrolyse.....	293
Considérations générales sur les halogènes.....	295
Thermochimie des halogènes.....	297
CHAPITRE XII. — Le soufre et ses composés	301
A. SOUFRE	301
Généralités.....	301
Variétés de soufre.....	301
Cristallisation consécutive à la fusion.....	301
Cristallisation par dissolution.....	302
Domaines de stabilité.....	302
Influence de la pression sur la température de transformation.....	303
Empiètements réciproques.....	303
Énantiotropie et monotropie.....	303
Autres formes du soufre.....	304
Soufre liquide.....	305
Soufre amorphe.....	305
Expériences.....	306

TABLE DES MATIÈRES.

539

	Pages
Vapeur de soufre.....	308
Purification du soufre.....	309
B. CRISTAUX.....	310
Généralités.....	310
Formes des cristaux.....	311
Symétrie des cristaux.....	312
Les sept systèmes cristallins.....	313
Formes dérivées.....	314
Autres propriétés des cristaux.....	315
Généralisation.....	316
C. HYDROGÈNE SULFURÉ.....	317
Composés du soufre.....	317
Hydrogène sulfuré.....	318
Acides dibasiques.....	318
Ions des acides dibasiques.....	319
Sels de l'acide sulfhydrique.....	320
Préparation de l'acide sulfhydrique.....	321
Propriétés.....	323
Solubilité des gaz.....	323
Rapports entre la loi de Henry et la loi de répartition.....	324
Force de l'acide sulfhydrique.....	325
Théorie de la préparation de l'hydrogène sulfuré par le sulfure de fer.....	326
Emploi de l'hydrogène sulfuré en chimie analytique.....	326
Propriétés réductrices de l'hydrogène sulfuré.....	327
Préparation de l'acide iodhydrique par l'hydrogène sulfuré.....	328
Décomposition de l'hydrogène sulfuré par la chaleur.....	328
Combustion de l'hydrogène sulfuré.....	328
Analyse de l'hydrogène sulfuré.....	329
Polysulfures.....	329
Persulfure d'hydrogène.....	330
Données thermochimiques.....	330
D. ANHYDRIDE ET ACIDE SULFUREUX.....	331
Composition.....	331
Propriétés physiques.....	331
Action de l'eau.....	332
Acide sulfureux.....	333
Dissociation de l'acide sulfureux.....	333
Action décolorante.....	333
Effets physiologiques.....	334
Préparation.....	334
Actions réductrices.....	335
Acide pyrosulfureux.....	335
Données thermochimiques.....	336
E. ANHYDRIDE ET ACIDE SULFURIQUES.....	336
Anhydride sulfurique.....	336
Préparation industrielle.....	337
Propriétés.....	338
Action de l'eau.....	338
Acide sulfurique.....	339
Procédé industriel.....	339
Action des oxydes d'azote.....	341

	Pages
Concentration de l'acide.....	341
Acide brut et acide pur.....	341
Acide sulfurique solide.....	342
Acide sulfurique étendu.....	343
Ions de l'acide sulfurique.....	344
Usages de l'acide sulfurique.....	344
Recherche analytique de l'acide sulfurique.....	346
Décomposition de l'acide sulfurique.....	347
Acide pyrosulfurique.....	347
Données <i>thermochimiques</i>	348
F. AUTRES ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE.....	349
Acide persulfurique.....	349
» hyposulfureux.....	351
» thiosulfurique.....	351
Acides thioniques.....	355
Acide dithionique.....	356
Ion trithionique.....	357
» tétrathionique.....	357
Acide pentathionique.....	358
G. COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU SOUFRE.....	359
Chlorures de soufre.....	359
» de sulfuryle.....	359
H. POIDS DE COMBINAISON DU SOUFRE.....	363
CHAPITRE XIII. — Sélénium et tellure.....	365
Généralités.....	365
Hydrogène sélénié H_2Se	366
Isomorphisme.....	367
Acide sélénieux.....	369
» sélénié.....	370
Composés du sélénium et du chlore.....	371
Tellure.....	371
CHAPITRE XIV. — Azote.....	374
Généralités.....	374
Préparation et propriétés.....	374
L'air.....	376
Composés oxygénés de l'azote.....	379
Propriétés chimiques de l'acide azotique.....	381
Sels de l'acide azotique.....	384
Pentoxyde d'azote.....	384
Données <i>thermochimiques</i>	385
Bioxyde d'azote.....	386
Peroxyde d'azote.....	388
Loi de l'action de masse.....	391
Influence de la température sur l'équilibre chimique.....	392
Acide azoteux.....	394
» hypoazoteux.....	395
Composés nitrés.....	397
Acide nitrosulfurique.....	398
Autres composés nitrés de l'acide sulfurique.....	400

