

SCIENTIA

Mai 1900.

PHYS.-MATHÉMATIQUE

n° 8.

TONOMÉTRIE

PAR

F.-M. RAOULT

Membre correspondant de l'Institut.
Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION : Symboles et définitions.	5
CHAPITRE PREMIER. — Méthodes d'observation.	
Description spéciale de la <i>méthode dynamique ou d'ébullition</i>	8
Causes d'erreur, moyens de les éviter.	9
Ebullioscope de Raoult	14
Description de la <i>méthode statique</i>	17
Tonomètres différentiels de Bremer, de Dieterici	19
Méthodes hygrométrique, volumétrique, gravimétrique	22
Degré d'approximation.	23
CHAPITRE II. — Étude des non-électrolytes.	
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec la température	25
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec l'abaissement du point de congélation	26
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec l'élévation du point d'ébullition	34
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec la concentration.	35
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec la nature des corps dissous et des dissolvants	42
La diminution de tension de vapeur dans ses rapports avec les densités de vapeur	47
Détermination tonométrique des densités des vapeurs saturées	52

CHAPITRE III. — Suite des non-électrolytes.

La loi de Raoult dans ses rapports avec l'élévation du point d'ébullition	53
Détermination tonométrique des chaleurs latentes de vaporisation	59
Détermination tonométrique des poids moléculaires des non-électrolytes.	62
Emploi de la méthode statique	64
Emploi de la méthode dynamique. Corrections	65
Emploi du mercure comme dissolvant (Ramsay).	73

CHAPITRE IV. — Etude des électrolytes.

Etude des dissolutions des <i>sels dans l'eau</i>	77
Influence de la concentration	77
— de l'ionisation	84
— de l'hydratation	91
— de la température	97

CHAPITRE V. — Suite des électrolytes.

Dissolutions des sels dans l'alcool	102
— des sels dans l'éther, l'acétone, etc.	110
Etat des sels dans leurs dissolutions étendues	112
— dans leurs dissolutions concentrées.	112
Résultats fournis par la tonométrie pour les poids moléculaires des sels.	113

BIBLIOGRAPHIE.	114
------------------------	-----

TONOMÉTRIE

INTRODUCTION

Nous nous proposons d'exposer ici les recherches expérimentales et théoriques qui ont été faites sur les tensions de vapeur des solutions. Ces recherches, auxquelles l'auteur de ce petit livre a pris une part importante, constituent une branche nouvelle de la science à laquelle on donne le nom de *Tonométrie* (τονος tension et μετρον mesure) et qui est étroitement liée à la *Cryoscopie*. Toutes deux, par des moyens différents, ont pour objet l'étude des dissolutions.

La *tonométrie* devrait s'occuper des tensions de vapeur des mélanges liquides de toutes les substances dont l'une au moins est volatile ; mais les limites de cet opuscule nous obligent à nous restreindre. Nous laisserons donc de côté l'étude des tensions de vapeur des mélanges de deux ou plusieurs substances volatiles, et nous ne parlerons, dans ce qui suit, que des tensions de vapeur des liquides volatils qui tiennent en dissolution des corps fixes ou sensiblement fixes.

Les dissolutions de ces corps se comportant très différemment suivant qu'elles conduisent bien ou mal l'électricité, nous partagerons cet exposé en deux parties.

Dans la première partie, nous traiterons des dissolutions des substances organiques, ou des *non-électrolytes*.

Dans la deuxième, nous parlerons des dissolutions des sels minéraux, ou des *électrolytes*.

L'espace nous faisant défaut pour exposer ici les théories de M. Van't Hoff, nous les donnerons dans un autre fascicule.

SYMBOLES ET DÉFINITIONS

1. — Les quantités dont nous aurons à nous occuper dans le cours de cet exposé sont les suivantes :

f , tension de vapeur d'un dissolvant volatil pur, en millimètres de mercure.

f' , tension de vapeur du même dissolvant lorsqu'il renferme une substance fixe en dissolution.

C, abaissement du point de congélation de la dissolution, en degrés centigrades.

P, poids de substance fixe dissous dans 100 grammes de dissolvant.

M, poids moléculaire chimique de la substance dissoute ($H = 1$).

M' , poids moléculaire chimique du dissolvant.

n , nombre de molécules de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant $\left(n = \frac{P}{M}\right)$.

n' , nombre de molécules de dissolvant $\left(n' = \frac{100}{M'}\right)$.

d , densité de vapeur *théorique* du dissolvant, par rapport à l'air.

d' , densité *réelle* de la vapeur saturée, par rapport à l'air.

L_1 , chaleur latente de fusion du dissolvant, en petites calories.

L_2 , chaleur latente de vaporisation du dissolvant, en petites calories.

T, température absolue, en degrés centigrades.

1,988, différence entre les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz parfaits, à pression constante et à volume constant.

425, équivalent mécanique de la chaleur.

Nous aurons en outre à faire un fréquent usage des expressions suivantes :

$\frac{f-f'}{f}$, diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution.

$\frac{f-f'}{fP} \times M$, diminution moléculaire de tension de vapeur.

Δ , élévation du point d'ébullition.

$\frac{\Delta}{P} \times M$, élévation moléculaire du point d'ébullition.

$\frac{df}{dT}$, rapport entre l'accroissement de la tension et l'accroissement de la température.

$\frac{df}{dT}$ est donné, avec une exactitude suffisante, par :

$$\frac{df}{dT} = \frac{f' - f}{T' - T},$$

où f' et f sont les tensions de vapeur qui, d'après les tables, correspondent à deux températures T' et T , aussi voisines que possible.

2. — Parmi ces expressions, la plus importante est le rapport $\frac{f'}{f}$. Les autres s'en déduisent facilement.

$\frac{f - f'}{f}$ n'est autre chose que $1 - \frac{f'}{f}$;
quant à Δ on le calcule au moyen de la relation

$$\frac{f - f'}{\Delta} = \frac{df}{dT}, \quad (a)$$

qui est vérifiée à la température d'ébullition, quand Δ ne dépasse pas 1°. Il en résulte

$$\Delta = \frac{f - f'}{f} \times \frac{f}{\frac{df}{dT}}. \quad (b)$$

3. — Les expressions de *dissolution étendue*, *dissolution concentrée* devant être souvent employées dans ce qui suit, il est nécessaire de les définir. Nous appellerons *étendues* les dissolutions qui renferment moins de une molécule par litre et *concentrées* celles qui en renferment davantage.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'OBSERVATION

4. — La détermination des tensions de vapeur des dissolutions peut se faire par les mêmes méthodes que celle des liquides purs, mais elle présente beaucoup plus de difficultés. Pour cette raison, les méthodes tonométriques employées, ou simplement proposées sont nombreuses. Malgré l'intérêt qu'elles présentent, il me sera impossible, faute d'espace, de les décrire toutes complètement. J'exposerai, avec détail, la méthode d'ébullition, qui est la plus pratique, la plus employée et peut-être la plus exacte. Quant aux autres, je me bornerai à les décrire sommairement.

MÉTHODE DYNAMIQUE OU D'ÉBULLITION

5. — On admet généralement qu'un liquide entre en ébullition à la température pour laquelle sa tension de vapeur est égale à la pression de l'atmosphère. Ce fait étant supposé exact, il est possible d'en tirer parti pour obtenir les tensions de vapeur du dissolvant et de la dissolution à la même température. Pour cela, on fait bouillir la dissolution dans des conditions telles que sa concentration ne change pas; on y plonge un thermomètre très sensible et on note sa température. En même temps on observe le baromètre. Alors, la tension de vapeur f' de la dissolution est mesurée par la hauteur barométrique. Quant à la tension de vapeur f du dissolvant pur, à la température d'ébullition de la dissolution, elle est donnée par une table dressée d'avance.

Cette méthode, si simple en apparence, est exposée à un

grand nombre de causes d'erreur dont les principales sont : la surchauffe du liquide, la variation de la pression de l'atmosphère et de celle du liquide qui surmonte le réservoir du thermomètre, le déplacement accidentel du zéro du thermomètre, l'incertitude sur la température de la colonne mercurielle émergente, l'inertie du thermomètre, etc., etc.

ERREUR DUE A LA SURCHAUFFE ; MOYENS DE L'ÉVITER

6. — A moins de précautions spéciales, un liquide en ébullition est toujours surchauffé, c'est-à-dire porté à une température supérieure à celle qui correspond à la pression qu'il supporte.

De plus, cette température varie à chaque instant, même lorsque rien ne change dans les dispositions de l'appareil. Elle varie plus fortement encore quand on fait varier la nature du vase, la position, l'intensité de la flamme. Pour que l'ébullition soit *régulière*, c'est-à-dire pour qu'elle ait lieu exactement à la température à laquelle la tension maxima de la vapeur est égale à la pression supportée par les bulles de vapeur, il faut, suivant les indications de M. Gernez, que le liquide soit en contact avec un gaz présentant une grande surface, sous un volume négligeable par rapport à celui de la vapeur. Cette condition peut être remplie de diverses manières.

7. — M. Legrand l'a remplie, dans ses anciennes expériences sur le point d'ébullition des dissolutions des sels dans l'eau (*Annales de Ch. et Phys.*, t. LIX, 1835) en introduisant des lamelles de zinc dans ces liquides. De mon côté, dans mes premières expériences sur les mêmes dissolutions (*Comp. rend.*, 22 juillet 1878) j'ai rendu l'ébullition régulière en plongeant, dans les liquides, deux lames de platine en communication avec les pôles d'une pile faible. Ce procédé n'étant point applicable aux dissolutions faites dans d'autres dissolvants que l'eau, j'ai régularisé l'ébullition en introduisant dans les liquides une spirale de palladium hydrogéné (*Associat. franc., Congrès d'Oran*, 1888, et *Journal de Physique*, janvier 1889).

8. — Les procédés de régularisation fondés, comme les précédents, sur la production d'une petite quantité de gaz au sein

des liquides portés à l'ébullition, sont d'ailleurs d'une pratique assez délicate. Si le volume de gaz produit n'est pas négligeable par rapport à celui de la vapeur, l'ébullition se produit à une température trop basse. Si, au contraire, le volume de gaz est insuffisant, la température d'ébullition est trop haute. J'ai donc essayé d'une autre méthode fondée sur un principe tout différent.

9. **Chauffage à la vapeur.** — Gay-Lussac et Faraday, en 1812, ont constaté que si, dans une dissolution aqueuse, on fait arriver un courant rapide de vapeur d'eau, cette dissolution s'échauffe peu à peu au-dessus de la température de la vapeur elle-même et se fixe enfin à la température d'ébullition du liquide. Il doit évidemment en être de même pour une dissolution faite dans un dissolvant quelconque. Au lieu donc de chauffer directement une dissolution, on pourra la porter à l'ébullition en y faisant arriver la vapeur du dissolvant. De cette façon, on évitera à coup sûr la surchauffe, qui est la cause d'erreur la plus à redouter.

10. — C'est ce qu'a fait dans ces derniers temps J. Sakurai (*Journal of the chem. soc.*, LXI, 1892). Malheureusement, la concentration de la dissolution change au cours de l'opération, et il est nécessaire de déterminer cette concentration par l'analyse, à la fin de chaque expérience, ce qui est pénible, souvent difficile et quelquefois impossible pour les substances organiques.

11. **Immobilisation des couches profondes.** — Pour éviter cette difficulté, la plupart des expérimentateurs ont préféré disposer les choses de manière que le degré de concentration ne changeât point. A cet effet, ils ont rendu difficile le mélange des couches inférieures, directement chauffées par la lampe, avec les couches supérieures qui baignent le thermomètre. De cette façon, l'ascension des parties surchauffées ne se fait plus que très peu et la partie supérieure du liquide est à peu près exclusivement chauffée par la vapeur produite dans la partie inférieure.

12. **Emploi d'un tube bouilleur.** — Ce principe a été appliqué, dès 1860, dans différents ébullioscopes destinés à déter-

miner le titre alcoolique des vins. Dans l'*ébullioscope Vidal-Malligand*, par exemple, l'éprouvette ébullioscopique est en cuivre et communique par sa partie inférieure avec les deux extrémités d'un tronçon d'hélice également en cuivre, de petit diamètre intérieur et disposé à peu près horizontalement. Ce tronçon d'hélice est seul directement chauffé par la flamme d'une petite lampe et le liquide qui l'emplit y est porté à l'ébullition bien avant celui qui se trouve dans l'éprouvette ébullioscopique. Celui-ci est donc chauffé par la vapeur incessamment produite dans le tronçon d'hélice, et la surchauffe y est rendue impossible, comme dans le cas précédent. Cet appareil présente plusieurs défauts qui m'ont fait renoncer à son emploi. Le cuivre dont il est formé se dissout assez sensiblement dans certaines dissolutions pour en changer le point d'ébullition ; il est d'un nettoyage difficile ; il ne peut que difficilement être protégé contre le refroidissement.

13. **Emploi d'une couche de verre pilé.** — Après bien des essais j'ai eu recours à un moyen plus simple fondé sur le même principe et autrefois employé par Gay-Lussac (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXXII, 1812). Il consiste à couvrir le fond du vase avec une matière pulvérulente telle que, « de la limaille de fer ou de cuivre, du charbon en poudre, du verre pilé... ». Les résultats ont été satisfaisants, surtout quand, à l'exemple de M. Beckmann (*Zeitsch. f. Phys. Chem.*, juin 1889), j'ai remplacé ces poudres par des perles de verre, en couche épaisse de deux ou trois centimètres.

ERREUR DUE AUX VARIATIONS DE LA PRESSION

14. — Une autre cause d'erreur est la variation de la pression supportée par les bulles de vapeur au sein du liquide.

Cette pression se compose de celle du liquide et de celle de l'atmosphère. Or, celle-ci change à chaque instant. Il est bien rare que dans l'espace d'une heure elle ne varie pas de plus de 2 à 3 dixièmes de millimètre ; ce qui occasionne une variation de 0°,007 à 0°,011 dans la température de l'ébullition. On parvient à éliminer cette cause d'erreur en repérant la température d'ébullition de la dissolution à celle du dissolvant pur, prise immédiatement avant et immédiatement après, avec le même instrument.

15. — Quant à la pression due au liquide qui surmonte les couches qui baignent le réservoir du thermomètre, elle est encore plus variable et plus difficile à éliminer. Il est étonnant que, jusqu'à présent, aucun expérimentateur ne s'en soit préoccupé. Dans une colonne cylindrique d'un liquide en ébullition, les différentes bulles de vapeur superposées ont des forces élastiques différentes et qui décroissent depuis le fond jusqu'à la surface. Par suite, les couches de liquide en contact avec ces bulles sont à des températures qui décroissent dans le même sens, et environ de $0^{\circ},002$ par millimètre de hauteur. Il en résulte que, s'il n'y avait pas d'agitation, la température indiquée par le thermomètre varierait suivant la profondeur à laquelle il serait immergé; mais que pourtant il serait possible de tenir compte de l'erreur commise.

Si, au contraire, l'agitation était très énergique, la température indiquée par le thermomètre serait la même à toute profondeur et cette température serait celle qui correspondrait à la profondeur moyenne. Dans ce cas encore la correction serait possible.

Mais, en pratique, et de quelque façon qu'on s'y prenne, ni l'une ni l'autre de ces conditions n'est jamais complètement réalisée; l'agitation n'est jamais ni nulle, ni complète. Il en résulte que les couches profondes sont plus chaudes que les couches supérieures d'une quantité variable et qui échappe à toute évaluation.

16. — D'après cela, il semble à peu près impossible de mesurer la température de l'ébullition sous une pression rigoureusement déterminée. Toutefois, on peut obtenir avec une assez grande exactitude la différence des températures d'ébullition d'une dissolution et du dissolvant pur, sous une même pression connue approximativement. Il suffit pour cela d'opérer constamment dans des conditions identiques. De là, la nécessité de régler et de rendre aussi constantes que possible, la hauteur du liquide, la position du thermomètre, la rapidité de l'ébullition, la température de l'enceinte, etc. L'influence de ces diverses circonstances sur la température de l'ébullition sera ainsi rendue presque la même et disparaîtra dans les différences.

Comme, malgré tous les soins, il se produit toujours des variations accidentelles, il sera nécessaire de faire un grand

nombre de lectures, à des intervalles de temps égaux, et d'en prendre la moyenne.

ERREURS DUES AU THERMOMÈTRE

17. — Il y a enfin à se prémunir contre les causes d'erreur inhérentes au thermomètre à mercure et qui sont, dans le cas qui nous occupe : l'inertie, l'immersion incomplète de la tige, la troncation de la tige, le déplacement du zéro.

Les thermomètres ébullioscopiques sont des thermomètres tronqués, divisés en centièmes de degré et comprenant seulement quatre ou cinq degrés centigrades.

Toutes les lectures doivent être faites à l'aide d'une lunette placée horizontalement.

Avant chaque lecture, on doit imprimer au thermomètre un certain nombre de petits chocs, pratiqués de bas en haut ; on évite ainsi l'erreur due à l'inertie et qui, sans cette précaution, s'élève facilement à un centième de degré.

La partie émergente de la tige sera maintenue à une température aussi constante que possible, et, pour cela, soustraite autant que possible au rayonnement de l'ébullioscope.

La tige du thermomètre, étant tronquée, est nécessairement à échelle arbitraire. On est donc obligé, pour avoir la température d'ébullition en degrés centigrades, de déterminer, par une expérience spéciale, le degré que le thermomètre employé marque dans la vapeur du dissolvant pur, bouillant sous la pression normale. Conséquemment, l'appareil ébullioscopique doit toujours être accompagné d'un appareil analogue à celui qui sert à déterminer le centième degré du thermomètre, celui-ci étant placé dans la vapeur. En répétant fréquemment cette opération, on évitera les erreurs provenant du déplacement du zéro. Cela ne dispense pas de déterminer, avant et après chaque expérience sur une dissolution, la température d'ébullition du dissolvant pur, en plaçant le thermomètre dans le liquide et on opérant exactement dans les mêmes conditions que pour mesurer la température d'ébullition de la dissolution. Alors, les causes d'erreur connues ou inconnues sont les mêmes dans les deux cas, et elles disparaissent en grande partie dans les différences ou même dans les rapports.

Toutes ces précautions étant prises, il faut, pour obtenir des

résultats satisfaisants conduire l'ébullition avec lenteur et protéger les parois de l'éprouvette ébullioscopique contre le refroidissement.

18. **Ebullioscope à deux moufles de M. Raoult.** — Voici la description d'un ébullioscope que j'ai fait construire d'après ces principes et qui donne d'excellents résultats. Cet appareil se compose essentiellement de deux éprouvettes en argent fin, l'une pour le dissolvant pur, l'autre pour la dissolution, et d'une petite étuve à vapeur destinée à les recevoir toutes les deux ensemble. Ces deux éprouvettes sont pareilles. Elles ont 170 millimètres de hauteur et 45 millimètres de diamètre. Dans l'une d'elles on met une hauteur de 2 centimètres de petites perles de verre et 120 centimètres cubes de dissolvant pur. Dans l'autre éprouvette, on place le même volume de perles de verre et le même volume de dissolution.

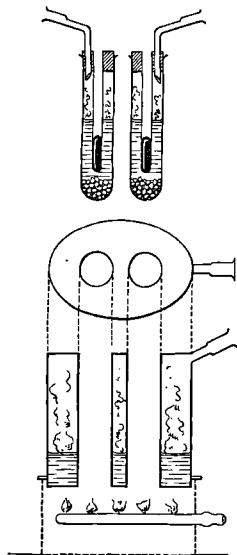


Fig. 1.

Chacune de ces éprouvettes est ensuite bouchée avec un bouchon muni de deux ouvertures. Ce bouchon est en argent, en caoutchouc ou en liège, suivant les cas. Dans l'ouverture centrale est fixé un tube de verre de 15 millimètres de diamètre, fermé à sa partie inférieure, renfermant un peu de mercure et descendant à environ deux centimètres du fond de l'éprouvette. C'est dans ce tube central qu'on introduira le thermomètre de précision destiné à mesurer la température de chaque liquide au moment de l'ébullition. Quant à l'ouverture latérale, elle reçoit un tube qu'on peut mettre en communication avec un réfrigérant à reflux.

La petite étuve à vapeur (fig. 1) qui doit recevoir les deux éprouvettes ébullioscopiques et les protéger contre le refroidissement, est un cylindre en cuivre à base elliptique, dont la hauteur est un peu moindre que celle de ces éprouvettes. Elle est traversée d'outre en outre par deux cavités cylindriques

voisines, juste assez larges pour que les éprouvettes puissent y passer sans frottement. Elle renferme un liquide de même nature que celui qui est employé comme dissolvant et qui est porté à l'ébullition au commencement de chaque série d'expériences. La vapeur qui s'en échappe est condensée dans un réfrigérant à reflux spécial et retourne indéfiniment à l'étuve.