TABLE DES MATIÈRES.

541

	Pages
Eau régale.....	401
Actions catalytiques des oxydes d'azote.....	402
Rôle des oxydes d'azote dans la préparation de l'acide sulfurique. — Catalyse par transmission.....	403
Comparaison des composés oxygénés de l'azote avec ceux des halogènes...	404
Ammoniaque.....	404
Composés amidés.....	411
Autres combinaisons de l'azote avec l'oxygène et l'hydrogène.....	414
Hydrazine.....	416
Acide azothydrique.....	417
L'azote en combinaison organique.....	417
CHAPITRE XV. — Phosphore	419
Généralités.....	419
Formes allotropiques du phosphore.....	420
Transformations réciproques des deux formes du phosphore.....	421
Oxydation du phosphore à l'air.....	423
Vapeur de phosphore.....	425
Usages du phosphore.....	427
Composés hydrogénés du phosphore.....	427
» halogénés du phosphore.....	429
Autres composés halogénés du phosphore.....	432
Composés oxygénés du phosphore.....	433
Anhydride phosphorique.....	433
Acides phosphoriques.....	435
Acide pyrophosphorique.....	438
» métaphosphorique.....	439
Chlorures de l'acide phosphorique.....	440
Acide phosphoreux.....	442
» hypophosphoreux.....	446
» hypophosphorique.....	446
Oxydes inférieurs du phosphore.....	447
Composés sulfurés du phosphore.....	447
Valence.....	449
Extension de la notion de valence.....	450
CHAPITRE XVI. — Carbone	455
Généralités.....	455
Absorption des matières dissoutes et des gaz par le carbone.....	458
Graphite.....	461
Diamant.....	462
Combinaisons avec l'oxygène.....	464
Phénomènes critiques.....	464
Anhydride carbonique liquide.....	468
Dissolution dans l'eau.....	469
Acide carbonique.....	470
Le « cycle » du carbone.....	471
Poids de combinaison du carbone.....	473
Réactions caractéristiques de l'acide carbonique.....	474
Dérivés de l'acide carbonique.....	474
Amides de l'acide carbonique.....	475
Oxyde de carbone.....	478
Gaz à l'eau.....	480

	Pages
Acide formique.....	481
» acétique.....	482
Composés hydrogénés du carbone.....	483
Dérivés du méthane.....	484
Radicaux.....	486
Alcool méthylique.....	487
Le radical méthyle et les séries homologues.....	488
Éther.....	490
Combinaisons non saturées.....	491
Gaz d'éclairage.....	494
Acide oxalique.....	498
Sulfure de carbone.....	499
Oxysulfure de carbone.....	501
Cyanogène.....	502
Rapport entre les composés du cyanogène et les dérivés ammoniacaux des composés du carbone.....	504
Acide cyanique.....	505
Sulfocyanogène.....	507
CHAPITRE XVII. -- Silicium.....	508
Généralités.....	508
Silice.....	509
Acide silicique.....	511
Réactions géologiques.....	513
Combinaisons du silicium avec les halogènes.....	515
Siliciure d'hydrogène.....	516
Fluorure de silicium.....	517
Carborundum.....	520
CHAPITRE XVIII. — Bore.....	521
Généralités.....	521
Acide borique.....	522
Autres composés du bore.....	524
CHAPITRE XIX. — Argon, Hélium et éléments analogues.....	526
Argon.....	526
Hélium, Néon, Krypton et Xénon.....	528
NOTE.....	530

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DE LA PREMIÈRE PARTIE