Les éprouvettes ébullioscopiques étant installées dans cette étuve, on met chacune d'elles en communication avec un réfrigérant ascendant distinct et on chauffe immédiatement les deux fonds au moyen de deux flammes courtes, pareilles. Les liquides qu'elles renferment ne tardent pas à entrer en ébullition. En ce moment, on introduit le thermomètre dans le moufle de l'éprouvette qui renferme le dissolvant pur. Après environ une demi-heure, on note, à $0^{\circ},001$ près, la température marquée par ce thermomètre, avec les précautions indiquées plus haut, de minute en minute, pendant dix minutes et on prend la moyenne des nombres obtenus.

La température d'ébullition du dissolvant pur ayant été ainsi déterminée, on introduit le même thermomètre dans le moufle de l'éprouvette voisine, où se trouve la dissolution bouillante, et on note la température qu'il indique, en procédant de la même manière.

On répète une seconde fois ces observations en plaçant de nouveau le thermomètre alternativement dans l'une et dans l'autre éprouvette. Enfin, on prend la moyenne des résultats.

Quand on veut déterminer le point d'ébullition d'une autre dissolution faite dans le même dissolvant on vide complètement l'éprouvette ébullioscopique qui renfermait la dissolution précédente ; on la lave ainsi que le bouchon ; on sèche le tout ; on recharge l'éprouvette en y introduisant exactement le même volume de perles de verre et de dissolution que précédemment ; enfin, on la chauffe dans l'étuve à vapeur, comme il a été dit.

Quant à l'éprouvette qui renferme le dissolvant pur, elle n'a pas besoin d'être changée. Elle reste en place, toujours maintenue en ébullition, et le thermomètre y est conservé en attendant une autre expérience. Dans ces conditions, la température du thermomètre varie peu et le déplacement du zéro est rendu extrêmement faible.

19. — L'exemple suivant donnera une idée des observations

et des calculs à effectuer, et du degré d'approximation auquel il est possible d'atteindre.

On a expérimenté sur une dissolution de *chlorure de potassium* ayant la composition suivante :

Chlorure de potassium	3 gr. 2939
Eau	100 gr.

Les résultats ont été les suivants :

	Température d'ébullition.	Pression totale.
Eau pure	99°,5387	747 ^{mm} ,52
Dissolution de KCl. . .	99°,9284	746 ^{mm} ,99
Eau pure	99°,5052	746 ^{mm} ,62

Les températures d'ébullition de l'eau (colonne deuxième), ont été obtenues en cherchant dans les tables les températures correspondant aux pressions totales indiquées dans la troisième colonne.

Les pressions totales (colonne troisième) ont été obtenues en ajoutant 5 millimètres à la pression atmosphérique. Ces 5 millimètres équivalent à la colonne liquide qui surmonte le réservoir du thermomètre. Cette valeur a été calculée d'après la différence des températures indiquées par le thermomètre, suivant qu'il est placé dans l'eau ou dans la vapeur d'eau, sous la même pression atmosphérique.

De ces chiffres on déduit :

Pour la tension f' de la vapeur de la dissolution de KCl :

$$f' = 746^{\text{mm}},990 \text{ à } 99^{\circ},9284 ;$$

Pour la tension f de vapeur de l'eau pure, à cette même température 99°,9284, d'après les tables de Regnault :

$$f = 758^{\text{mm}},052 ;$$

Pour l'élévation Δ du point d'ébullition de la dissolution :

$$\Delta = 99^{\circ},9284 - \frac{99,5387 + 99,5052}{2}$$

ou

$$\Delta = 0^{\circ},4065.$$

J'évalue à 0°,002 ou 0°,003 le degré d'approximation auquel

il est possible de parvenir dans la mesure des températures d'ébullition, par la méthode dynamique ainsi pratiquée, et, par suite, à 0,1 millimètre de mercure environ l'approximation dans la mesure des tensions de vapeur.

MÉTHODE STATIQUE

20. — Dans cette méthode, les tensions de vapeur du dissolvant et de la dissolution sont données directement par la lecture des hauteurs de mercure soulevées dans des tubes barométriques. Elle peut être pratiquée avec l'appareil classique de Dalton; mais tous ceux qui s'en sont servi ont jugé indispensable de modifier cet instrument primitif. Wüllner (*Ann. Phys. und Chem.*, 1858), puis Tammann (*Ann. Phys. und Chem.*, 1885) y ont apporté des perfectionnements importants. L'appareil dont j'ai fait usage (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XX, 1890) présentait avec celui de Wüllner beaucoup d'analogie; la principale différence consistait en ce que j'y employais des tubes barométriques dans toute leur longueur.

21. Appareil de M. Raoult. — Réduit à son plus grand état de simplicité, mon instrument se compose de trois tubes A, B, C, contenant du mercure et communiquant ensemble par leur partie inférieure, au moyen d'un canal en fer horizontal D muni d'ajutages verticaux, sur lesquels ils sont fixés par des bouchons en caoutchouc. Ce canal D, ainsi que les bouchons en caoutchouc et la partie inférieure des tubes A, B, C sont noyés dans une petite cuve à mercure (fig. 2), ce qui rend la fermeture tout à fait hermétique. Les tubes B et C sont fermés dans le haut et servent de baromètres à vapeur; quant au tube A, il communique par sa partie supérieure avec une atmosphère naturelle ou artificielle, dont la pression est exactement connue; sa longueur est de 1 mètre et son diamètre de 0,02 mètre.

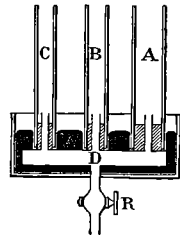


Fig. 2.

Les tubes B et C ont un diamètre de 0,01 mètre et une longueur de 0,80 mètre. Dans le tube B se trouve une hauteur d'environ 0,03 mètre d'un liquide volatil pur, qui surnage le mercure. Dans le tube C, se trouve une hauteur à peu près égale du même

liquide volatil tenant en dissolution un corps fixe. Le tout est dans une étuve, fermée en avant et en arrière par des glaces mobiles, et qu'on peut chauffer à une température constante par de la vapeur d'eau, d'alcool, d'acétone ou d'éther. La différence de hauteur du mercure dans les tubes B et C, relevée au cathétomètre et corrigée de la dépression due au liquide superposé et à la capillarité, mesure la différence $f-f'$ entre la

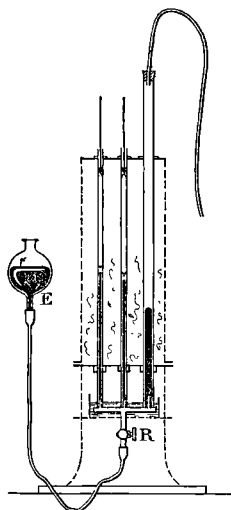


Fig. 3.



Fig. 4.

tension de vapeur f du liquide pur et la tension de vapeur f' de la dissolution. La différence des hauteurs du mercure dans les tubes A et B, mesurée de la même manière et également corrigée, donne l'excès de la pression de l'atmosphère sur la tension de vapeur du dissolvant pur ; on a ainsi tout ce qu'il faut pour calculer les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution à la même température.

Un ballon à pointe E contenant du mercure, qu'on peut descendre et monter à volonté, communique par un long tube de caoutchouc avec le tube de fer D et, par suite avec la partie inférieure des tubes A, B, C ; de sorte que l'on peut, à son gré, faire monter ou descendre le mercure dans ces trois tubes, par une manœuvre toute pareille à celle qui est usitée pour les

pompes à mercure. Un robinet R permet d'intercepter toute communication entre le système des tubes A, B, C et le réservoir E (fig. 3).

C'est toujours par la partie supérieure qu'on fait pénétrer, dans les tubes B et C, les liquides dont on veut mesurer les tensions de vapeur et ceux qui doivent simplement servir aux nettoyages ; et c'est par la même voie qu'on les en fait sortir. A cet effet chacun des tubes est terminé, à sa partie supérieure, par un petit entonnoir (fig. 4), qu'on peut ouvrir ou fermer au moyen d'une tige de verre. La manœuvre en est très facile.

22. **Difficultés résultant de l'action de certaines dissolutions sur le mercure.** — La méthode de Dalton, telle que je viens de l'exposer, exige que les liquides volatils, sur lesquels on opère, soient en contact immédiat avec le mercure. Or, il arrive assez souvent que ces liquides salissent le mercure, déforment le ménisque, et même font adhérer le métal au verre. Cela se produit surtout avec l'éther qui est resté quelque temps en contact avec l'air et qui s'est ainsi chargé d'une trace de peroxyde d'éthyle. Cela arrive aussi avec certains dérivés halogénés des hydrocarbures ou des acides, même quand ils ont été récemment purifiés.

On conçoit la possibilité d'éviter cet inconvénient en mettant les liquides en expérience, non plus sur le mercure des tubes barométriques, mais dans de petits ballons communiquant avec le haut de ces tubes. L'air en ayant été retiré, il suffirait de placer le système dans un bain de température connue, pour connaître les tensions de vapeur du dissolvant et de la dissolution à cette température.

23. **Tonomètre différentiel de Bremer à colonne d'huile.** — C'est sur ce principe qu'est établi le tonomètre différentiel de Bremer. Cet instrument n'a d'ailleurs été que très peu employé par son auteur et, jusqu'à présent, n'a servi que pour quelques dissolutions aqueuses. La différence entre la tension de vapeur de l'eau pure et celle d'une dissolution aqueuse y est mesurée par la dénivellation d'une colonne d'huile d'olive placée dans un tube en U (*Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, mars 1888). A cette fin, l'eau et la dissolution sont enfermées dans deux petits ballons qui communiquent avec les deux ouvertures de ce tube en U. Les ballons étant refroidis à zéro (pour que

la tension de vapeur y soit très faible), on fait le vide dans l'appareil ; après quoi on le place tout entier dans un bain que l'on peut échauffer à volonté à différentes températures, qu'on maintient fixes pendant un temps suffisant. On mesure au cathétomètre la différence de niveau de l'huile dans les deux branches du tube en U. La densité de cette huile pour chaque température, étant connue, on en déduit la différence de tension des deux liquides en millimètres de mercure.

24. **Tonomètre différentiel anéroïde de M. Dieterici.** — Tout en séparant les liquides en expérience de l'appareil manométrique, M. Dieterici a complètement modifié ce dernier (*Annalen der Phys. und Chem.*, 1894, 1897, 1899). Son appareil, de même que le précédent, ne peut être employé que pour les dissolutions aqueuses, mais il mérite une description spéciale à cause de son originalité et de sa nouveauté.

La partie essentielle et caractéristique de l'instrument est l'appareil manométrique. Celui-ci appartient au type des manomètres métalliques, et les variations de pressions y sont accusées et mesurées par la déformation d'une membrane élastique très mince, en verre ou en métal, et complètement imperméable. Il se compose d'une cloche tubulée en verre, dans l'intérieur de laquelle se trouve un entonnoir en verre, dont la douille est mastiquée dans la tubulure. Sur les bords de l'entonnoir, qui ont été soigneusement rodés, s'applique une triple boîte de baromètre anéroïde, telle qu'on l'emploie dans les barographes et qui y est soigneusement mastiquée. Sur les bords de la cloche on a luté une forte glace de verre plane. L'intérieur de la cloche se trouve ainsi partagé en deux compartiments séparés par la membrane élastique qui recouvre l'entonnoir. On s'est arrangé pour que ces compartiments fussent à peu près égaux.

Chacun de ces compartiments peut, à volonté, être mis en communication avec trois petits flacons contenant : l'un de l'eau pure ; le second une dissolution dont on connaît la tension de vapeur ; le troisième la dissolution dont on veut mesurer la tension de vapeur. *Le tout, cloche et flacons, est complètement entouré de glace fondante.* Les tubes de communication seuls sont à la température ambiante.

L'appareil ayant été débarrassé de l'air qu'il renfermait au début, on met l'un des compartiments en communication

avec le flacon qui renferme l'eau pure, tandis que l'autre compartiment est mis en rapport avec le flacon qui renferme la dissolution dont la tension de vapeur est connue. Au bout d'un certain temps, les deux compartiments sont remplis de vapeur d'eau à des tensions différentes, puisque l'une est celle de l'eau pure et l'autre celle de la dissolution. La membrane est donc inégalement pressée sur ses deux faces, et elle se déforme. La déformation de la membrane, grâce à un mécanisme amplificateur, produit le déplacement angulaire d'un petit miroir. Ce déplacement qu'il est facile de mesurer avec précision, est proportionnel à la différence des tensions et mesure cette différence.

Cette détermination faite, on supprime toute communication entre la cloche manométrique et la dissolution étalon ; on l'établit, au contraire, avec la dissolution dont la tension de vapeur est inconnue. C'est l'affaire d'un simple jeu de robinets. Après que l'équilibre est de nouveau établi, on fait une seconde mesure du déplacement angulaire du miroir. On déduit facilement de là la différence entre la tension de vapeur de l'eau pure et celle de la dissolution aqueuse étudiée, à la température de la glace fondante. M. Dieterici admet, d'ailleurs, qu'à cette température la tension maxima de la vapeur de l'eau pure est 4,62 millimètres de mercure.

25. — Les robinets employés par M. Dieterici sont constitués par des tubes de verre, ayant la forme d'un Y, dont la branche inférieure très allongée plonge dans une cuve profonde pleine de mercure. Quand on élève la cuve profonde, le mercure monte dans les deux branches supérieures et obstrue le passage ; si on l'abaisse, au contraire, le mercure quitte ces branches et le passage devient libre.

L'auteur a obtenu, à l'aide de cet appareil, des résultats intéressants, dont quelques-uns seront rapportés plus loin.

26. — Cette méthode, qui est extrêmement ingénieuse, ne semble pas exempte de causes d'erreurs importantes. Outre celles qui ont été signalées par M. Abegg (*Annalen d. Phys. und Chem.*, t. LXIV, 1898), j'indiquerai la suivante, due à l'hygrométrie du verre. Les surfaces de l'eau et de la dissolution en contact avec la vapeur d'eau sont extrêmement petites et n'exèdent pas quelques centimètres carrés. Par contre la surface

du verre en contact avec la vapeur d'eau est relativement très étendue et certainement égale à plusieurs centaines de fois celle des liquides. Dans ces conditions l'hygrométrie du verre exerce indubitablement une influence sur la tension de la vapeur d'eau. Le verre agit ici exactement comme pourrait le faire une dissolution parasite à température variable, qui serait en contact permanent avec la vapeur, dans chacun des deux compartiments séparés par la membrane élastique. Quelle que soit la tension de vapeur de cette dissolution parasite, elle doit jouer un rôle et troubler les résultats. Le verre doit agir de même.

Emploi de l'hygromètre. — M. Charpy (*Comptes rendus*, t. CXI, 1890) a essayé de mesurer les tensions de vapeur de l'eau pure ou contenant une substance pure fixe en dissolution, au moyen de l'hygromètre à condensation. Cette méthode que j'ai essayée moi-même, en utilisant l'hygromètre de M. Crova, est d'une application très délicate. En fait, M. Charpy n'a, à ma connaissance, publié aucun des résultats qu'il a pu obtenir de cette manière.

DÉTERMINATION DE LA TENSION DE VAPEUR PAR PESÉE

27. — A une température déterminée, la tension de vapeur des dissolutions faites dans un même dissolvant est proportionnelle au poids de l'unité de volume de la vapeur produite. On peut donc au lieu de mesurer les tensions de vapeur, déterminer le poids de vapeur développée dans un même espace, soit vide, soit plein d'air. Le rapport des poids sera donc égal au rapport des tensions.

M. Ostwald (*Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 1888), puis M. Tammann (*Ann. Phys. und Chem.* (2), 1888) ont essayé d'appliquer ce principe aux dissolutions des sels dans l'eau.

M. Tammann faisait passer, à température constante, un volume mesuré d'air sur les dissolutions ; il absorbait la vapeur d'eau dont l'air était chargé et la pesait ; il avait alors les données nécessaires pour calculer la tension de vapeur. Les résultats ne l'ont pas satisfait.

28. — Walker (*Zeitsch. f. Phys. Chem.* (2), 1888) a appliqué la même méthode avec plus de succès. Dans son appareil, trois tubes à boules de Liebig *a*, *b*, *c*, et un tube à ponce sulfurique

d, sont reliés entre eux en série. Les deux premiers *a* et *b* renferment une même dissolution aqueuse, le troisième *c* renferme de l'eau pure. On fait passer à travers l'appareil un courant très lent d'air sec. Celui-ci enlève aux deux premiers tubes *a* et *b* une certaine quantité de vapeur d'eau dépendant de la tension de vapeur des solutions qu'ils renferment ; il se sature complètement de vapeur d'eau en traversant le tube *c* ; enfin il abandonne dans le tube *d* la totalité de sa vapeur. Après 24 heures, on met fin à l'expérience.

La vapeur d'eau, absorbée par le tube à acide sulfurique *d* correspond à la tension de vapeur de l'eau pure ; la perte de poids de l'ensemble des deux tubes *a* et *b* correspond à la tension de vapeur de la solution. Le rapport entre la diminution de poids *x* du tube à eau *c* et l'augmentation de poids δ du tube à acide sulfurique *d*, est donc égal au rapport qui existe entre la diminution de tension de vapeur $f - f'$ produite par le corps dissous et la tension *f* de l'eau pure ; c'est-à-dire égal à la diminution relative de tension de vapeur. On a donc :

$$\frac{x}{\delta} = \frac{f - f'}{f}.$$

La concentration primitive de la dissolution s'altère au cours de l'opération ; mais il est facile d'établir la correction, puisque l'on connaît le poids du dissolvant enlevé à l'état de vapeur.

La même méthode a pu être appliquée par MM. Will et Bredig (*Berichte*, 22, 1899) aux solutions alcooliques.

Dans ces appareils, les raccords ne peuvent guère être faits qu'avec du caoutchouc, substance qui, malheureusement, absorbe énergiquement les vapeurs d'une foule de composés organiques, tels que l'éther, le sulfure de carbone, etc. Cette circonstance s'est opposée jusqu'ici à la généralisation de la méthode.

29. **Comparaison et valeur relative des méthodes.** — La méthode d'ébullition est incontestablement la plus commode de toutes. Relativement au degré de précision qu'elles comportent, il m'est difficile d'émettre une opinion, parce que je ne les ai pas pratiquées toutes. Je crois cependant pouvoir dire, d'après l'ensemble des résultats obtenus par les expérimentateurs les plus autorisés, que, quelle que soit la méthode employée, les

valeurs obtenues pour les diminutions relatives de tension $\frac{f-f'}{f}$ sont déjà peu certaines pour les dissolutions normales, c'est-à-dire pour celles qui renferment 1 molécule de substance dissoute par litre de dissolvant, et sans signification sérieuse pour celles qui renferment moins d'une demi-molécule par litre.

Dans les circonstances les plus favorables, c'est-à-dire au point d'ébullition, on a pour les dissolutions aqueuses des substances organiques à 1 p. 100 :

$$\frac{f-f'}{f} = 0,012.$$

On déduit de là que, dans ces conditions, $f-f'$ est voisin de 8 millimètres. Dans ce cas, une erreur absolue de 0,2 mm sur la mesure de cette quantité entraîne une erreur relative de $\frac{1}{40}$. Or, c'est à peu près la grandeur de celle qui semble avoir été ordinairement commise par Wüllner et Tammann, à en juger par le degré d'irrégularité et l'incorrection de ceux de leurs résultats qui correspondent à ce degré de dilution. Il résulte de là que, probablement, le degré d'approximation *pratiquement obtenu* par ces savants, dans la mesure de chaque tension est 0,1 mm. C'est également celui auquel je suis parvenu par la même méthode.

Des considérations analogues, appliquées aux résultats que M. Beckmann a obtenus par la méthode dynamique, montrent que l'erreur absolue commise dans la mesure de chaque point d'ébullition est d'environ 0°,005, ce qui entraîne une erreur de 0,15 mm environ, pour la force élastique correspondante. D'après cela, la méthode statique serait peut-être plus exacte que la méthode dynamique ou d'ébullition; mais pas assez précise, cependant, pour permettre une étude convenable des dissolutions étendues, c'est-à-dire renfermant moins de 0,1 molécule de la substance dissoute pour 100 grammes de dissolvant.

En résumé, la tonométrie ne convient guère que pour l'étude des dissolutions concentrées.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES NON-ÉLECTROLYTES

LA TEMPÉRATURE DANS SES RAPPORTS AVEC LES DIMINUTIONS DE TENSION

30. — Wüllner et Tammann ont étudié, sans beaucoup de succès d'ailleurs, l'influence de la température sur les tensions de vapeur des dissolutions des sels dans l'eau, mais ils ont à peu près complètement laissé de côté les substances organiques.

Pour combler cette lacune, j'ai d'abord cherché ce que devient le rapport $\frac{f'}{f}$ pour les dissolutions faites dans l'éther quand on fait varier la température et j'ai trouvé qu'il reste constant à $\frac{1}{200}$ près, de 0° à 21°. Plus tard, au moyen de l'appareil perfectionné pour la méthode statique, sommairement décrit plus haut, j'ai refait les mêmes recherches dans de meilleures conditions et sur d'autres liquides.

Je rapporte dans les tableaux, ci-après, quelques-uns des résultats obtenus.

31. — Dans ces tableaux, t est la température de la dissolution, f' la tension de vapeur de cette dissolution, f la tension de vapeur du dissolvant pur à la même température.

*Mélange de 16,482 gr. d'essence de térébenthine
et de 100 gr. d'éther.*

t	f	f'	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$
21°,8	472,3	430,7	8,8
18°,2	408,5	368,7	9
3°,6	224	204,7	8,6
1°,1	199	188,1	8,5

Mélange de 24,88 gr. de diphénylamine et de 100 gr. de benzine.

80°,7	760,2	685,1	9,87
40°,2	185,9	168	9,65

Mélange de 32,14 gr. d'azotate de chaux et de 100 gr. d'alcool.

t	f	f'	$\frac{f-f'}{f} \times 100$
79°,32	819,2 mm.	749,1 mm.	8,55
60°,20	305,6 —	279,5 —	8,50

Mélange de 13,351 gr. d'acide benzoïque et de 100 gr. d'acide acétique.

109°,1	593 mm.	531,3 mm.	10,41
80°,7	221 —	199,4 —	9,77

32. — On voit que la valeur de $\frac{f-f'}{f}$ n'est pas tout à fait constante, mais que les variations observées sont presque de l'ordre des erreurs expérimentales. Je me suis autrefois borné à en conclure que, pour chacune des dissolutions étudiées, la différence relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ est pratiquement indépendante de la température. Aujourd'hui j'ai des raisons de croire que ces mesures sont plus exactes que je ne pensais et qu'on doit en conclure que, positivement, la diminution relative de tension de vapeur des dissolutions augmente, généralement, un peu avec la température.

Nous allons présenter d'autres faits qui viennent à l'appui de cette manière de voir.

L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION, DANS SES RAPPORTS AVEC LA DIMINUTION DE TENSION DE VAPEUR

33. — Guldberg (C. R., t. 70, 1870), Kolacek (*Wiedem. ann.*, t. 15, 1882) et autres, ont donné des relations mathématiques entre la diminution relative de tension et l'abaissement du point de congélation des dissolutions aqueuses étendues. Elles se ramènent à :

$$\frac{Cf}{f-f'} = 105.$$

Cette relation est incomplète pour plusieurs raisons : d'abord, parce qu'elle ne s'applique qu'aux dissolutions aqueuses ; ensuite parce qu'elle ne tient aucun compte de la température.

J'ai trouvé, par le calcul, une relation beaucoup plus complète et plus générale, que je vais démontrer.

FORME PARTICULIÈRE DE LA FORMULE DE CLAUSIUS

34. — D'après le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, on a :

$$L_2 = \frac{T}{425} (u' - u) \frac{dp}{dT}; \quad (1)$$

équation dans laquelle u est le volume occupé par 1 gr. de liquide, u' le volume occupé par 1 gr. de vapeur, p la pression en kilogrammes par mètre carré, T la température absolue, L_2 la chaleur latente de vaporisation et 425 l'équivalent mécanique de la chaleur (voir, p. 6, la définition des autres symboles).

Si f est la hauteur de mercure capable d'exercer sur un mètre carré, une pression p , on a : $p = f \times 13,596$.

D'autre part,

$$u' = \frac{T}{273 \times 1,2932 \times d'} \times \frac{760}{f},$$

d' étant la densité par rapport à l'air de la vapeur saturée, à T .

Quant à u , il est fort petit à la température normale d'ébullition et on peut le négliger.

Si on néglige u , la relation précédente devient :

$$L_2 = \frac{T}{425} \times \frac{T}{273 \times 1,2932 \times d'} \times \frac{df}{dT} \times 13,596,$$

d'où l'on tire :

$$d = \frac{T^2 \times 13,596}{425 \times 273 \times 1,2932 \times L_2} \times \frac{df}{dT} \times \frac{760}{f}.$$

On sait que, d'après la loi d'Avogadro, on a $d = \frac{M'}{28,8}$ (M' étant le poids moléculaire du liquide volatil). Il en résulte, tout

calcul fait, que l'équation de Clausius-Clapeyron peut se mettre sous la forme suivante que nous aurons souvent l'occasion d'appliquer :

$$\frac{d'}{d} = \frac{T^2}{L_2 \times M' \times f} \times \frac{df}{dT} \times 1,988, \quad (2)$$

d étant la densité théorique de la vapeur.

35. Application de cette formule au cas présent. — Appliquons cette formule (2) au cas où l'EAU se vaporise à la température de $-C$ degrés centigrades; et soient :

$$\begin{array}{ccccc} f_1 & \text{la tension de vapeur de l'eau à } 0^\circ, & & & \\ f & \text{—} & \text{—} & & \text{à } -C. \end{array}$$

Si C est petit et inférieur à 1° , on peut écrire

$$\frac{df}{dT} = \frac{f_1 - f}{C}. \quad (3)$$

Substituant cette valeur à $\frac{df}{dT}$ dans (2), il vient

$$\frac{d'}{d} = 1,988 \frac{T^2}{L_2'' M'} \times \frac{f_1 - f}{f_1 C}$$

et il en résulte

$$L_2'' = 1,988 \frac{T^2}{\frac{d'}{d} M'} \times \frac{f_1 - f}{f_1 C}. \quad (4)$$

(L_2'' étant la chaleur de vaporisation de l'eau à $-C$).

Appliquons de même la formule (2) au cas où la GLACE se vaporise à la température de $-C$ degrés centigrades, et soient :

$$\begin{array}{ccccc} p_1 & \text{la tension de vapeur de la glace à } 0^\circ & & & \\ p & \text{—} & \text{—} & & \text{à } -C. \end{array}$$

Nous trouvons ainsi :

$$L_2' = 1,988 \frac{T^2}{\frac{d'}{d} M'} \times \frac{p_1 - p}{p_1 C}. \quad (5)$$

(L_2' étant la chaleur de vaporisation de la glace à $-C$).

Soustrayant membre à membre les égalités (4) et (5), il vient :

$$L_2' - L_2'' = 1,988 \frac{T^2}{d} \frac{M'C}{M'C} \left(\frac{p_1 - p}{p_1} - \frac{f_1 - f}{f_1} \right); \quad (6)$$

or,

$$L_2' - L_2'' = L_1; \quad (7)$$

de plus, à zéro, les tensions de vapeur de la glace et de l'eau sont égales ; on a donc :

$$p_1 = f_1. \quad (8)$$

Substituant ces valeurs (7) et (8) dans (6), il vient :

$$L_1 = 1,988 \frac{T^2}{d} \frac{M'C}{M'C} \times \frac{f - p}{f_1}. \quad (9)$$

Considérons maintenant une DISSOLUTION AQUEUSE dont l'abaissement du point de congélation est C et qui, à cette température de congélation, possède une tension de vapeur f' .

La tension de vapeur p de la glace qui se forme dans cette dissolution à $-C$ est nécessairement la même que celle de la dissolution ; c'est-à-dire que

$$p = f'. \quad (10)$$

Par suite, l'équation (9) devient :

$$L_1 = 1,988 \frac{T^2}{d} \frac{M'}{M'} \times \frac{f - f'}{f_1 C}; \quad (11)$$

d'où

$$\frac{d'}{d} = 1,988 \frac{T^2}{L_1 M'} \times \frac{f - f'}{f_1 C}. \quad (12)$$

Or, à mesure que l'on considère des dissolutions plus étendues, f tend vers f_1 . La formule (12) devient donc, pour les dissolutions très étendues :

$$\frac{d'}{d} = 1,988 \frac{T^2}{L_1 M'} \times \frac{f - f'}{f C}. \quad (13)$$

Telle est la relation qui doit être substituée à celle de Guldberg.

Le même raisonnement s'applique de point en point à tout autre dissolvant volatil et solidifiable à la fois. La formule (13) est donc tout à fait générale.

36. — Dans cette formule (13) les quantités C et $\frac{f-f'}{f}$ se rapportent à la même température. On va voir que la même formule convient encore, dans le cas où $\frac{f-f'}{f}$ et $\frac{d'}{d}$ sont tous deux pris à une même température T', différente du point de congélation (*pourvu que la constitution du corps dissous reste la même*).

D'après les expériences de Raoult et Recoura, la loi fondamentale des tensions de vapeur des dissolutions est exprimée par la formule suivante :

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{P \times M'}{100 \times M} \times \frac{d'}{d}, \quad (14)$$

dont les symboles ont été définis page 2.

D'après cela, si l'on désigne respectivement par

$$\left(\frac{f-f'}{f}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{f-f'}{f}\right)_{T'}$$

les différences relatives de tension d'une même dissolution aqueuse à la température de congélation T et à une autre température T' ;

Si l'on désigne pareillement par

$$\left(\frac{d'}{d}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{d'}{d}\right)_{T'}$$

les valeurs que prend le rapport $\frac{d'}{d}$ aux températures T et T', on a :

$$\frac{\left(\frac{f-f'}{f}\right)_{T'}}{\left(\frac{f-f'}{f}\right)_T} = \frac{\left(\frac{d'}{d}\right)_{T'}}{\left(\frac{d'}{d}\right)_T}$$

Remplaçons, dans (13), le rapport $\left(\frac{f-f'}{f}\right)_T$ par sa valeur tirée de l'égalité précédente, il vient :

$$\left(\frac{d'}{d}\right)_{T'} = 1,988 \times \frac{T^2}{L_1 \times M' \times C} \times \left(\frac{f-f'}{f}\right)_{T'}, \quad (15)$$

relation qui ne diffère de (13) qu'en ce que $\frac{d'}{d}$ et $\frac{f-f'}{f}$ se rapportent à une même température T' , qui est différente de la température de congélation T .

37. — On sait que, très généralement la densité d' de la vapeur saturée d'un liquide augmente quand la température s'élève ; il en est donc de même de $\frac{d'}{d}$ et, par suite, de $\frac{f-f'}{fC}$. *Ce rapport doit donc, en général, croître avec la température.*

Nous allons maintenant montrer que ces indications théoriques sont vérifiées par l'expérience d'une manière satisfaisante.

Expériences sur les dissolutions faites dans la benzine. — J'ai comparé les abaissements du point de congélation C , pris vers $+ 5^\circ$, aux diminutions relatives de tension $\frac{f-f'}{f}$ (prises vers 80°) pour les mêmes dissolutions faites dans la benzine.

Dans ce cas, l'on avait :

$$T = 273^\circ + 5^\circ; \quad L_1 = 29,1; \quad M = 78; \quad \frac{d'}{d} = 1,02.$$

Ces valeurs introduites dans la formule (13) ou (15) donnent :

$$\frac{C \times f}{f - f'} = 66,35;$$

or, l'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Corps dissous dans la benzine.	Poids de substance dans 100 gr. de benzine.	$\frac{Cf}{f-f'}$
Naphtaline.	10,21 gr.	64
Nitrobenzine.	11,82 —	62
Benzoate d'éthyle.	9,55 —	63
Acide benzoïque	4,62 —	64
	moyenne	63,25

Le rapport $\frac{Cf}{f-f'}$ est donc sensiblement constant et toujours voisin de 63, pour les dissolutions précédentes, qui sont de nature et de concentration très différentes. Seulement, le rapport 63,25, donné par l'expérience, est inférieur de 5 p. 100 au rapport 66,35 prévu par la théorie.

38. **Expériences sur les dissolutions faites dans l'eau.** — Les dissolutions aqueuses ont été, au point de vue qui nous occupe, étudiées d'une manière toute spéciale.

A la température de congélation, c'est-à-dire à zéro, on a :

$$T = 273; \quad L_1 = 79,25; \quad \frac{d'}{d} = 1; \quad M = 18.$$

Introduisant ces valeurs dans la formule (15) ou (13), il vient :

$$1 = 1,988 \times \frac{273^2}{79,25 \times 18} \times \frac{f-f'}{f \times C},$$

d'où l'on tire :

$$\frac{Cf}{f-f'} = 104. \quad (40)$$

Ce nombre ne diffère de ceux de Guldberg et de Kolacek, que parce que les coefficients numériques adoptés ne sont pas tout à fait les mêmes.

39. — Si, maintenant, l'on suppose que T et L_1 correspondent au point de congélation, tandis que $\frac{f-f'}{f}$ et $\frac{d'}{d}$ correspondent à 100 degrés, T, L_1 et M' conservent respectivement les mêmes valeurs que ci-dessus; tandis que $\frac{d'}{d}$ augmente et devient égal à 1,03.

Alors, la formule (15) donne :

$$\frac{Cf}{f-f'} = 100,8,$$

nombre qui, cette fois, s'écarte sensiblement de celui de Guldberg.

Cela suppose, bien entendu, que l'état du corps en dissolution dans l'eau est le même à zéro et à 100 degrés.

40. — Je présente dans le tableau suivant, les résultats obtenus pour les diminutions relatives de tension et pour les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses de sucre de canne, de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, qui ont été particulièrement bien étudiées à ce double point de vue. Les valeurs obtenues par M. Diétérici sont désignées par D, celles de Wüllner par W et les miennes par R.

CORPS DISSOUS	POIDS du corps dissous dans 100 gr. d'eau.	$\frac{f-f'}{f \times P} \times M$	$\frac{C}{P} M$	$\frac{Cf}{f-f'}$
	P gr			
Sucre	34,617	0,196 (D. à 0°)	20,79 (R)	106,1
Sucre	17,076	0,188 (D. à 0°)	19,59 (R)	104,2
Sucre	34,565	0,207 (W. à 100°)	20,79 (R)	100,4
NaCl	5,850	0,328 (D. à 0°)	34,23 (R)	104,0
NaCl	5,850	0,340 (W. à 100°)	34,23 (R)	100,7
KCl	7,460	0,328 (R. à 100°)	32,82 (R)	100,2
KCl	3,590	0,332 (R. à 100°)	33,24 (R)	100,2

Ce tableau montre que, pour les dissolutions étudiées, on a :

$$\frac{Cf}{f-f'} = 104, \text{ quand } \frac{f-f'}{f} \text{ est mesuré à zéro,}$$

et

$$\frac{Cf}{f-f'} = 100,6, \text{ quand } \frac{f-f'}{f} \text{ est mesuré à 100 degrés.}$$

Ces résultats sont entièrement conformes à la théorie que j'ai exposée plus haut.

41. — Cette théorie ne fait pas prévoir si le rapport $\frac{Cf}{f-f'}$ doit, ou non, varier avec la concentration. Les nombres du

tableau précédent répondent pour elle que ce rapport en est indépendant, du moins pour les corps qui y figurent et qui possèdent le double caractère d'être anhydres et très stables.

Nous verrons, dans la partie de ce fascicule spécialement consacrée aux sels, qu'il n'en est pas ainsi pour tous les sels en dissolution dans l'eau ; et nous en déduirons des conséquences relativement aux changements qu'une élévation de température apporte dans la constitution et surtout dans l'état d'hydratation de certains sels en dissolution.

L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION DANS SES RAPPORTS AVEC L'ÉLEVATION DU POINT D'ÉBULLITION

42. — L'équation thermodynamique bien connue de Clausius-Clapeyron, si on néglige le volume du liquide par rapport à celui de la vapeur, conduit, comme nous l'avons vu (p. 28), à la relation :

$$1,988 \frac{T^2}{L_2 \times M' \times f} \times \frac{df}{dT} = \frac{d'}{d}, \quad (2)$$

dans laquelle L_2 est la chaleur latente de vaporisation du dissolvant.

D'autre part, nous venons d'établir la relation :

$$1,988 \frac{f-f'}{f \times C} \times \frac{T^2}{L_1 \times M'} = \frac{d'}{d}. \quad (13)$$

Combinant ces deux équations, on trouve :

$$\frac{1}{L_2} \times \frac{df}{dT} = \frac{f-f'}{C} \times \frac{1}{L_1}, \quad (16)$$

or, si l'élévation Δ de la température d'ébullition de la dissolution n'excède pas trop un degré, on a :

$$\frac{df}{dT} = \frac{f-f'}{\Delta}. \quad (a)$$

Remplaçant, dans (16), $\frac{df}{dT}$ par cette valeur, il vient :

$$CL_1 = \Delta L_2, \quad (17)$$

résultat intéressant qui peut s'exprimer ainsi : *Pour les dissolutions étendues de même nature, et à la température de congélation, l'abaissement C du point de congélation et l'élévation Δ du point d'ébullition sont en raison inverse des chaleurs latentes L_1 et L_2 correspondant à ces deux changements d'état.*

Les produits $C \times L_1$ et $\Delta \times L_2$ expriment les quantités de chaleur nécessaires pour séparer de la dissolution 1 gramme de dissolvant, soit à l'état de glace, soit à l'état de vapeur. Ces deux produits étant égaux, on peut dire : *Pour séparer d'une dissolution donnée, prise à la température de congélation, une même fraction de dissolvant, soit par la congélation, soit par la vaporisation il faut dépenser la même quantité de chaleur et, par conséquent, la même quantité de travail mécanique.*

LA CONCENTRATION

DANS SES RAPPORTS AVEC LA DIMINUTION DE TENSION DE VAPEUR

43. Définition de la concentration. — Les premiers expérimentateurs qui se sont occupés de *Tonométrie* (Gay-Lussac, Legrand, Wüllner, Tammann,...) ont tous exprimé la concentration des dissolutions en *poids de substance dissoute dans un poids constant de dissolvant*. C'est ce que j'ai toujours fait moi-même et c'est ce que je ferai constamment dans cet opuscule, à moins d'indication contraire.

Dans le but de comparer les diminutions moléculaires de tension de vapeur aux conductibilités moléculaires, bon nombre d'auteurs ont exprimé la concentration par le *poids de substance contenue dans un volume constant de dissolution*. A ce point de vue particulier cela peut être utile pour les dissolutions salines ; mais pour les autres dissolutions, dont la plupart ne conduisent pas l'électricité, cela ne fait qu'apporter une complication fâcheuse. Les résultats exprimés dans ce système sont, en effet, moins simples que dans le mien. De plus, le calcul des concentrations ainsi exprimées exige, pour l'usage de la tonométrie la connaissance des densités des dissolutions à diverses températures, ce qui est une grande complication.

Enfin, quelques auteurs ont jugé à propos d'exprimer la concentration en *poids de substance contenue dans un poids constant de dissolution*. Ce système présente des inconvénients analogues au précédent, sans présenter le moindre avantage.

Pour ces raisons, nous nous en tiendrons à l'ancien usage et, dans tout ce qui suit, *la concentration d'une dissolution sera exprimée par le nombre P de grammes de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, à moins d'indication contraire.*

44. — Il sera, d'ailleurs, toujours facile d'en déduire les autres expressions de la concentration.

Le poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolution sera : $\frac{100 \times P}{100 + P}$.

Le poids de substance dissoute dans 100 centimètres cubes de dissolution sera : $\frac{100 \times P \times D}{100 + P}$. (D étant la densité de la dissolution).

Le nombre n de molécules de substance dissoutes dans 100 grammes de dissolution sera : $n = \frac{P}{M}$.

Le nombre $\frac{100 \times n}{n'}$ de molécules dissoutes dans 100 molécules de dissolvant sera : $\frac{100 \times n}{n'} = \frac{P \times M'}{M}$ (M et M' étant les poids moléculaires respectifs du dissolvant et du corps dissous).

Le nombre $\frac{100 \times n}{n' + n}$ de molécules de substance dissoutes dans 100 molécules de mélange sera :

$$\frac{100 \times n}{n' + n} = \frac{P \times M \times 100}{100 \times M + PM'}$$

45. — Beaucoup d'auteurs admettent que la diminution de la tension de vapeur d'une dissolution résulte d'une action physique ou mécanique de nature inconnue, exercée par le corps dissous sur le dissolvant. Dans cette supposition, si l'on dissout successivement, dans une même masse de dissolvant, des quantités égales d'une même substance sans action chimique sur le dissolvant, chaque quantité ajoutée agira sur le dissolvant comme si elle était seule. L'effet total sera donc égal à la somme des effets partiels. En d'autres termes, la diminution de tension de vapeur sera proportionnelle à la quantité de

substance dissoute dans un poids constant de dissolvant ; de sorte que l'on aura :

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{p}{p'} \times K, \quad (18)$$

p étant le poids de substance dissoute, p' le poids du dissolvant et K une quantité constante.

Si n et n' sont les nombres de molécules du corps dissous et du dissolvant, cette relation peut s'écrire :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{n} = K \times \frac{M}{M'}, \quad (18 \text{ bis})$$

quantité également constante pour toutes les dissolutions de même nature.

46. — Cette relation ne saurait s'appliquer aux concentrations très grandes. Elle suppose, en effet, que toutes les molécules successivement ajoutées dans le même dissolvant agissent sur lui de la même manière, et, par conséquent, que chacune d'elles comprend le même nombre de molécules dissolvantes dans sa sphère d'action. Il ne peut évidemment en être ainsi pour les grandes concentrations.

La relation précédente suppose que les molécules dissoutes sont sans aucune action chimique sur le dissolvant. S'il n'en était pas ainsi ; si chaque molécule dissoute venait à se combiner avec un certain nombre de molécules dissolvantes ; si ce nombre pouvait varier avec la concentration ; si, enfin, les molécules de la substance dissoute venaient soit à se condenser, soit à se dissocier, sous l'influence du dissolvant, la relation précédente ne pourrait plus être exacte. Toutes ces choses pouvant se produire, et se produisant vraisemblablement dans un certain nombre de cas, il est impossible de dire, *a priori*, quand la relation ci-dessus sera vérifiée, ou même, si elle le sera quelquefois. C'est à l'expérience et à l'expérience seule qu'il appartient de prononcer.

47. — La loi exprimée par la formule (18), page 37, a trouvé une vérification apparente dans les expériences de Wüllner sur les dissolutions des sels dans l'eau. Il en résulte, en effet, que : *la diminution relative de tension des dissolutions aqueuses est proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire proportionnelle au poids P de substance dissoute dans 100 grammes de dissol-*

vant. C'est-à-dire que l'on a, pour toutes les dissolutions aqueuses d'une même substance fixe :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} = K \text{ constante.} \quad (19)$$

ce qui n'est autre chose que la formule (18).

C'est en cela que consiste la LOI DE WÜLLNER, qui est l'analogue de la loi de Blagden relative aux abaissements du point de congélation.

48. — A l'exemple de Wüllner, les autres savants qui, avant moi, ont étudié l'influence du degré de concentration des dissolutions sur la tension de leurs vapeurs, ont tous fait porter leurs recherches sur les dissolutions des sels dans l'eau ; c'était un mauvais moyen pour arriver à la connaissance des lois générales qui gouvernent le phénomène. Comme je l'ai montré (*Ann. de phys. et chim.*, 6^e série, t. IV, 1885), les sels dissous dans l'eau présentent, en effet, une constitution spéciale, en vertu de laquelle ils modifient les propriétés physiques de ce liquide d'une manière particulièrement compliquée. Les substances organiques, au contraire, conduisent à des résultats remarquablement simples, et c'est par leur étude qu'il faut commencer.

49. — Pour pouvoir élucider complètement la question, j'ai donc surtout fait porter mes études sur des mélanges de liquides fixes et de liquides volatils de *nature organique*, capables de se dissoudre mutuellement en toutes proportions. Mes expériences ont été très nombreuses. Je me bornerai pour en donner une idée, à rapporter la série suivante :

Mélanges d'essence de térébenthine et d'éther.

(Température des expériences : 20° environ.)

P	$\frac{f-f'}{f} \times 100$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100$
11,346	6,0	0,529
25,277	11,9	0,471
56	21,9	0,391
101,16	32,4	0,320
169,17	43,8	0,259
278,27	55,9	0,199
536,4	70	0,130
1186,7	83,2	0,070
3280,9	91,8	0,028

On voit, par cet exemple, que le rapport $\frac{f-f'}{f^P}$ qui, d'après la loi de Wüllner, devrait rester constant, varie assez peu tant que les dissolutions sont étendues ; mais que, dès que les dissolutions ont atteint un certain degré de concentration, ce rapport diminue avec une rapidité de plus en plus grande et finit par se réduire à la vingt-cinquième partie de sa valeur initiale, ou moins encore.

Pour les dissolutions concentrées, les diminutions relatives de tension ne sont donc pas proportionnelles au poids de substance fixe contenue dans un poids constant de dissolvant volatil ; en d'autres termes, la loi de Wüllner ne leur est pas applicable.

5o. — La loi de Wüllner conduit d'ailleurs, comme on va le voir, à des conséquences absurdes quand les dissolutions deviennent extrêmement concentrées. Au lieu d'exprimer la concentration par le nombre de grammes P contenus dans 100 grammes de dissolvant, on peut, comme nous l'avons dit, l'exprimer par le nombre n de molécules contenues dans n' molécules de dissolvant. Alors la loi de Wüllner est exprimée par la relation :

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{n'} K, \quad (19 \text{ bis})$$

d'où l'on tire

$$f' = f \frac{n' - n K}{n'}.$$

Si, dans cette dernière équation, on fait $n' = n K$, on trouve

$$f' = 0.$$

Si l'on y fait $n K > n'$, il vient

$$f' < 0;$$

deux conséquences absurdes, ou, du moins, absolument et constamment contraires à la vérité. Si concentrées qu'elles soient, les dissolutions n'ont jamais une tension de vapeur nulle et, encore moins négative.

En résumé, la loi établie par Wüllner pour les sels en dissolution aqueuse n'est à peu près vérifiée pour les substances organiques que si celles-ci sont en dissolution étendue ; elle cesse complètement d'être applicable pour les dissolutions organiques de grande concentration.

51. — Pour les dissolutions concentrées des substances organiques, la loi de Wüllner doit être remplacée par la suivante : *Les diminutions relatives de tension, sont, entre des limites de concentration fort étendues, sensiblement proportionnelles au nombre de molécules de substance fixe contenues dans 100 molécules de mélange.* C'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k, \quad (20)$$

k étant constant pour tous les mélanges de même nature.

Les exemples suivants, pris parmi beaucoup d'autres que j'ai publiés dans mes anciens mémoires, montreront jusqu'à quel point cette formule est exacte.

Mélanges d'essence de térébenthine et d'éther
(vers 20° environ).

$\frac{n}{n+n'} \cdot 100$	$\frac{f-f'}{f} \cdot 100$	$\frac{n}{n+n'} \cdot k \cdot 100$ ($k = 0,95$).	$\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{n+n'}{n}$
5,811	6,0	5,520	1,022
12,12	11,9	11,51	0,981
23,31	21,9	22,14	0,939
35,44	32,4	33,67	0,914
47,91	43,8	45,51	0,916
60,20	55,9	57,19	0,930
74,5	70,0	70,77	0,943
86,6	83,2	82,21	0,963
94,7	91,8	89,98	0,968

Mélanges de naphthaline et de benzine
(vers 60°).

$\frac{n}{n+n'} \cdot 100$	$\frac{f-f'}{f} \cdot 100$	$\frac{n}{n+n'} \cdot k \cdot 100$ ($k = 0,97$)	$\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{n+n'}{n}$
4,30	4,39	4,17	1,020
8,91	9	8,64	1,011
16,22	16,21	15,73	1
25,65	25,22	24,88	0,982
38,77	37,70	37,60	0,964
52	50	50,44	0,960
61,94	59,4	60,08	0,959
80,76	77,6	78,34	0,961
84,91	81,7	82,35	0,962
91,73	89,1	88,98	0,973
94,11	92,3	91,20	0,981

52. — On voit que, dans ces exemples, la valeur k de

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$$

est restée sensiblement constante, pour toutes les dissolutions de même nature, bien que la concentration ait varié dans des proportions énormes. De plus, on remarque que cette valeur k est généralement voisine de l'unité. Nous verrons bientôt qu'en réalité elle est égale à $\frac{d'}{d}$, c'est-à-dire au rapport entre la densité réelle et la densité théorique de la vapeur du dissolvant. En attendant cette démonstration, nous pouvons écrire, comme démontré :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k; \quad (20)$$

ce qui, en langage ordinaire, peut s'exprimer ainsi : *La diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution est sensiblement proportionnelle au rapport qui existe entre le nombre de molécules dissoutes et le nombre total des molécules du mélange.*

53. — Cette loi, avons-nous dit, doit être substituée à celle de Wüllner, si les dissolutions sont concentrées. Toutefois, si les dissolutions sont étendues, la loi de Wüllner doit être employée de préférence, parce qu'elle est plus simple. Elles conduisent, d'ailleurs, l'une et l'autre aux mêmes résultats pour les diminutions moléculaires de tension à l'origine, c'est-à-dire, pour une dilution supposée infinie. Alors, en effet, n est négligeable par rapport à n' ; l'on a $\frac{n+n'}{n} = \frac{n'}{n}$ et, par suite, ma formule (20) se transforme en celle de Wüllner (19 bis).

54. — Il y a d'ailleurs un cas où la loi de Wüllner est rigoureusement exacte pour toutes les concentrations; c'est celui où chaque molécule de substance dissoute se combine avec une molécule de dissolvant. Alors, en effet, le nombre n des molécules dissoutes ne change pas, mais le nombre n' des molécules dissolvantes devient $n' - n$. Par suite, le rapport $\frac{n+n'}{n}$ se

transforme en $\frac{n + n' - n}{n}$, ou en $\frac{n'}{n}$, et la formule (20) devient

$$\frac{f - f'}{f} \times \frac{n'}{n} = k, \quad (19 \text{ bis})$$

comme le veut la loi de Wüllner.

Ce cas, très rare pour les substances organiques, se présente fréquemment pour les dissolutions des sels dans l'eau (p. 93).

LA NATURE DES CORPS DISSOUS ET DU DISSOLVANT
DANS SES RAPPORTS AVEC LA DIMINUTION RELATIVE DE TENSION

55. — Dans cette étude, comme dans les précédentes, nous continuerons à ne nous occuper que des dissolutions des substances organiques. Quant aux dissolutions des sels dans l'eau ou dans d'autres dissolvants, nous en aborderons l'examen dans un chapitre spécial.

Influence de la nature du corps dissous. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, la loi de Wüllner est applicable à la grande majorité des dissolutions étendues des matières organiques dans un dissolvant quelconque; elle est généralement applicable, par exemple, aux dissolutions renfermant de 0,1 à 1 molécule pour 100 grammes de dissolvant. Pour ces dissolutions, en effet, la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f - f'}{f}$ varie à peu près proportionnellement au poids P de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant. Si donc la dissolution est *étendue*, la diminution relative de tension de vapeur, produite par M grammes de substance dans 100 grammes de dissolvant (M étant le poids moléculaire de la substance dissoute), est

$$\frac{f - f'}{fP} M = A. \quad (21)$$

Cette quantité A est ce qu'on appelle *diminution moléculaire de tension de vapeur* de la dissolution considérée.

56. — Cela dit, j'ai trouvé par expérience, que : dans un même dissolvant, la diminution moléculaire A de tension reste

sensiblement constante, quelle que soit la nature de la substance dissoute. C'est en cela que consiste ma première loi tonométrique, dite Loi de Raoult.

Si on remarque que le quotient $\frac{P}{M}$ représente le nombre n de molécules contenues dans le poids P de substance dissoute, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$\frac{f-f'}{fn} = A. \quad (22)$$

Alors, la loi précédente peut s'énoncer ainsi : *Si on dissout 1 molécule de substance fixe quelconque (de nature organique) dans 100 grammes d'un liquide volatil déterminé, on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction à peu près constante de sa valeur.*

57. — S'il s'agit de dissolutions concentrées, pour lesquelles le nombre n' de molécules dissolvantes est faible, la loi de Wüllner n'est plus applicable, et la relation précédente doit être remplacée par la suivante qui est plus générale :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'+n}{n} = k. \quad (20)$$

La quantité k étant ici une valeur constante, indépendante à la fois de la concentration de la dissolution, de la nature du corps dissous, de la nature du dissolvant, et, comme on le verra bientôt, très généralement voisine de l'unité.

58. — J'ai découvert cette loi en opérant sur des dissolutions faites dans l'éther. La méthode employée était la méthode statique. Les déterminations étaient faites vers la température de 15°. Les dissolutions renfermaient de 4 à 12 molécules de substance fixe pour 100 molécules de mélange éthéré. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Dans ce tableau, la 1^{re} colonne renferme les noms des substances dissoutes dans l'éther, la 2^e colonne donne la formule chimique et le poids moléculaire M de ces substances ;

La 3^e colonne indique le nombre N de molécules de substance dissoute de 100 molécules de mélange, savoir :

$$N = \frac{100n}{n' + n}.$$

La 4^e colonne contient les valeurs du rapport $\frac{f-f'}{f}$, c'est-à-dire les diminutions relatives de tension de vapeur ;

La 5^e colonne donne les valeurs du quotient $\frac{f-f'}{fN}$.

CORPS DISSOUS dans l'éther.	M	N	$\frac{f-f'}{f}$	$\frac{f-f'}{fN}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Essence de térébenthine . . .	$C^{10}H^{26} = 136$	8,95	0,0885	0,0099
Nitrobenzine . . .	$C^6H^3AzO^2 = 123$	6	0,0554	0,0092
Salicylate de méthyle . . .	$C^8H^8O^3 = 152$	9,20	0,086	0,0094
Azocuminate de méthyle . . .	$C^{22}H^{36}Az^2O^4 = 382$	2,91	0,026	0,0089
Benzoate d'éthyle . . .	$C^9H^{10}O^2 = 150$	9,60	0,091	0,0095
Acide cyanique .	$CAzOH = 43$	4,52	0,041	0,0091
Acide benzoïque	$C^7H^6O^2 = 122$	7,175	0,070	0,0097
Acide trichloracétique . . .	$C^2Cl^3O^2H = 163,5$	11,41	0,120	0,0105
Aldéhyde benzoïque . . .	$C^7H^6O = 106$	12,98	0,132	0,0102
Alcool caprylique . . .	$C^8H^{18}O = 130$	6,27	0,070	0,0110
Aniline . . .	$C^6H^7Az = 93$	7,66	0,081	0,0106
Mercure éthylique .	$C^4H^{10}Hg = 258$	9,75	0,089	0,0091
Chlorure antimonieux . . .	$SbCl^3 = 228,5$	4,27	0,037	0,0087
			Moyenne	0,0098

J'ai rapporté, à dessein, les résultats relatifs à des dissolutions très inégalement concentrées, et dans lesquelles N a varié de 3 à 13. Malgré cela, les valeurs de $\frac{f-f'}{fN}$ s'écartent relativement peu de la moyenne 0,0098, et cette moyenne est elle-

même remarquablement rapprochée du nombre théorique, qui est 0,0100 ; ce qui confirme la loi énoncée plus haut (p. 43).

59. **Influence de la nature du dissolvant.** — Il importait de savoir si la loi en question était vraie pour les dissolutions faites dans des dissolvants volatils autres que l'éther. Dans ce but, j'ai fait des expériences analogues aux précédentes, en employant quinze autres dissolvants volatils. J'ai employé concurremment la méthode statique et la méthode dynamique, à peu près telles que je les ai décrites plus haut (p. 8 et suiv.). J'ai, en général, opéré à des températures voisines du point d'ébullition des dissolvants employés, et, pour chaque sorte de dissolution, j'ai fait plusieurs expériences à des concentrations différentes. Dans chaque dissolvant volatil, j'ai dissous plusieurs substances aussi peu volatiles que possible.

60. — Il résulte tout d'abord de ces expériences, que les lois qui régissent les variations des diminutions moléculaires de tension ne sont pas, dans tous les dissolvants, aussi simples que dans l'éther.

Il existe des dissolvants dans lesquels tous les corps dissous produisent, comme dans l'éther, la même diminution moléculaire de tension ; tels sont, outre l'éther : l'alcool, l'acétone, l'acide acétique.

Il en existe d'autres, dans lesquels les diminutions moléculaires de tension des différentes substances dissoutes se partagent en deux groupes : les valeurs *normales* et les valeurs *anormales* ; tels sont : le sulfure de carbone, l'amylène, le bromure d'éthyle, la benzine. Les valeurs *normales* y sont, conformément à la loi énoncée, toutes sensiblement égales entre elles, dans un même dissolvant. Elles y sont généralement produites par les hydrocarbures simples ou substitués et par les éthers. Les valeurs *anormales* sont toujours plus faibles que les précédentes (hormis le cas des électrolytes, dont il n'est pas question ici) et, souvent, elles en sont la moitié. Elles y sont généralement produites par les acides ; dans tous les cas, elles sont rares. Elles sont probablement dues à la combinaison de deux molécules du corps dissous avec une molécule de dissolvant.

61. — Dans le tableau ci-après, je me borne à rapporter les

valeurs que j'ai obtenues pour les abaissements moléculaires NORMAUX moyens, dans quinze dissolvants volatils. Ces résultats correspondent à des dissolutions supposées excessivement étendues. Ils sont donc affranchis de l'influence de la concentration.

Ces valeurs n'ont pas été obtenues directement. Elles ont été calculées par extrapolation au moyen des résultats obtenus en opérant sur des dissolutions diversement concentrées.

Pour une grande dilution, n est négligeable par rapport à n' , et le quotient $\frac{n'+n}{n}$ se confond avec $\frac{n'}{n}$. C'est pourquoi, dans le tableau ci-après, nous avons, pour plus de simplicité, remplacé le rapport $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'+n}{100.n}$ par $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{100 n}$ ou, ce qui est la même chose, par $\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{M}{P.M'}$. (P étant le poids de substance fixe dissous dans 100 grammes de dissolvant, M le poids moléculaire dissous, M' le poids moléculaire du dissolvant.)

Dissolvants.	Poids moléculaire du dissolvant.	Diminution moléculaire de tension.	Diminution pour 1 molécule dans 100 molécules.
	M'	$\frac{f-f'}{f} \cdot M$	$\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'}$
Eau	18	0,185	0,0102
Chlorure phosphoreux	137,5	1,49	0,0108
Sulfure de carbone	76	0,80	0,0105
Tétrachlorure de carbone	154	1,62	0,0109
Chloroforme	119,5	1,30	0,0106
Amylène	70	0,74	0,0104
Benzine	78	0,83	0,0101
Iodure de méthyle	142	1,49	0,0109
Bromure d'éthyle	109	1,18	0,0096
Ether	74	0,71	0,0104
Acétone	58	0,59	0,0103
Alcool méthylique	32	0,33	0,0105
— éthylique	46	0,47	0,0101
Acide acétique	60	0,97	0,0163
— formique	46	0,71	0,0155

62. — Il est à remarquer que, pour les douze premiers dissol-

vants, le rapport $\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'}$, qui exprime la diminution de tension produite par une molécule fixe dans cent molécules de dissolvant volatil, est voisin de 0,01. Si donc on fait, pour un moment, abstraction des anomalies évidentes observées avec l'acide acétique et l'acide formique employés comme dissolvants, et si l'on considère les autres dans leur ensemble, on peut les résumer d'une manière générale et approchée par la formule suivante :

$$\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'} = 0,01; \quad (24)$$

ce qui, en langage ordinaire, peut s'exprimer ainsi :

Une molécule de substance fixe quelconque (de nature organique), dissoute dans 100 molécules d'un dissolvant volatil, diminue la tension de vapeur de ce dissolvant à peu près de la centième partie de sa valeur. C'est, en effet, de cette façon que j'ai d'abord formulé la loi qui régit le phénomène, et c'est cet énoncé qui a généralement cours, bien qu'il soit incomplet. Ainsi énoncée, elle se montre tout à fait analogue à la loi d'Avogadro sur les tensions moléculaires des vapeurs. Elle présente les mêmes anomalies en ce qui concerne l'acide acétique et l'acide formique ; et ces anomalies se rattachent, ainsi que M. Recoura et moi l'avons découvert, aux anomalies présentées par les densités de vapeur. C'est ce que nous allons bientôt mettre en évidence.

LES DENSITÉS DE VAPEUR DANS LEURS RAPPORTS AVEC LA DIMINUTION DES TENSIONS DE VAPEUR

63. — Un coup d'œil d'ensemble jeté sur les nombres de la dernière colonne du tableau précédent (p. 46) suffit pour montrer que ces nombres sont en relation avec les densités des vapeurs saturées des dissolvants, à la température de l'ébullition. Un examen plus attentif confirme cette première impression, et montre que ces nombres, multipliés par 100, sont identiques avec ceux qui représentent la valeur du rapport $\frac{d'}{d}$ qui existe à la température de l'ébullition, entre la densité réelle d' d'une vapeur saturée et sa densité théorique d ; du moins, dans tous les cas où ce rapport a pu être déterminé.

C'est ce que montre le tableau ci-après, dans lequel j'ai réuni les valeurs de $\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'} \times 100$, tirées de la dernière colonne du tableau de la page 46, et les valeurs de $\frac{d'}{d}$ obtenues soit directement, par les savants les plus autorisés, soit indirectement à l'aide des chaleurs latentes L_2 de vaporisation (form. 2, p. 28).

DISSOLVANT employé.	$\frac{d'}{d}$ calculé par $\frac{f-f'}{fP} \times \frac{M}{M'} \times 100$	$\frac{d'}{d}$ observé directement.	$\frac{d'}{d}$ calculé par L_2 .
Eau	1,02	1,03	1,026
Alcool méthylique .	1,05	1,05	1,04
Alcool éthylique .	1,01	1,02	1,02
Ether	1,04	1,04	1,04
Benzine	1,01	1,02	1,02
Sulfure de carbone.	1,05	1,01	1,03
Acide acétique . .	1,62	1,66	1,64
Acide formique. . .	1,55	1,34	1,55

Les valeurs *observées* de $\frac{d'}{d}$, qui figurent dans la troisième colonne du tableau précédent sont celles qui ont été obtenues directement par les savants les plus autorisés, savoir : Fairbairn et Pérot, pour l'eau ; Ramsay et Young, pour l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, la benzine, l'acide acétique ; Battelli, pour le sulfure de carbone ; Bineau pour l'acide formique.

Les valeurs *calculées* de $\frac{d'}{d}$, qui figurent dans la dernière colonne, ont été obtenues en introduisant la valeur de la chaleur latente de vaporisation L_2 , dans l'équation thermodynamique connue :

$$1,988 \frac{T^2}{L_2 \times M'} \times \frac{\frac{df}{dT}}{f} = \frac{d'}{d}. \quad (2)$$

64. — Voici quelques exemples de ce calcul.

1° Exemple relatif à l'EAU.

Dans l'équation précédente (2), introduisons les valeurs relatives à la vapeur d'eau à 100°, savoir :

$$T = 100 + 273, \quad M' = 18, \quad L_2 = 536, \quad \frac{df}{dT} = \frac{1}{27,9};$$

nous obtenons, tout calcul fait :

$$\frac{d'}{d} = 1,026,$$

nombre très voisin de 1,03, que donne l'expérience directe.

65. — 2° Exemple relatif à l'ACIDE ACÉTIQUE.

Dans la même équation (2), introduisons les valeurs relatives à la vapeur de l'acide acétique à 118°, savoir :

$$T = 118 + 273, \quad M = 60, \quad L_2 = 97 \text{ (M}^{\text{lle}} \text{ Marshall)}$$

$$\frac{df}{dT} = \frac{1}{31,9},$$

nous trouvons :

$$\frac{d'}{d} = 1,64,$$

nombre qui est presque la moyenne de ceux qui ont été obtenus directement par Neumann (*Annalen*, 155, 325), par Ramsay et Young (*Journ. of chem. soc.*, octobre 1886), ou qu'on peut déduire par extrapolation des résultats de Cahours.

66. — La chaleur latente de vaporisation L_2 de l'acide acétique, à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique, a été mesurée par plusieurs auteurs très habiles et qui, pourtant, n'ont pas obtenu les mêmes résultats.

Favre et Silbermann (*Annales de Ch. et Phys.*, 64) ont trouvé $L_2 = 101,9$ calories.

Berthelot (*Essai de mécan. chim.*, I, 418) a donné $L_2 = 120,8$.

Ramsay et Young (*J. of ch. soc.*, 1886) ont obtenu $L_2 = 92,71$,

M^{lle} Marshall (*Phil. Mag.*, 1895) a, en dernier lieu, obtenu $L_2 = 97$.

Il est probable que ces divergences sont dues au manque de pureté de l'acide acétique employé dans les expériences. Pour d'autres substances, en effet, comme l'alcool et l'éther, les mêmes expérimentateurs ont obtenu des résultats concordants.

Si l'acide acétique renferme un peu d'eau, sa chaleur latente de vaporisation est augmentée; les expérimentateurs qui se sont bornés à purifier l'acide acétique par la méthode imparfaite de la distillation fractionnée, ont donc dû trouver des nombres trop forts.

67. — 3^e Exemple relatif à l'ACIDE FORMIQUE.

Dans la même formule (2), introduisons enfin les valeurs relatives à l'acide formique à 100°, savoir :

$T = 100 + 273$, $M' = 46$; $L_2 = 120,36$ (M^{lle} Marshall, *Comptes rendus*, t. 122, juin 1896); $\frac{df}{dT} = \frac{1}{32,3}$;

nous trouvons :

$$\frac{d'}{d} = 1,55.$$

Ce nombre est identique à celui que donne la tonométrie, mais il est plus fort que 1,34 calculé au moyen des données de Bineau. Il faut remarquer que ce dernier nombre a été obtenu par extrapolation des résultats relatifs à l'acide formique en vapeur non saturée; et que, par conséquent, il n'est pas très certain.

68. — Il y a une identité presque complète entre les nombres inscrits dans le tableau ci-dessus, surtout entre ceux de la deuxième et de la quatrième colonne, qui ont cependant été obtenus par des procédés complètement différents. Nous ne faisons donc qu'exprimer un fait bien constaté en écrivant :

$$\frac{f-f'}{f \times P} \times \frac{M \times 100}{M'} = \frac{d'}{d}; \quad (14)$$

ou, ce qui est la même chose :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{n} = \frac{d'}{d}. \quad (26)$$

Comme les dissolvants volatils auxquels se rapporte cette loi sont aussi différents que possible au double point de vue Physique et Chimique, on ne peut douter que cette formule n'exprime une loi générale

Cette loi, dite loi de Raoult et Recoura, complète la loi dite de Raoult, énoncée tout d'abord, et s'applique aux diminutions moléculaires normales produites en dissolution étendue par tous les composés non salins, dans un dissolvant volatil quelconque. En langage ordinaire, on peut l'énoncer comme il suit :

Si l'on dissout une molécule quelconque (non électrolyte) dans 100 molécules d'un dissolvant volatil quelconque, on diminue la tension de vapeur de ce dissolvant d'une fraction constante de sa valeur. Cette fraction est égale à la centième partie du rapport $\frac{d'}{d}$ qui existe entre la densité réelle d' de la vapeur du dissolvant et sa densité théorique d .

69. — Les énoncés précédents se rapportent aux dissolutions étendues. Pour les dissolutions concentrées, le rapport $\frac{n'}{n}$ doit être remplacé par $\frac{n+n'}{n}$ (p. 46), et la loi générale est alors exprimée par :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = \frac{d'}{d}. \quad (22 \text{ bis})$$

70. — *Exceptions à cette loi* : La loi générale des tensions de vapeur des dissolutions que nous venons d'établir se rapporte aux valeurs normales des diminutions moléculaires de tension.

Dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, l'acide formique, toutes les substances organiques et même tous les chlorures métalloïdiques produisent des diminutions moléculaires normales. La loi en question s'applique donc à toutes les dissolutions faites dans ces dissolvants (pourvu qu'elles ne conduisent pas l'électricité).

71. — Dans le sulfure de carbone, le bromure d'éthyle, la benzine, un certain nombre de substances organiques dissoutes produisent des diminutions moléculaires anormales. Celles-ci sont généralement égales à la moitié des valeurs normales, qui suivent la loi générale. Les substances qui produisent ces

diminutions anormales, dans ces dissolvants, sont les acides (benzoïque, valérianique, etc...) et certains phénols. Elles doivent vraisemblablement cette propriété à une gémination moléculaire partielle, due à la combinaison de deux molécules dissoutes avec une molécule dissolvante.

72. — Dans l'eau et quelquefois dans d'autres dissolvants, les sels minéraux, les acides forts et les bases fortes produisent des diminutions moléculaires notablement supérieures à celles qui sont données par la loi générale : c'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{n} > 1.$$

Dans ce cas, les choses se passent comme si une partie des molécules dissoutes étaient dissociées en plusieurs particules, dont chacune obéirait à la loi générale. C'est un point intéressant sur lequel nous reviendrons dans la partie de ce livre consacrée aux dissolutions salines.

73. *Application de la loi de Raoult et Recours à la détermination des densités des vapeurs saturées.* — L'accord remarquable qui existe entre les valeurs de $\frac{d'}{d}$, fournies par la méthode des tensions de vapeur des dissolutions, et par les autres méthodes, prouve qu'elle ne leur est pas inférieure sous le rapport de l'exactitude. Elle est d'ailleurs d'une pratique beaucoup plus simple. Elle doit donc être recommandée, au moins pour vérifier les valeurs obtenues d'une autre manière.

CHAPITRE III

(SUITE DES NON-ÉLECTROLYTES)

LA LOI DE RAOULT DANS SES RAPPORTS AVEC L'ÉLÉVATION DU POINT D'ÉBULLITION DES DISSOLUTIONS

74. Si les dissolutions sont étendues, si l'élévation du point d'ébullition Δ n'excède guère 1° , on a sensiblement (quand l'ébullition se produit sous la pression atmosphérique),

$$\frac{f-f'}{\Delta} = \frac{df}{dT}, \quad (a)$$

d'où :

$$\frac{f-f'}{f} = \Delta \times \frac{df}{dT} \times \frac{1}{f}. \quad (b)$$

Substituant cette valeur de $\frac{f-f'}{f}$ dans l'expression connue de la première loi tonométrique

$$\frac{f-f'}{f \times P} \times M = A \text{ constante}, \quad (21)$$

il vient, si la pression atmosphérique est de 760 mm :

$$\frac{\Delta \times M}{P} = A \times \frac{760}{\frac{df}{dT}}, \quad (25)$$

ou

$$\frac{\Delta \times M}{P} = K \text{ constante}; \quad (25 \text{ bis})$$

sous la réserve, je le répète, que l'ébullition se produira sous la pression 760 mm. Dans ces conditions, la première loi tonométrique peut donc s'énoncer comme il suit : *Pour toutes les dissolutions étendues, faites dans un même dissolvant, l'élévation moléculaire du point d'ébullition est constante.*

Les valeurs de K pour les divers dissolvants volatils peuvent être calculés au moyen de la formule (25), on les trouvera plus loin (p. 59).

Elles peuvent encore être calculées autrement, comme on va le voir.

75. — M. Arrhénius a montré le premier (*Zeitch. f. phys. chem.*, 4, 1899) que ma loi tonométrique, telle que je l'ai d'abord formulée, page 42, formules (21) et (22), conduit à la relation suivante, qui en est une autre expression :

$$\frac{\Delta \times M}{P} = 0,02 \times \frac{T^2}{L_2}, \quad (27)$$

dans laquelle 0,02 est mis pour simplifier, à la place de 0,01988 (Δ élévation du point d'ébullition de la dissolution, P poids de substance fixe dissoute dans 100 grammes de dissolvant, M le poids moléculaire de la substance dissoute, T la température absolue d'ébullition du dissolvant pur, exprimée en degrés centigrades, L_2 sa chaleur de vaporisation, exprimée en petites calories).

La démonstration du savant suédois repose, comme il le dit lui-même, sur ce que « ...d'après la loi de Raoult, si n molécules d'un corps étranger sont dissoutes dans n' molécules de dissolvant, la diminution relative de tension de vapeur est égale à $\frac{n}{n'}$. » Or, nous venons de voir que la loi ainsi formulée n'est exacte que si la densité réelle d' de la vapeur saturée du dissolvant est égale à sa densité théorique d . On peut donc se demander si l'on arriverait au même résultat, en prenant comme point de départ la loi de Raoult et Recoura qui comprend les cas où, comme avec l'acide acétique, l'acide formique, etc., l'on a $d' > d$.

Nous allons voir qu'il en est positivement ainsi.

76. — Nous avons vu plus haut (p. 28) que l'équation thermo-

dynamique de Clausius-Clapeyron peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d'}{d} = \frac{T^2}{L_2 \times M' \times f} \times \frac{df}{dT} \times 1,988. \quad (2)$$

D'autre part, la loi de Raoult et Recoura donne (les dissolutions étant supposées étendues) :

$$\frac{d'}{d} = \frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{M'}. \quad (14)$$

Égalant membre à membre ces deux dernières équations (2) et (14), il vient :

$$\frac{T^2}{L_2} \times \frac{df}{dT} \times 1,988 = (f-f') \times \frac{100}{P} \times M. \quad (30)$$

Or, si les dissolutions sont étendues, on a :

$$\frac{df}{dT} = \frac{f-f'}{\Delta}.$$

Si dans (30) on remplace $\frac{df}{dT}$ par cette valeur on a :

$$\frac{T^2}{L_2 \times \Delta} \times 1,988 = \frac{100}{P} \times M,$$

ou :

$$\frac{\Delta}{P} \times M = 0,01988 \times \frac{T^2}{L_2}, \quad (27)$$

ce qui est précisément la formule de M. Arrhénius.

77. — Cette formule est complètement analogue à celle de M. Van't Hoff, relative à l'abaissement du point de congélation des dissolutions étendues, et qui s'écrit :

$$\frac{C}{P} \times M = 0,01988 \times \frac{T^2}{L_1}, \quad (28)$$

(C abaissement du point de congélation, P poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, M poids moléculaire)

laire de cette substance, T température absolue de congélation du dissolvant, L_1 chaleur latente de fusion du dissolvant).

78. — Il résulte du rapprochement de ces deux formules que, si P, M, T y conservent les mêmes valeurs, c'est-à-dire que si on observe la tension de vapeur et le point de congélation d'une même dissolution, à la même température, on a ;

$$C \times L_1 = \Delta \times L_2 \quad . \quad (17)$$

ce que nous avons déjà trouvé antérieurement par d'autres considérations.

79. — Dans la formule de M. Arrhénius, le premier membre $\frac{\Delta M}{P}$ exprime l'élévation du point d'ébullition produite par une molécule de substance fixe dans 100 grammes de dissolvant volatil, c'est-à-dire l'*élévation moléculaire* du point d'ébullition. On peut donc dire : *l'élévation moléculaire du point d'ébullition d'une dissolution étendue d'un corps fixe est directement proportionnelle au carré de la température absolue d'ébullition, et inversement proportionnelle à la chaleur latente de vaporisation du dissolvant volatil.*

80. — *L'élévation moléculaire* du point d'ébullition d'une dissolution dépend essentiellement de la pression atmosphérique, ou, plus exactement, de la pression sous laquelle l'ébullition se produit ; mais, si cette pression est constamment la même, on peut considérer l'élévation moléculaire d'une dissolution comme une *constante*, caractéristique de cette dissolution.

81. — La valeur de cette constante, qu'il est souvent utile de connaître, peut être mesurée directement, ou calculée de diverses manières, pour les divers dissolvants usuels.

Première méthode. — Tout d'abord, on peut la calculer connaissant la chaleur latente de vaporisation L_2 , au moyen de la formule de M. Arrhénius.

Voici un exemple de ce calcul pour l'ALCOOL :

Température absolue d'ébullition sous 760 mm : $T = 273 + 78^{\circ},3$; $T^2 = 123412$; $L_2 = 214,9$ calories (Regnault).

On a donc :

$$\frac{\Delta.M}{P} = 0,01988 \times \frac{123412}{214,9}$$

et finalement

$$\frac{\Delta.M}{P} = 11,46$$

Telle est l'*élévation moléculaire d'ébullition*, sous la pression 760 mm, des solutions étendues faites dans l'alcool.

82. — Les résultats rapportés dans le tableau suivant ont été calculés de la même manière, en utilisant pour L_2 les valeurs qui nous paraissent les plus probables.

DISSOLVANTS	TEMPÉRATURE absolue d'ébullition sous 760 mm T	CHALEUR	ÉLÉVATION
		latente de vaporisation L_2	moléculaire $0,01988 \times \frac{T^2}{L_2}$
Benzine.	273 + 80,3	93,4 (Schiff)	26,7
Alcool	273 + 78,3	214,9 (Regnault)	11,5
Ether.	273 + 34,97	90,11 (id)	21,1
Acétone.	273 + 56,3	129,7 (id)	16,7
Eau.	273 + 100	536,35 (id)	5,2
Acide acétique.	273 + 118,1	97,0 (M ^{lle} Marshall)	31,35
Acide formique	273 + 100,8	120,4 (id)	23,07

83. — *Deuxième méthode.* — On peut encore calculer l'élévation moléculaire $\frac{\Delta M}{P}$ du point d'ébullition, sous la pression 760 mm à l'aide des diminutions moléculaires des tensions de vapeur des dissolutions, comme nous allons le démontrer.

Il résulte de mes expériences que, dans les différents dissolvants, les diminutions moléculaires moyennes de tension de vapeur des dissolutions diluées sont les suivantes sous la pression $f = 760$ mm (*Ann. de Chim. et Phys.*, série 6, t. XX, juillet 1890).

DISSOLVANTS	DIMINUTION moléculaire de tension.	
	$\frac{f-f'}{fP} \times M = A$	
Benzine	0,795	= A
Alcool	0,465	
Ether	0,770	
Acétone	0,590	
Eau	0,185	
Acide acétique	0,978	
Acide formique	0,713	

84. — D'autre part, d'après les courbes de tension de vapeur de Regnault, Landolt, Ramsay et Young, etc., on a, sous la pression $f = 760$ mm de mercure :

DISSOLVANTS	$\frac{df}{dT}$	$\frac{f}{df/dT} = B$
Benzine	24,33	31,3
Alcool	30,67	24,8
Ether	27,25	27,9
Acétone	26,66	28,5
Eau	27,24	27,9
Acide acétique	23,4	32,5
Acide formique	23,5	32,3

85. — Si maintenant, on multiplie les valeurs de $\frac{f-f'}{fP} \times M$ par les valeurs correspondantes de $\frac{f}{df/dT}$; si de plus, on remarque que, les dissolutions étant étendues, on a :

$$\frac{f-f'}{\Delta} = \frac{df}{dT},$$

on constate que, toutes réductions faites, il vient :

$$\frac{\Delta}{P} \times M = \frac{f-f'}{fP} \times M \times \frac{f}{df/dT}. \quad (29)$$

86. — Si, dans cette nouvelle expression de l'élévation moléculaire du point d'ébullition $\frac{\Delta M}{P}$, on remplace $\frac{f-f'}{fP} M$ et

$\frac{f}{df/dT}$ par les valeurs qui leur correspondent dans les deux tableaux précédents, on trouve pour $\frac{\Delta M}{P}$, les valeurs inscrites dans la deuxième colonne du tableau suivant :

Élévation moléculaire $\frac{\Delta M}{P}$ du point d'ébullition.

DISSOLVANTS	$\frac{f-f'}{f \cdot P} \times M \times \frac{f}{df/dT}$	$0,01988 \times \frac{T^2}{L_2}$
Benzine	24,9	26,7
Alcool	11,5	11,5
Ether	21,5	21,1
Acétone	16,8	16,7
Eau	5,2	5,2
Acide acétique	31,8	31,4
Acide formique	23,0	23,1

Pour rendre la comparaison plus facile, j'ai rapporté, dans la dernière colonne de ce tableau, les valeurs des élévations moléculaires du point d'ébullition obtenues plus haut (p. 57) à l'aide de la formule d'Arrhénius.

87. — On voit que ces valeurs sont presque identiques à celles que j'ai obtenues par l'emploi de ma formule.

Cette concordance doit être considérée comme une démonstration expérimentale, et aussi complète que possible, de la formule de M. Arrhénius et, en même temps, de la mienne.

88. Application des principes précédents à la détermination indirecte de la chaleur latente de vaporisation. — Les principes que nous venons d'exposer permettent de trouver indirectement la chaleur latente de vaporisation L_2 des liquides. On y peut parvenir par plusieurs méthodes.

89. *Première méthode.* — De la formule d'Arrhénius, on tire

$$L_2 = 0,01988 \times \frac{T^2 \times P}{\Delta \times M} \quad (27)$$

Dans cette expression, P et T peuvent être obtenus avec une grande exactitude. Toute la difficulté est de connaître l'élévation Δ du point d'ébullition.

Pour y parvenir, il faut opérer sur des dissolutions convenablement choisies. Les corps qu'il convient de choisir, pour les dissoudre dans le dissolvant volatil dont on veut connaître la chaleur latente de vaporisation, doivent remplir les conditions suivantes. Ils doivent être aussi peu volatils que possible. Ils doivent produire une élévation moléculaire du point d'ébullition *normale*. Ils doivent enfin produire des élévations moléculaires $\frac{\Delta M}{P}$ qui varient, avec la concentration suivant une courbe aussi voisine que possible de la ligne droite, dans l'intervalle compris entre $\Delta = 0^{\circ},5$ et $\Delta = 1^{\circ},5$.

Dans ces conditions, si les différentes déterminations sont faites sous la même pression, il suffira d'extrapoler ou de prolonger jusqu'à l'axe des ordonnées, la ligne des $\frac{\Delta M}{P}$ correspondant à diverses concentrations, pour obtenir la valeur des élévations moléculaires qui correspondent à une dilution infinie. C'est cette valeur qu'il conviendra d'introduire dans l'expression ci-dessus, pour obtenir des valeurs de L_2 aussi exactes que possible.

90. *Deuxième méthode.* — Dans la formule précédente (27), $\frac{\Delta M}{P}$ peut être remplacé par :

$$\frac{f - f'}{df / dT} \times \frac{M}{P},$$

et alors, il vient :

$$L_2 = 0,01988 \times \frac{T^2 \times P}{(f - f') M} \times \frac{df}{dT}; \quad (30)$$

expression dans laquelle interviennent la diminution $f - f'$ de tension de vapeur et l'accroissement $\frac{df}{dT}$ de la tension de vapeur pour une élévation de 1° , à la pression de 760 mm.

91. *Troisième méthode.* — La formule thermodynamique de Clausius-Clapeyron, mise sous la forme particulière (2) que j'ai indiquée (p. 28), conduit à :

$$L_2 = 1,988 \times \frac{T^2}{\frac{d'}{d} \times M' \times f} \times \frac{df}{dT}. \quad (31)$$

Pour un certain nombre de liquides très volatils, les valeurs de $\frac{d'}{d}$ et de $\frac{df}{dT}$ ont été déterminées par expérience. Dans ce cas, la formule précédente permettra de calculer L_2 .

92. — Dans le tableau ci-après, j'ai rassemblé, pour un certain nombre de dissolvants volatils bien étudiés, les valeurs des chaleurs de vaporisation L_2 , correspondant à la température d'ébullition sous la pression 760 mm.

Dans la deuxième colonne, intitulée PREMIÈRE MÉTHODE, se trouvent les chaleurs latentes de vaporisation L_2 déterminées à l'aide de la formule d'Arrhénius (27) par l'élévation Δ du point d'ébullition.

Dans la troisième colonne, sous le titre DEUXIÈME MÉTHODE, se trouvent les valeurs de L_2 , calculées au moyen de la diminution de tension $f - f'$ et du coefficient différentiel $\frac{df}{dT}$ de la variation de tension avec la température (30).

Dans la quatrième colonne, sous le titre TROISIÈME MÉTHODE, sont placées les valeurs de L_2 , calculées au moyen de la densité d' de la vapeur saturée, et du même coefficient différentiel $\frac{df}{dT}$ (31).

Enfin, dans la cinquième et dernière colonne, sous le titre MÉTHODE DIRECTE, sont rapportées les valeurs de L_2 obtenues directement par différents observateurs dont les noms ont été déjà donnés.

Chaleurs latentes L_2 de vaporisation.

SUBSTANCES	1 ^o MÉTHODE indirecte	2 ^o MÉTHODE indirecte	3 ^o MÉTHODE indirecte	MÉTHODE directe
Benzine	93,5	100,2	100,2	93,4
Alcool	214,6	214,6	212,1	214,9
Ether	89,9	88,2	88,4	90,1
Acétone	129,8	129,1	»	129,7
Eau	535,1	535,1	537,9	536,4
Acide acétique	97,4	96,2	94,5	97,0
Acide formique. . . .	121,0	121,5	121,3	120,4

Pour l'acétone, je n'ai pas pu calculer la valeur de L_2 par la troisième méthode, faute de connaître la densité de la vapeur saturée de ce liquide.

Pour la benzine, les valeurs de L_2 données par la deuxième et la troisième méthode sont sensiblement plus grandes que les deux autres. Cela résulte probablement de ce que le nombre admis pour $\frac{df}{dT}$, d'après Regnault, est lui-même trop grand.

93. — Pour tous les autres liquides, l'accord entre les résultats fournis par les méthodes indirectes et par la méthode directe est très satisfaisant et prouve que toutes ces méthodes comportent à peu près le même degré d'exactitude. Toutefois, la première méthode, fondée sur la formule d'Arrhénius, doit être préférée, parce qu'elle est la plus simple et la plus facile à pratiquer. Les autres pourront servir à contrôler les résultats.

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES DES NON-ÉLECTROLYTES

94. — Les méthodes tonométriques fournissent le moyen de déterminer les poids moléculaires des substances organiques. Ce moyen est moins précis et moins général que celui qui est offert par les méthodes cryoscopiques, mais il peut rendre des services dans beaucoup de cas.

Nous avons établi que, pour les dissolutions étendues, le poids moléculaire M' du dissolvant et le poids moléculaire M du corps dissous présentent avec la tension et la densité de la vapeur saturée la relation ci-après :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{M'} = \frac{d'}{d}, \quad (14)$$

dans laquelle f' est la tension de vapeur de la dissolution, f celle du dissolvant pur à la même température, P le poids du corps fixe dissous dans 100 grammes du dissolvant volatil.

95. **Poids moléculaires des liquides volatils.** — Dans la formule précédente, on peut prendre pour inconnue le poids moléculaire M' du dissolvant. On a alors :

$$M' = \frac{f-f'}{f.P} \times M \times 100 \times \frac{d}{d'}.$$

Dans cette expression, on connaît exactement les valeurs M et P relatives au corps dissous ; les tensions f' et f s'obtiennent, comme nous l'avons dit, au moyen d'expériences spéciales ; il ne reste donc plus qu'à connaître $\frac{d'}{d}$ pour pouvoir calculer M'. Or, il résulte des nombreuses expériences qui ont été effectuées sur les densités des vapeurs saturées, que celles-ci ne s'écartent notablement des valeurs théoriques que pour les acides de la série grasse (acides formique, acétique, etc.). Pour les autres liquides volatils de nature organique, d' excède d de quelques centièmes seulement. Si donc le corps volatil, dont on veut connaître le poids moléculaire, n'est pas un acide, on pourra admettre, sans erreur grave $\frac{d'}{d} = 1$ et écrire :

$$M' = \frac{f - f'}{f \cdot P} \times M \times 100. \quad (24)$$

Alors, la détermination de M' se réduira à une détermination de la diminution moléculaire de tension de vapeur. Bien que seulement approximative, la valeur de M' ainsi obtenue, sera généralement suffisante, pour fixer le choix entre deux formules.

Cette méthode n'a pas encore été employée, à ma connaissance. Elle est, en effet, moins simple et surtout moins exacte que la méthode cryoscopique.

96. **Poids moléculaires des corps fixes ou peu volatils.** — Dans la formule fondamentale (14) on peut prendre pour inconnue le poids moléculaire M du corps dissous. Alors, on a :

$$M = \frac{d'}{d} \times M' \times \frac{P}{100} \times \frac{f}{f - f'}$$

Si le dissolvant employé est l'un de ceux pour lesquels $\frac{d'}{d}$ a été déterminé, le produit $\frac{d'}{d} \times M'$ sera connu et il suffira, pour calculer M, de déterminer f' et f à la même température.

Comme dissolvants, il conviendra d'employer, de préférence, ceux avec lesquels les diminutions moléculaires de tension de vapeur sont *normales* avec tous les non-électrolytes, savoir :

l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, l'acide acétique.

Il devra toujours y avoir une différence de 120 degrés centigrades, au moins, entre les températures d'ébullition du dissolvant et du corps dissous.

97. — Pour déterminer t et f' , on pourra opérer par la méthode dynamique.

Dans tous les cas, si l'on veut de l'exactitude, il sera nécessaire d'opérer sur deux dissolutions de même nature inégalement concentrées, et de calculer la valeur de M à l'origine, à l'aide des résultats obtenus. Nous avons dit comment on y parvient.

98. **Emploi de la méthode statique, ou de Dalton.** — L'appareil dont je me suis servi pour mes recherches théoriques, et que j'ai sommairement décrit plus haut, est trop encombrant et trop compliqué pour trouver place dans la plupart des laboratoires de chimie ; mais, si l'on n'a en vue que la détermination des poids moléculaires, on peut, à la condition d'employer l'éther comme dissolvant, supprimer l'étuve et opérer à la température du laboratoire. Ainsi simplifié, l'appareil devient très pratique et très suffisamment exact pour atteindre le but.

Généralement, la valeur de M obtenue avec une seule dissolution, est trop forte. Mais au moyen des différentes valeurs de M , fournies par deux ou trois dissolutions inégalement concentrées de la même substance dans l'éther, on peut, par extrapolation ou par une construction graphique, obtenir la valeur du poids moléculaire M correspondant à une dissolution diluée à l'infini, mais conservant la même constitution. La valeur ainsi trouvée est notablement plus exacte que celle qu'on obtient en opérant sur une seule dissolution, même étendue.

99. — Voici, comme exemple, une détermination du poids moléculaire de l'essence de térébenthine, faite par cette méthode.

Le dissolvant employé était de l'éther récemment distillé sur du sodium. La température était de 20 degrés.

Pour l'éther à 20°, le rapport $\frac{d'}{d} = 1,01$, $M' = 74$; par conséquent $\frac{d'}{d} \times M' = 75,5$.

L'expérience, faite sur deux dissolutions inégalement concentrées a donné les résultats suivants :

P dans 100 gr. d'éther	$\frac{f - f'}{f} \cdot 100$	$\frac{f - f'}{f \times P} \cdot 100$	M
18 gr, 512	9,19	0,496	152,1
11, 346	6,00	0,529	144,0

D'où, pour une solution infiniment diluée : $M = 132$.

Or, le véritable poids moléculaire de l'essence de térébenthine est $M = 136$.

Le résultat calculé au moyen des deux dissolutions est donc

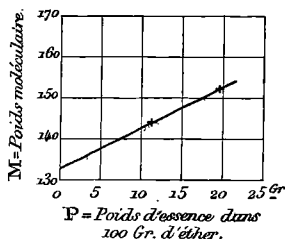


Fig. 5.

plus exact que celui donné directement par la dissolution la plus étendue. La figure ci-contre donne une idée de la construction à faire.

100. — Cette méthode tonométrique élémentaire, trop peu employée, présente de sérieux avantages. Elle ne le cède à aucune autre en exactitude. Elle n'exige pas d'autres appareils que ceux qu'on trouve dans tous les laboratoires. Elle peut être pratiquée avec quelques centigrammes de matière.

101. **Emploi de la méthode dynamique ou d'ébullition.** — Le calcul des résultats fournis par cette méthode peut être effectué de deux manières.

Première manière. — Les quantités f et f' qui, dans la formule fondamentale (14) représentent les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution, peuvent être déterminées par la méthode d'ébullition.

La force élastique f' de la vapeur de la dissolution, en ébullition à la température T , est donnée par le baromètre; quant à la force élastique f de la vapeur du dissolvant pur, elle est donnée par les tables.

Cette méthode de calcul est la seule qui soit rigoureusement correcte. Elle est applicable par tous les temps, dans tous les lieux, et quelle que soit la pression atmosphérique. Son seul inconvénient est d'exiger l'emploi d'une table ou d'une courbe des tensions de vapeur du dissolvant employé, au voisinage du point d'ébullition.

Le meilleur appareil pour effectuer ces déterminations est celui que j'ai décrit plus haut, sous le nom d'ébullioscope à deux mouffes (p. 14). Les expériences seront conduites comme je l'ai dit, à cette occasion. Le degré de concentration des dissolutions sera réglé de manière à obtenir une élévation de $0,5$ à 1 degré dans le point d'ébullition.

Cette méthode, qui est d'une exécution facile, donne d'excellents résultats. Son principal défaut est d'exiger un poids assez considérable de substance : de 10 à 20 grammes.

102. — Voici, comme exemple, les résultats ainsi obtenus pour le poids moléculaire du *benzoate d'éthyle*, en dissolution dans l'ÉTHER.

Poids du benzoate d'éthyle dans 100 grammes d'éther :
 $P = 12,744$ grammes.

$$\begin{aligned} f' &= 382 \text{ mm } 0 \\ f - f' &= 28 \text{ mm } 9 \end{aligned}$$

d'où

$$M = 124,6,$$

On sait que le véritable poids moléculaire du benzoate d'éthyle est $M = 122$. Ici, le degré d'approximation obtenu avec une seule expérience, est suffisant, parce que les dissolutions médiocrement concentrées de benzoate d'éthyle dans l'éther suivent, d'assez près, la loi de Wüllner.

103. — Ce cas ne se présentant pas toujours; il sera prudent d'expérimenter sur au moins deux dissolutions inégalement concentrées, de même nature, et de calculer à l'aide des résultats obtenus, ceux qui correspondraient à une dissolution

infiniment diluée. On obtiendra ainsi, comme je l'ai déjà dit, une valeur plus exacte du poids moléculaire cherché.

104. *Deuxième manière.* — Au lieu de calculer les résultats à l'aide des tensions de vapeur déterminées comme il vient d'être dit, on peut, comme l'a montré M. Beckmann, le faire à l'aide des élévations du point d'ébullition Δ , en utilisant la formule suivante précédemment établie pour les élévations moléculaires d'ébullition des dissolutions étendues (p. 53) :

$$\frac{\Delta.M}{P} = K \quad (25 \text{ bis})$$

et qui donne :

$$M = K \times \frac{P}{\Delta} , \quad (25 \text{ ter})$$

expression dans laquelle K est une quantité constante pour chaque dissolvant, quand la pression est elle-même constante ; et qui, pour les dissolvants usuels bouillant sous la pression 760 mm, possède les valeurs suivantes (p. 57) :

105. *Élévation moléculaire normale du point d'ébullition, à 760 mm de pression.*

Eau	$K = 5,2$
Alcool	» 11,5
Benzine	» 25,8
Ether	» 21,3
Acétone	» 16,8

Ces valeurs sont les moyennes des nombres, très peu différents d'ailleurs, obtenus pour K (p. 59) par le procédé de Raoult et par celui de Beckmann.

106. — Cette deuxième manière de procéder présente, sur la première, l'avantage d'être plus simple. Elle évite, en effet, le petit ennui de consulter les tables de tension de vapeur. Par contre, elle est moins exacte. Elle ne peut s'appliquer qu'aux dissolutions étendues, dont l'élévation du point d'ébullition est inférieur à 1 degré ; et, même pour les dissolutions étendues, elle n'est pas toujours d'un emploi très sûr.

Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que les coefficients K du tableau précédent ne sont valables que si l'ébullition se pro-

duit sous pression 760 mm. Or, dans l'immense majorité des cas, la pression atmosphérique est différente de cette valeur; par conséquent, une correction est ordinairement nécessaire.

Les procédés de correction indiqués par la plupart des auteurs supposent la connaissance des tensions de vapeur du dissolvant pur, à différentes températures. Ils constituent donc un retour, plus ou moins complet et plus ou moins déguisé, à ma première méthode de calcul. Mieux vaut, dans ce cas, l'employer franchement et complètement.

— Voici un procédé de correction très simple et qui, à ma connaissance, n'a encore été indiqué par aucun auteur.

107. Correction à apporter au coefficient K, dans le cas où l'ébullition n'a pas lieu sous la pression 760 mm. — Si l'on calcule, pour un dissolvant déterminé, la valeur de l'élévation moléculaire $0,01988 \times \frac{T^2}{L_2}$ pour différentes valeurs de T et de L_2 on trouve que cette quantité croît avec la température. On a, en effet :

DISSOLVANTS	TEMPÉRATURE T	Pression f	CHALEUR de vaporisation L_2	ÉLÉVATION moléculaire $0,01988 \times \frac{T^2}{L_2}$
Sulfure de carbone .	273 + 16° 2	257 ^{mm}	88,4cal	18,9
	273 + 46,2	760	84,8	24,0
	273 + 76,2	1841	80,2	30,4
Ether éthylique. . .	273 + 4° 97	231	93,6	16,5
	273 + 34,97	760	90,1	21,1
	273 + 64.97	1997	83,0	27,5
Alcool éthylique . .	273 + 48,3	204	234,0	8,8
	273 + 78,3	760	214,9	11,5
	273 + 108,3	2246	195,3	14,9
Eau	273 + 70	233	557,7	4,2
	273 + 100	760	536,4	5,2
	273 + 130	2030	515,2	6,3

108. — Si l'on porte les températures en abscisses et les élévations moléculaires en ordonnées, on trouve que, pour

chaque liquide, la variation des élévations moléculaires est représentée par une courbe très tendue, tournant sa faible convexité du côté des abscisses. L'intervalle de température considéré est cependant fort étendu, puisqu'il comprend 60 degrés, dont 30 au-dessous et 30 au-dessus du point d'ébullition de chaque liquide sous la pression 760 mm. On peut donc admettre que, dans un intervalle plus restreint, comprenant 5 degrés au-dessous et 5 degrés au-dessus du point d'ébullition normal, les courbes se confondent pratiquement avec des lignes droites. Or l'inclinaison de ces droites sur la ligne des abscisses conduit à une remarque importante, qui est la suivante : *Dans un même dissolvant volatil, l'élévation moléculaire du point d'ébullition croît ou décroît de 0,008 de sa valeur, quand par suite d'une variation de pression, la température d'ébullition de ce dissolvant s'élève ou s'abaisse de 1 degré, à partir du point d'ébullition normal.*

109. — Si donc T est la température d'ébullition du dissolvant pur, sous la pression 760 mm ; T' sa température d'ébullition sous la pression H, au moment de l'expérience ; K la valeur de l'élévation moléculaire du point d'ébullition, sous la pression 760 mm, inscrite au tableau de la page 67 ; K' l'élévation moléculaire sous la pression H, on a (si H > 760 et T' > T) :

$$K' = K [1 + (T' - T) 0,008].$$

Par suite, le poids moléculaire du corps dissous doit être calculé, non pas à l'aide du coefficient fixe K inscrit à la table (p. 67), mais au moyen du coefficient K' ; et sa valeur correcte est :

$$M = K' \frac{P}{\Delta},$$

ou

$$M = K \left[1 + (T' - T) 0,008 \right] \times \frac{P}{\Delta}. \quad (25 \text{ quater})$$

La correction a donc pour effet d'augmenter le nombre brut trouvé pour M, quand T' > T. Elle le diminue, dans le cas contraire, car alors T' - T devient négatif.

110. — S'il n'est s'agit que d'obtenir une valeur de M suffisamment approchée pour fixer le choix entre deux valeurs, dont

l'une est un multiple entier de l'autre, cette correction est inutile. Elle est d'ailleurs généralement peu importante. En effet, il est bien rare que l'on soit appelé à expérimenter dans des conditions où, par suite de l'altitude ou des variations atmosphériques, la température d'ébullition du liquide diffère du point d'ébullition normal de plus de 2 degrés. La correction est donc presque toujours inférieure à $0,008 \times 2$, ou à $0,016$ du poids moléculaire calculé à l'aide du coefficient K. On peut, par conséquent, la négliger dans beaucoup de cas.

111. — M. Beckmann (*Zeitsch. f. Phys. chem.*, novembre 1890) a fait un très grand nombre de déterminations de poids moléculaires par la méthode ébullioscopique, en employant la formule :

$$M = K \times \frac{P}{\Delta},$$

et en adoptant pour K la valeur fixe donnée pour chaque dissolvant dans le tableau de la page 57. Quoique ses expériences aient été faites sous des pressions différentes, et s'éloignant souvent de 15 millimètres, soit en plus, soit en moins de la pression normale 760, il n'a jamais fait subir de correction aux valeurs brutes ainsi obtenues. Les résultats n'en sont pas moins satisfaisants, et il est facile de s'assurer qu'ils n'auraient rien gagné à être corrigés de l'effet dû à la variation de pression.

112. — Pour donner une idée du degré d'approximation ainsi obtenu, je rapporte, ci-après, les résultats trouvés par ce savant pour le poids moléculaire du BENZILE $(C^6H^5CO)^2 = 210$, en dissolvant ce corps dans différents liquides volatils. Dans ces tableaux; P est le poids de Benzile contenu dans 100 grammes de dissolution, Δ est l'élévation du point d'ébullition, M le poids moléculaire trouvé pour le Benzile.

Benzile dans Benzine.

(Élévation moléculaire adoptée : $K = 26,7$.)

P	Δ	M
gr		
9,43	1,058	238
5,54	0,643	230
2,80	0,335	223
1,39	0,172	216

d'où, pour une dissolution infiniment diluée : **216.**

(Pression atmosphérique : 752.)

Benzile dans sulfure de carbone.

(Élévation moléculaire adoptée : 23,7.)

1,19	0,130	217.
------	-------	-------------

Benzile dans alcool.

(Élévation moléculaire : 11,5.)

11,98	0,494	279
8,24	0,367	258
5,45	0,257	244
2,98	0,148	232

d'où, pour une solution infiniment diluée : **218.**

(Pression atmosphérique : 774 mm.)

Benzile dans éther.

(Élévation moléculaire adoptée : 21,1.)

3,57	0,364	207
1,62	0,164	208

d'où, pour une solution infiniment diluée : **209.**

On voit, par là, que les valeurs limites de M, calculées pour une dilution infinie, sont assez rapprochées du véritable poids moléculaire du Benzile, qui est 210, même sous des pressions sensiblement différentes de 760 mm.

113. — La méthode ébullioscopique, ainsi pratiquée sans correction conduit à des résultats exacts à 5 p. 100 près de leur véritable valeur. Ce degré d'approximation est généralement suffisant pour le chimiste.

M. Beckmann a appliqué cette méthode à la détermination des poids moléculaires d'un très grand nombre de substances en faisant usage de huit dissolvants volatils différents. Le degré d'approximation obtenu a été partout à peu près le même que pour le Benzile dans la Benzine, c'est-à-dire de 5 p. 100. La correction pour les variations de la pression atmosphérique ne fait pas disparaître l'écart.

Il faut conclure de là que, dans la méthode ébullioscopique telle qu'elle est pratiquée par M. Beckmann, les causes d'erreur accidentelles dépassent celle qui résulte de ce que la pression atmosphérique est différente de 760 mm.

114. **Méthode comparative.** — L'emploi d'un coefficient fixe n'est légitime que si le dissolvant dont on dispose est tout à fait pur. Quand cette condition n'est pas remplie, il vaut mieux renoncer à l'emploi d'un tel coefficient et opérer par comparaison.

On détermine l'élévation du point d'ébullition Δ , produite en introduisant, dans 100 grammes du dissolvant volatil choisi, un poids P de la substance dont on veut déterminer le poids moléculaire. On mesure ensuite, avec le même appareil et dans les mêmes circonstances, l'élévation Δ_1 du point d'ébullition, produite dans 100 grammes du même dissolvant par un même poids P d'une autre substance fixe, *analogue* à la précédente, mais de poids moléculaire M_1 connu. Au moyen de ces données, on calcule le poids moléculaire M de la substance étudiée au moyen de la relation :

$$M = M_1 \times \frac{\Delta_1}{\Delta} \quad (25 \text{ quinter})$$

Exemple :

En employant, comme dissolvant, une benzine de pureté médiocre, se congelant à $+ 3^\circ$, on a eu : avec une dissolution renfermant 5 gr. 50 de *salol*, pour 100 grammes de benzine :

$$\Delta_1 = 0^\circ,599 ;$$

avec une dissolution renfermant 5 gr. 50 de *Benzile*, pour 100 grammes de benzine :

$$\Delta = 0^\circ,640.$$

Le poids moléculaire M_1 du *salol* étant supposé connu et égal à 214, le poids moléculaire M du *Benzile*, supposé inconnu, est donné par :

$$M = 214 \times \frac{0,599}{0,640}$$

d'où :

$$M = 200.$$

Avec les mêmes données, on aurait obtenu, en employant le coefficient $K = 26,7$ de M. Beckmann,

$$M = 229,$$

nombre qui s'éloigne de 210, poids moléculaire vrai du benzile, beaucoup plus que le précédent.

115. Inconvénients et avantages des méthodes tonométriques, appliquées à la détermination des poids moléculaires. — Les méthodes tonométriques, de quelque façon qu'on les applique à la détermination des poids moléculaires, sont toutes beaucoup moins exactes que la méthode cryoscopique.

Elles ne sont applicables qu'aux dissolutions concentrées. Elles ne le sont qu'à des substances fixes, ou à celles dont le point d'ébullition dépasse de 120 degrés, au moins, le point d'ébullition du dissolvant.

Elles sont donc, à la fois, moins précises et moins générales que la méthode cryoscopique.

Par contre, les méthodes tonométriques présentent les avantages suivants :

Elles permettent l'emploi de dissolvants qui ne sont pas solidifiables, tels que l'éther et l'alcool.

Elles permettent d'opérer à la température d'ébullition du dissolvant, et, par conséquent, d'expérimenter sur des corps insolubles ou peu solubles à froid.

Malgré tout, la méthode cryoscopique leur est presque constamment préférée.

La tonométrie n'en a pas moins rendu de grands services. Elle a permis de déterminer, comme je le montrerai plus loin, le poids moléculaire de plusieurs sels, en les dissolvant dans d'autres liquides que l'eau, tels que : l'éther, l'alcool, l'acétone, la pipéridine, la pyridine, etc. ; et même, comme on va le voir, de déterminer les poids moléculaires de plusieurs métaux, en les dissolvant dans le mercure.

116. Emploi du mercure comme dissolvant. Expériences de M Ramsay. — Les lois précédemment établies pour les tensions de vapeur des dissolutions des substances organiques dans les liquides volatils ordinaires, s'appliquent aux dissolutions des métaux dans le mercure. Ce fait intéressant a été établi par les expériences de M. Ramsay (*Journ. chem. soc.*, 1899, p. 521), faites au moyen de la méthode statique. Au moment de son travail, ce savant ne connaissait que l'expression primitive de ma loi tonométrique, qui est la suivante :

$$\frac{f - f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{M'} = 1, \quad (24)$$

expression dans laquelle M' est le poids moléculaire *physique* du dissolvant. Or, en ce qui concerne le mercure, ce poids moléculaire physique est inconnu.

M. Ramsay s'exprime comme il suit : « Comme la méthode de Raoult suppose la connaissance du poids moléculaire du dissolvant, la question se pose de savoir quel est le poids moléculaire du mercure liquide. Je pense qu'il est tout à fait invraisemblable, d'après les recherches que j'ai faites en commun avec le D^r S. Young, que la vaporisation du mercure ait pour effet d'altérer son poids moléculaire... Une autre preuve qu'on ne saurait contredire, de la non-association des atomes de mercure est fournie par les recherches de Kundt et Warburg (*Pogg. ann.*, 127, also, 135)... Il semble donc juste de considérer le poids moléculaire du mercure liquide comme égal à son poids atomique, 200. »

117. — La difficulté qui a préoccupé M. Ramsay, disparaît complètement quand, au lieu de l'expression primitive de ma loi (24), on emploie la suivante que j'ai donnée peu de temps après (voir p. 50) :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{M'} = \frac{d'}{d}, \quad (14)$$

expression dans laquelle M' est le poids moléculaire *chimique* (c'est-à-dire la particule la plus petite) du dissolvant, d' sa densité de vapeur saturée, d sa densité de vapeur normale.

Or, M' est connu pour le mercure, c'est 200.

Quant au rapport $\frac{d'}{d}$, on peut le calculer au moyen de la formule de Clausius qui, comme je l'ai démontré (p. 28), peut être mise sous la forme suivante :

$$\frac{d'}{d} = 1,988 \times \frac{M^2}{L_2 \times M' \times f} \times \frac{df}{dT}. \quad (2)$$

Si l'on opère à la température d'ébullition du mercure, comme l'a fait M. Ramsay, on a :

$$f = 760 \text{ mm}; T = 273 + 360; L_2 = 77; \frac{df}{dT} = 14,5.$$

Il en résulte :

$$\frac{d'}{d} = 0,993 ;$$

C'est-à-dire, pratiquement :

$$\frac{d'}{d} = 1 .$$

Introduisant cette valeur dans la formule fondamentale (p. 50), il vient :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{200} = 1 ;$$

d'où l'on tire :

$$M = 200 \times \frac{P}{100} \times \frac{f}{f-f'} .$$

relation qui peut donner la valeur de M, sans aucune hypothèse et avec toute l'exactitude nécessaire.

118. — Voici, comme exemple, les éléments du calcul du poids moléculaire du *lithium*, dissous dans le mercure. M. Ramsay, ayant dissous 0 gr.,0597 de *lithium* dans 100 grammes de mercure, a obtenu :

$$f = 763 \text{ mm } 6 ; f - f' = 12,9 .$$

Il en résulte, pour le poids *moléculaire* du lithium dans le mercure, au point d'ébullition :

$$M = 200 \times \frac{0,0597}{100} \times \frac{763,6}{12,9} ;$$

D'où

$$M = 7,06$$

Le poids moléculaire du lithium dissous dans le mercure est donc égal à son poids atomique ($Li = 7$).

119. — Des expériences analogues ont conduit M. Ramsay aux conclusions suivantes :

En dissolution dans le mercure, l'argent, le magnésium, le manganèse, le zinc, le cadmium, le gallium, le plomb, l'étain, le bismuth, l'or, ont des poids moléculaires égaux à leurs poids atomiques, comme le lithium. Quant au calcium et au baryum, ils y possèdent des poids moléculaires égaux à la moitié de leurs poids atomiques, c'est-à-dire égaux à leurs équivalents.

Si extraordinaire que cette dernière indication puisse paraître, elle doit être prise en sérieuse considération, en raison de la très haute autorité scientifique de M. Ramsay, et inciter à de nouvelles recherches dans cette direction.

Elle pourrait s'expliquer par la combinaison de deux atomes de métal alcalino-terreux avec un atome de mercure.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ÉLECTROLYTES

DISSOLUTIONS DES SELS DANS L'EAU

120. — Les phénomènes tonométriques, si simples en ce qui concerne les dissolutions des matières organiques, présentent une complication particulière pour les dissolutions des sels, des acides forts et des bases fortes, et généralement des électrolytes. La complication est surtout très grande pour les dissolutions de ces composés dans l'eau, parce que, contrairement à ce qui arrive pour les dissolutions des substances organiques, les molécules de constitution saline peuvent, suivant leur nature et leur concentration, s'hydrater, se déshydrater, s'associer, s'hydrolyser ou se dissocier à des degrés divers. Aussi, dans l'étude tonométrique des dissolutions salines, que nous allons faire, ne poursuivrons-nous pas la découverte des lois générales, comme l'ont fait infructueusement Von Babo, Wüllner, Tammann, Pauchon, Emden, Dieterici, Walker, et autres savants. Ces lois ont été découvertes par une autre voie ; elles sont maintenant connues, et elles ont été suffisamment exposées et établies dans les pages précédentes. Nous nous bornerons donc, dans ce qui suit, à rechercher comment, et sous quelles conditions, les lois en question peuvent s'appliquer aux dissolutions des sels dans différents dissolvants. Nous commencerons par l'étude des dissolutions des sels dans l'eau.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS DES SELS DANS L'EAU

121. — Nous avons vu page 51 que, pour les dissolutions

des substances organiques fixes dans un dissolvant quelconque, on a :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = \frac{d'}{d}; \quad (22 \text{ bis})$$

(f, f' tensions respectives des vapeurs de l'eau pure et de la dissolution à la même température ; n, n' nombres respectifs des molécules du corps dissous et du dissolvant ; d' densité réelle de la vapeur saturée, d sa densité théorique.)

Nous allons voir que pour les dissolutions des *sels* dans l'eau, et même dans d'autres dissolvants, cette relation cesse généralement d'être vérifiée, et qu'elle doit être remplacée par la suivante :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k \quad (20)$$

dans laquelle k est une quantité variable avec la nature du sel dissous.

122. — Pour l'eau, on a $\frac{d'}{d} = 1$ à zéro, et $\frac{d'}{d} = 1,03$ à 100 degrés.

Si n est le nombre de molécules dissoutes dans 100 grammes d'eau, n' devient $\frac{100}{18}$ ou 5,55.

Si, en même temps, nous convenons de nous placer constamment à 100° (à moins d'indication contraire), nous aurons pour les dissolutions aqueuses des matières organiques :

$$\frac{f-f'}{fn} = \frac{1,03}{5,55+n}. \quad (22 \text{ ter})$$

La quantité $\frac{f-f'}{fn}$ est ce que nous avons appelé la *diminution moléculaire de tension de la dissolution*. C'est, comme nous le savons déjà, une quantité fort importante, que nous allons étudier spécialement pour les dissolutions salines.

123. — Si les molécules dissoutes *ne se décomposent pas et restent dans le même état*, lorsqu'on fait varier la concentration, les variations de $\frac{f-f'}{fn}$ peuvent se calculer au moyen de la

formule précédente (22 *ter*). On constate alors que cette valeur est égale à 0,185 pour $n=0$, qu'elle diminue régulièrement quand n croît ; enfin, que ses variations sont représentées par une courbe très tendue qui tourne sa convexité vers l'axe des n , et qui se confond pratiquement avec une droite depuis $n=0$ jusqu'à $n=0,2$ dans 100 grammes d'eau, quand la solubilité du corps permet d'aller jusque-là.

124. — Toutes ces indications sont exactement vérifiées, pour les dissolutions des *substances organiques* dans l'eau, mais il en est tout autrement pour les *sels*. Les dissolutions salines présentent, en effet, des anomalies dont les principales sont les suivantes :

1° Pour les dissolutions aqueuses des sels (des acides forts et des bases fortes) la valeur de $\frac{f-f'}{fn}$ correspondant à $n=0$ est presque toujours beaucoup plus grande que 0,185 ; souvent même double ou triple de cette quantité ;

2° La variation de $\frac{f-f'}{fn}$ avec la concentration se fait généralement suivant une loi toute différente de celle qui vient d'être indiquée.

Nous verrons bientôt que la première de ces anomalies s'explique par l'ionisation, et la seconde par l'hydratation des sels dissous ou des *Ions* qui en proviennent.

Mais avant d'en venir aux explications, il convient d'exposer d'abord les faits observés.

125. — Si l'on prend pour ordonnées les diminutions moléculaires de tension $\frac{f-f'}{fn}$ (ou, ce qui est la même chose, $\frac{f-f'}{f \times P} \times M$) ; si, en même temps, on prend pour abscisses le nombre n de molécules de sel contenues dans 100 grammes d'eau, on constate que les variations de $\frac{f-f'}{fn}$ avec n sont représentées par des courbes très tendues, souvent même par des lignes presque droites, diversement inclinées sur l'axe des abscisses. La figure ci-contre représente les trois principales dispositions de ces courbes. Elles se rapportent au chlorure de lithium, au chlorure de rubidium, et à l'azotate de potasse.

Ces courbes ont été construites d'après les nombres ci-après, obtenus par M. Tammann (*loc. cit.*) :

$$\text{Diminutions moléculaires de tension } \frac{f-f'}{f''} \times 100$$

Sels dissous :	$n=0,1$	$n=0,2$	$n=0,3$	$n=0,4$	$n=0,5$	$n=0,6$	$n=0,7$	$n=0,8$
LiCl =	42,5	35,6	37,6	41,7	43,6	46,2	48,1	49,7
RbCl =	120,5	32,4	32,9	33,6	33,2	33,8	34,2	34,1
KAzO ³ =	101	27,8	26,4	25,3	24,5	23,2	22,4	20,9

126. — En jetant un coup d'œil sur ces courbes, on voit que, comme je l'ai annoncé, entre $n=0,1$ et $n=0,5$ pour

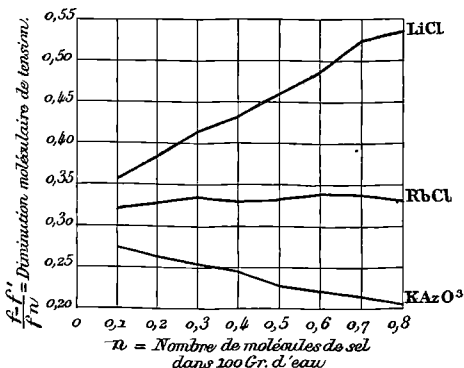


Fig. 6.

100 grammes d'eau, elles se confondent presque avec des lignes droites diversement inclinées sur l'axe des abscisses. Cette circonstance nous permettra de définir la position et l'inclinaison des lignes de diminution moléculaire de tension des différents sels d'une manière suffisamment exacte, au moyen de deux nombres se rapportant à deux valeurs distinctes de n . C'est ce que nous ferons dans le tableau suivant.

Dans ce tableau, la 1^{re} colonne renferme les formules chimiques des sels dissous, supposés anhydres, et leurs poids moléculaires.

La 2^e colonne indique le nombre n de molécules de sel dissoutes dans 100 grammes d'eau.

La 3^e colonne donne les valeurs, multipliées par 100, des

SELS DISSOUS	NOMBRE DE molécules dans 100 gr. d'eau.	$\frac{f-f'}{fn} \times 100$ à 100 degrés	MOLECULES D'EAU combinées avec une molécule	
			de sel dissous	de sel cristallisé
<i>Dissolutions pour lesquelles la courbe des $\frac{f-f'}{fn}$ s'éloigne des abscisses, quand n croît.</i>				
KFI = 58	0,2 = n	30,3	2,8 = x	2 Aq.
»	0,8	38,3		»
KOH = 56	0,1	38,8	3,6	2
»	0,5	47,8	»	»
NaOH = 40	0,1	30,0	2,9	2
»	0,8	40,0	»	»
NaCl = 58,4	0,1	33,2	2,6	0
»	0,6	38,7	»	»
NaBr = 102,7	0,1	34,2	2,8	2
»	0,8	44,1	»	»
NaI = 149,5	0,1	33,6	3,6	2
»	0,8	49,6	»	»
LiCl = 42,4	0,1	33,6	3,7	2
»	0,8	51,2	»	»
LiBr = 86,8	0,1	34,4	4,0	3(?)
»	0,8	56,2	»	»
LiI = 133,5	0,1	37,6	3,8	3
»	0,8	58,7	»	»
H ² SO ⁴ = 98	0,1	34,9	4,9	2(?)
»	0,6	54,2	»	»
MgSO ⁴ = 120	0,1	15,8	7,6	7
»	0,3	20,8	»	»
CuSO ⁴ = 159,5	0,1	16,4	7,5	5
»	0,3	21,3	»	»
CaCl ² = 110,7	0,1	51,7	9,1	6
»	0,3	73,1	»	»
SrCl ² = 158	0,1	51,1	8,1	6
»	0,3	68,7	»	»
ZnCl ² = 135,7	0,2	30,4	6,3	6(?)
»	0,6	42,7	»	»
CoCl ² = 129,8	0,1	45,7	7,4	6
»	0,3	59,6	»	»
NiCl ² = 129,4	0,1	48,6	7,8	6
»	0,3	64,4	»	»
Mg.2(AzO ³) = 148	0,1	55,2	7,75	6
»	0,3	76,6	»	»
Zn.2(AzO ³) = 189	0,1	51,3	5,58	6
»	0,4	73,6	»	»

SELS DISSOUS	NOMBRE DE molécules dans 100 gr. d'eau.	$\frac{f-f'}{fn} \times 100$ à 100 degrés	MOLECULES D'EAU combinées avec une molécule	
			de sel dissous	de sel cristallisé
<i>Dissolutions pour lesquelles la courbe des $\frac{f-f'}{fn}$ reste à peu près parallèle aux abscisses, quand n croît.</i>				
KCl = 74,5	0,1 = n	32,1	1,6 = x	0 Aq.
»	0,4	33,2	»	»
KBr = 118,8	0,1	31,8	1,8	0
»	0,7	34,9	»	»
KI = 165,6	0,3	36,2	1,5	0
»	0,8	37,0	»	»
RbCl = 120,6	0,1	32,4	1,2	0
»	1,0	32,5	»	»
AzH ⁴ Cl = 53,4	0,1	31,2	0,6	0
»	0,6	30,3	»	»
KCAzS = 97	0,2	32,1	1,1	0
»	0,8	32,8	»	»
AzH ⁴ CAzS = 76	0,2	30,2	0,7	0
»	1,0	28,7	»	»
NaClO ³ = 106,3	0,1	30,2	0,9	0
»	1,0	29,4	»	»
K ² CrO ⁴ = 194,5	0,1	38,8	1,9	0
»	0,2	39,5	»	»
Na ² SO ⁴ = 142	0,1	32,8	1,3	10
»	0,3	32,5	»	»
(AzH ⁴) ² SO ⁴ = 132	0,1	31,6	0,8	0
»	0,6	31,1	»	»
<i>Dissolutions pour lesquelles la courbe des $\frac{f-f'}{fn}$ se rapproche de l'axe des abscisses, quand n croît.</i>				
NaNazO ³ = 85	0,1	29,6	0,7	0
»	0,7	28,6	»	»
KAzO ³ = 101	0,1	27,8	0,7	0
»	0,9	20,2	»	»
AzH ⁴ AzO ³ = 80	0,2	27,7	0,9	0
»	1,0	23,6	»	»

diminutions moléculaires de tension de vapeur, c'est-à-dire

$$\frac{f-f'}{fn} \times 100 \text{ ou } \frac{f-f'}{f \times P} M \times 100 \text{ d'après M. Tammann.}$$

La 4^e colonne indique le nombre de molécules d'eau combinées avec une molécule de sel, *en supposant qu'il n'y a pas ionisation*. Ce nombre est calculé au moyen de la formule (20 ter) donnée plus loin page 92.

Enfin, la 5^e et dernière colonne rappelle le nombre de molécules d'eau d'hydratation contenues dans les sels cristallisés à la température ordinaire.

Ces deux dernières colonnes (4 et 5) ne doivent pas nous occuper quant à présent. Nous n'aurons à les considérer que plus loin, page 91, lorsque nous parlerons de l'hydratation des corps dissous.

127. — Relativement à la valeur absolue de la diminution moléculaire de tension $\frac{f-f'}{fn}$, ce tableau donne lieu aux remarques suivantes :

Pour une même concentration correspondant à $n = 0,1$ dans 100 grammes d'eau, cette valeur est à peu près la même pour les sels de même constitution :

Elle est voisine de 0,33 pour tous les sels alcalins à acides monobasiques (KCl, $\text{NaC}^2\text{O}^2\text{H}^3, \dots$) ;

Elle est voisine de 0,39 pour les sels alcalins neutres à acides bibasiques (à l'exception de Na^2SO^4 , et Am^2SO^4 , qui donnent des nombres plus faibles) ;

Elle est voisine de 0,51 pour les sels à métal biatomique et à acide monobasique (CaCl^2 , $\text{Zn}_2\text{AzO}^3, \dots$) ;

Enfin, elle est voisine de 0,16 pour les sels dont le métal et l'acide sont tous les deux biatomiques (MgSO^4 , CuSO^4, \dots).

Ainsi donc, pour tous les sels, à l'exception des sulfates magnésiens, la diminution moléculaire de tension est très supérieure à celle des matières organiques, qui est 0,185.

Nous verrons bientôt, que ce fait peut s'expliquer par l'ionisation des sels dissous.

128. — Relativement à la variation de $\frac{f-f'}{fn}$ avec la concentration, le tableau précédent donne lieu aux remarques ci-après :

1^o Les sels, pour lesquels $\frac{f-f'}{fn}$ est sensiblement indépendant de la concentration, cristallisent tous à l'état anhydre, à la température ordinaire (à l'exception du sulfate de soude.) C'est à eux que s'applique la loi de Wüllner (*Pogg. ann. B.* 103,

1858 ; B. 110, 1860) qui consiste à dire que : *à une même température, les diminutions relatives de tension de vapeur des dissolutions inégalement concentrées d'un même sel sont proportionnelles au poids de sel dissous dans un poids d'eau constant.*

2° Les sels pour lesquels $\frac{f-f'}{fn}$ décroît, quand la concentration augmente, sont exclusivement les azotates alcalins anhydres.

3° Les sels pour lesquels $\frac{f-f'}{fn}$ croît, quand la concentration croît, sont tous hydratés à l'état cristallisé (à l'exception de NaCl) ; et ceux pour lesquels cet accroissement est le plus marqué sont les plus hydratés.

Il y a donc une relation évidente entre l'effet de la concentration sur la diminution moléculaire de tension de vapeur et l'affinité pour l'eau du sel dissous.

Nous reviendrons (p. 92) sur ce point qui, jusqu'à ce jour, a échappé à l'attention des auteurs qui se sont occupés de tonométrie.

INFLUENCE DE L'IONISATION SUR LA TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS DES SELS DANS L'EAU

129. — A la fin d'un mémoire sur le point de congélation des dissolutions salines publié en 1885 (*Ann. de phys. et de chim.*, 6^e série, t. IV) je résumais, comme il suit, mes conclusions et celles des auteurs qui s'étaient occupés de ces liquides à d'autres points de vue : « La diminution des hauteurs capillaires, l'accroissement des densités, la contraction du protoplasma, l'abaissement du point de congélation, bref, la plupart des effets physiques produits par les sels sur l'eau dissolvante sont la somme des effets produits séparément par *leurs ions*, c'est-à-dire par les radicaux électro-positifs et électro-négatifs qui les constituent, et *qui agissent comme s'ils étaient simplement mélangés dans le liquide.* »

Cette conclusion doit s'appliquer également à la diminution relative de tension de vapeur, puisque, pour toutes les dissolutions faites dans un même dissolvant, il y a un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur (p. 29, formule 13).

130. — M. Arrhénius a expliqué ce fait expérimental en admettant qu'un certain nombre des molécules salines dissoutes se décomposent *réellement et complètement* en leurs *ions*, c'est-à-dire en leurs radicaux électro-positifs et électro-négatifs, dont la vieille théorie électro-chimique suppose l'existence.

131. — Pour expliquer les faits dans cette hypothèse, on est obligé d'attribuer aux *ions* les propriétés suivantes, qui en font des corps très particuliers, et tout à fait différents de tous les autres.

1° Les *ions* jouissent exclusivement de la propriété de transporter l'électricité à travers les dissolutions ;

2° Ils partagent avec les molécules la propriété d'abaisser le point de congélation et de diminuer la tension de vapeur des dissolutions, conformément à la loi générale (p. 78, formule 22 bis) ;

3° Ils sont tous solubles, car aucun d'eux ne se précipite jamais, de quelque façon qu'on s'y prenne ;

4° Ils sont tous fixes, car aucun d'eux ne distille jamais ;

5° Ils sont tous avides d'eau, car ils ne prennent naissance qu'au contact de l'eau, et il est absolument impossible de les en séparer.

Dans les dissolutions infiniment diluées, la décomposition des sels en *ions* est complète, mais dans les dissolutions ordinaires, l'ionisation n'est que partielle.

132. — Considérons une dissolution formée avec n molécules de sel dissoutes dans 100 grammes ou 5,55 molécules d'eau. Si un nombre a de ces n molécules de sel se décompose en ions, le nombre des molécules salines est réduit à $n - a$. En même temps, chaque molécule de sel disparue est remplacée par i ions, de sorte que les a molécules ionisées sont remplacées par ai ions. Il en résulte que le nombre total des particules dissoutes est, par suite de l'ionisation :

$$(1 - a + ai) n.$$

La diminution moléculaire de tension de vapeur qui est, lorsqu'il n'y a pas d'ionisation :

$$\frac{f - f'}{fn} = 0,185,$$

devient donc, après ionisation,

$$\frac{f-f'}{fn(1-a+ai)} = 0,185, \quad (38)$$

d'où l'on tire, pour la fraction a du sel dissous, qui se trouve ionisée :

$$a = \frac{\frac{f-f'}{fn} - 0,185}{0,185 \times (i-1)}. \quad (38 \text{ bis})$$

133. — C'est à l'aide de cette formule que tous les auteurs ont calculé le degré d'ionisation des sels dissous dans l'eau. Il y a lieu, à ce propos, de dire dans quelles conditions elle est applicable, et comment elle doit être appliquée.

Cette formule suppose que l'ionisation est la seule cause qui puisse modifier le rapport primitif entre le nombre des particules dissoutes et celui des molécules d'eau dissolvantes. Or, il n'en est probablement jamais ainsi, par suite de l'hydratation des sels et des ions.

Si q est le nombre des molécules d'eau fixées à l'état d'hydrates sur les $n(1-a+ai)$ particules dissoutes, le nombre des molécules *dissolvantes*, qui était primitivement de 5,55, devient $5,55 - q$, après l'hydratation de ces particules. Par suite, le nombre n_1 des particules dissoutes dans 5,55 molécules d'eau *libre* (ou dans 100 grammes de dissolvant) est :

$$n_1 = \frac{n(1-a+ai)5,55}{5,55-q}.$$

La quantité n , qui figure dans la formule (38 bis) doit donc être remplacée par n_1 , ce qui donne :

$$a = \frac{\frac{(f-f')(5,55-q)}{fn(1-a+ai)5,55} - 0,185}{0,185(i-1)}. \quad (39)$$

Les quantités q et a étant plus petites que n , tendent vers zéro en même temps que n . Il en résulte que, pour les dissolutions très étendues, ces quantités sont négligeables et que cette dernière expression de a se confond avec la première. En

d'autres termes, la formule (38) est applicable aux dissolutions étendues.

134. — Pour les dissolutions concentrées, cette formule (38) donne pour a des valeurs trop fortes. Dans ce cas, si l'on veut obtenir une valeur de a aussi exacte que possible, il faut la tirer de la formule (39) par la méthode des approximations successives, ou, plus simplement opérer de la manière suivante : on trace la courbe des $\frac{f-f'}{fn}$ en portant ces quantités en ordonnées et n en abscisses. Si, comme cela arrive ordinairement, cette courbe présente une partie rectiligne suffisamment étendue, on la prolonge jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées. L'ordonnée du point d'intersection représente la valeur de la diminution moléculaire de tension $\frac{f-f'}{fn}$ du corps dissous *supposé anhydre, mais avec le même état d'ionisation que dans la partie utilisée de la courbe*. C'est cette quantité, et non une autre, qu'il faut introduire dans la formule (38) pour avoir la valeur correcte de a .

Faute d'avoir procédé de cette manière, les auteurs qui se sont occupés de la question ont souvent trouvé pour a des valeurs beaucoup trop fortes.

135. **Degré d'ionisation.** — Les indications qui précèdent permettent de calculer la proportion a de sel ionisé dans les dissolutions concentrées, c'est-à-dire renfermant plus d'une molécule par litre. Nous présenterons des exemples de ce calcul pour cinq sels se rapportant aux principaux types de sels formés par des radicaux monoatomiques et des radicaux diatomiques.

PREMIER TYPE : Sels formés par deux radicaux monoatomiques.

EXEMPLE : *Chlorure de potassium, KCl.*

L'expérience montre que, pour les dissolutions de KCl, depuis $n = 0,1$ jusqu'à $n = 0,4$ molécules de sel pour 100 gr. d'eau, on a sensiblement à 100 degrés :

$$\frac{f-f'}{fn} = 0,34.$$

D'autre part,

$$x = 2 \text{ ions.}$$

L'expression (38) : $\frac{f-f'}{fn} = 0,185 (1 - a + xa)$ devient donc, dans ce cas :

$$0,34 = 0,185 (1 - a + 2a),$$

d'où l'on tire

$$a = 0,88;$$

C'est-à-dire que, sur 100 molécules de KCl, il y en a 88 de décomposées en K et Cl.

Il en est à peu près de même pour tous les sels anhydres de ce groupe (KBr, RbCl,...).

DEUXIÈME TYPE : Sels formés par deux ions positifs monoatomiques et un ion diatomique.

EXEMPLE : *Chromate de potasse*, K^2CrO^4 .

Pour les dissolutions de K^2CrO^4 , depuis $n = 0,1$ jusqu'à $n = 0,3$, pour 100 grammes d'eau, l'expérience donne, à 100 degrés :

$$\frac{f-f'}{fn} = 0,39.$$

D'autre part,

$$x = 3 \text{ ions.}$$

Il en résulte :

$$0,39 = 0,185 (1 - a + a \times 3)$$

d'où :

$$a = 0,58;$$

c'est-à dire que, dans ces limites de concentration, sur 100 molécules de K^2CrO^4 , il y en a 58 qui sont ionisées. Les autres sels du même type donnent des résultats pareils.

TROISIÈME TYPE : Sels formés d'un ion positif diatomique et de deux ions négatifs monoatomiques.

EXEMPLE : *Azotate de baryte* : $Ba_2(AzO^3)$.

Pour ce sel, l'expérience donne, à 100 degrés, pour $n = 0,1$:

$$\frac{f-f'}{fn} = 0,35 ;$$

D'ailleurs,

$$x = 3 \text{ ions.}$$

Il en résulte,

$$0,35 = 0,185 (1 - a + 3a)$$

d'où :

$$a = 0,47.$$

Il y a donc, pour l'azotate de baryte, 47 p. 100 des molécules qui sont ionisées.

Autre exemple : *Azotate de magnésie*, $Mg_2 (AzO^3)$.

On a, à 100 degrés, à l'origine :

$$\frac{f-f'}{fn} = 0,40.$$

D'ailleurs,

$$x = 3 \text{ ions.}$$

Il en résulte :

$$0,40 = 0,185 (1 + 2a),$$

d'où

$$a = 0,58.$$

Ici, donc, le nombre des molécules ionisées est de 58 p. 100.

QUATRIÈME TYPE : Sels formés par deux ions biatomiques.

EXEMPLE : *Sulfate de magnésie*, $MgSO^4$ (et sulfates magnésiens).

Ce type est particulièrement intéressant à cause de l'anomalie qu'il présente.

Les dissolutions de $MgSO^4$, vers $n = 0,1$, dans 100 grammes d'eau, à la température de 100 degrés, donnent à l'origine :

$$\frac{f-f'}{fn} = 0,133.$$

Comme ici,

$$x = 2 \text{ ions,}$$

on a :

$$a = \frac{0,133 - 0,185}{0,180}$$

d'où

$$a = - 0,29.$$

Ici donc a est négatif.

Ce singulier résultat montre que le nombre des molécules de sel, loin de se multiplier par suite de l'ionisation, diminue au contraire, comme si elles étaient partiellement géménées.

La même anomalie se présente pour les sulfates de zinc, de manganèse, de cuivre.

136. Explication de l'anomalie par excès des diminutions moléculaires de tension de vapeur. — On voit, par ce qui précède, que le nombre de particules dissoutes augmente, très généralement, par suite de la décomposition d'un nombre plus ou moins considérable de molécules salines en leurs ions constitutifs. La quantité n qui, dans la formule générale (20) page 41, représente le nombre de molécules de sel dans 100 grammes d'eau, est donc inférieur au nombre réel de particules dissoutes ; par suite, la valeur correspondante de k est trop forte.

L'ionisation explique donc très bien pourquoi, dans les dissolutions salines, la valeur de k est presque toujours très supérieure à l'unité et pourquoi la diminution moléculaire de tension est presque toujours notablement supérieure à la valeur normale 0,185.

137. Explication de l'anomalie par défaut. — On a vu que les sulfates magnésiens produisent tous une diminution moléculaire de tension inférieure à la normale 0,185. .

Ils se comportent donc comme s'ils n'étaient pas ionisés et, même, comme si un certain nombre de leurs molécules étaient géménées. La théorie de l'ionisation se trouve donc ici complètement dérouterée.

138. **Constance du degré d'ionisation dans les dissolutions concentrées des sels anhydres.** — Nous avons vu, par le tableau de la page 82 que, à la température de 100 degrés, la diminution moléculaire de tension de vapeur des sels *anhydres* reste souvent sensiblement constante dans des limites de concentration extrêmement étendues, depuis 0,1 jusqu'à 0,7 molécule de sel et plus; dans 100 grammes d'eau. D'après cela, il est probable que *le degré d'ionisation des sels dissous est sensiblement le même pour des degrés de concentration extrêmement différents, compris entre $n = 0,1$ et $n = 1$ molécule de sel dans 100 grammes d'eau.*

Ce fait extrêmement remarquable résulte également de mes recherches cryoscopiques.

139. — Il doit en être tout autrement dans les dissolutions étendues, car, d'après les indications concordantes de la conductibilité électrique et de l'abaissement du point de congélation, l'ionisation des sels, et, en général, des électrolytes, croît rapidement avec la dilution à partir de $n = 0,025$ jusqu'à $n = 0$ dans 100 grammes d'eau, pour devenir complète quand la dilution est extrême. Mais, jusqu'à présent, ce fait n'a pu être vérifié directement par la tonométrie pour les dissolutions aqueuses, faute d'une précision suffisante.

INFLUENCE DE L'HYDRATATION SUR LA TENSION DE VAPEUR
DES DISSOLUTIONS DES SELS DANS L'EAU

140. — J'ai montré précédemment (p. 41) que, pour les dissolutions aqueuses des substances fixes, *qui ne subissent aucune altération au contact de l'eau*, on a

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n'+n}{n} = k, \quad (20)$$

expression dans laquelle f et f' sont les tensions de vapeur respectives de l'eau pure et de la dissolution, à la même température; n et n' les nombres de molécules du corps dissous et de l'eau dissolvante, ces molécules étant à l'état de simple mélange; enfin k une quantité égale à $\frac{d'}{d}$ et par conséquent

voisine de l'unité pour les dissolutions aqueuses de toute nature et de toute concentration.

Pour les *substances organiques*, à toutes les températures comprises entre 0 et 100 degrés, la relation précédente s'applique avec une grande approximation. Pour les *substances salines*, au contraire, la valeur de k est presque toujours beaucoup plus grande que l'unité, et varie souvent avec la nature des sels dissous.

141. — Ces anomalies présentées par les dissolutions salines sont, comme on l'a vu plus haut, partiellement causées par l'ionisation des sels dissous. Nous allons montrer maintenant qu'elles sont dues, pour une autre part, à l'hydratation des sels et des ions libres.

Considérons le cas où il n'y a pas ionisation et supposons qu'un nombre x de molécules d'eau vienne à se combiner avec chaque molécule ou particule dissoute ; le nombre n des molécules dissoutes ne changera pas, tandis que le nombre n' des molécules dissolvantes sera diminué et deviendra $n' - nx$. La valeur de k n'en sera pas altérée, en vertu de la loi générale, mais $\frac{f-f'}{f}$ augmentera de manière à satisfaire à la relation :

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n' - (x-1)n}{n} = k. \quad (20 \text{ bis})$$

Étudions maintenant comment $\frac{f-f'}{fn}$ varie avec le degré d'hydratation x , et posons, pour abrégér

$$\frac{f-f'}{fn} = \delta, \quad (20 \text{ ter})$$

(δ étant ainsi la *diminution moléculaire de tension de vapeur*).

Représentons par $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \dots, \delta_e$ les valeurs que prend δ pour $x = 0, x = 1, x = 2, \dots, x = e$.

La formule précédente devient :

$$\begin{array}{ll} \delta_0 (n' + n) = k & \text{pour } x = 0 \\ \delta_1 \times n' = k & \text{pour } x = 1 \\ \delta_2 (n' - n) = k & \text{pour } x = 2 \\ \dots & \dots \\ \delta_e (n' + n - en) = k & \text{pour } x = e. \end{array}$$

Enfin, quel que soit x , si $n = 0$ on a, dans tous les cas :

$$\delta_y \times n = k, \quad (20 \text{ quater})$$

δ_y étant la valeur de $\frac{f-f'}{fn}$ à l'origine, c'est-à-dire calculée pour une dissolution infiniment diluée, qui aurait la même constitution. Cette valeur s'obtient par extrapolation des résultats correspondant à différentes valeurs de n supérieures à l'unité, ou mieux par une construction graphique.

142. — Prenons pour ordonnées les valeurs de δ , et, pour abscisses les valeurs de n ; convenons, comme d'habitude, que n exprimera le nombre de molécules existant dans 100 grammes d'eau, ce qui revient à faire n' constant et égal à 5,55 molécules d'eau.

Dans ce cas, les valeurs de δ , pour différents degrés de concentration, seront représentées par des lignes presque droites qui partiront d'un même point de l'axe des ordonnées, dont l'ordonnée sera $\frac{k}{5.55}$, et qui iront ensuite en divergeant.

143. — Pour le cas où $x = 0$, c'est-à-dire où les molécules dissoutes existent dans la dissolution à l'état anhydre, la ligne des δ_0 est une courbe très tendue, qui s'incline vers l'axe des abscisses, en tournant vers lui sa convexité. C'est ce qui arrive effectivement pour les azotates de potassium, de sodium, d'ammonium.

144. — Pour le cas où $x = 1$, c'est-à-dire lorsque chaque molécule ou particule dissoute existe dans la dissolution en combinaison avec une molécule d'eau, la ligne des δ_1 est une droite parallèle à l'axe des abscisses. Comme δ_1 n'est que le symbole abrégé de $\frac{f-f'}{fn}$, et que $n = \frac{P}{M}$, ... cela revient à dire que dans ce cas, la diminution relative de tension $\frac{f-f'}{f}$ est proportionnelle au poids P de substance dissoute dans un poids d'eau constant; ce qui n'est autre chose que la loi de Wüllner.

La loi de Wüllner s'applique donc aux dissolutions des corps

qui, en apparence, existent dans l'eau à l'état de *monohydrates*. Elle ne peut s'appliquer à d'autres (comparez p. 41).

Comme exemple de sels qui suivent la loi de Wüllner, on peut citer les chlorure, bromure, et iodure de potassium, le chlorure de rubidium, les sulfocyanures de potassium et d'ammonium, les sulfates de potassium et de sodium, ... tous sels qui cristallisent à l'état anhydre. mais dont les ions sont probablement monohydratés (voir p. 96).

145. — Lorsque l'on a $x > 1$, c'est-à-dire lorsque les molécules dissoutes sont combinées avec plus d'une molécule dissolvante, la ligne des δ est une courbe très tendue, qui s'écarte de l'axe des abscisses en tournant vers lui sa convexité, sous un angle α dont la tangente est sensiblement :

$$\text{Tg } \alpha = k(x - 1).$$

L'angle d'inclinaison de la ligne des δ sur l'axe des abscisses est donc d'autant plus grand que x est plus grand, c'est-à-dire que le degré d'hydratation du corps dissous est plus grand. A ce type appartiennent la potasse et la soude caustiques ; les chlorure, bromure et iodure de sodium ; l'acétate de soude ; le fluorure de potassium ; le chlorure de lithium ; le carbonate de potassium ; les chlorures de calcium, de strontium, de nickel, de cobalt ; les nitrates de magnésium, de zinc, de nickel, de cobalt ; les sulfates des mêmes bases ; bref, tous les sels qui cristallisent à l'état hydraté, à l'exception du sulfate de soude.

146. — Dans tous les cas, quelle que soit l'inclinaison de la ligne des δ sur l'axe des n , si on la prolonge jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, l'ordonnée du point d'intersection (ou ordonnée à l'origine) représente la valeur de δ ou de $\frac{f-f'}{fn}$ pour $n = 0$, c'est-à-dire pour une dilution infinie, dans l'hypothèse où la constitution du sel dissous reste la même.

Cette diminution moléculaire de tension à l'origine est indépendante du degré d'hydratation du corps dissous. En effet, pour $n = 0$, les différentes valeurs de δ , qui correspondent à des quantités différentes d'eau d'hydratation (p. 92), se ramènent toutes à $\delta \times n' = k$. Comme k et n' sont les mêmes, δ est le même pour tous les degrés d'hydratation du corps dissous.

147. — Pour établir les relations précédentes, nous avons supposé qu'il n'y avait pas d'ionisation. On peut les étendre au cas où le sel dissous subit une décomposition quelconque. Si l'on désigne par x le nombre moyen de molécules d'eau combinées avec chaque *particule* active, ion ou sel, on a, puisque, d'après l'expérience, la valeur de k pour un sel donné est indépendante de n , aux degrés de concentrations considérés :

$$\delta_e (n' + n - xn) = \delta_y \times n'$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{n'}{n} \times \frac{\delta_e - \delta_y}{\delta_e} + 1. \quad (20 \text{ quinter})$$

148. — Appliquons cette formule au calcul de l'eau d'hydratation du *fluorure de potassium* en dissolution dans l'eau, en utilisant, comme précédemment, les données numériques de M. Tammann.

Si nous convenons de désigner par n le nombre de molécules de sel anhydre dissoutes dans 100 grammes d'eau, le nombre n' de molécules d'eau sera $\frac{100}{18}$ ou 5,55 ; on a d'ailleurs, à 100 degrés ;

pour $n = 0, \dots$	$\delta_y = 0,302$
pour $n = 0,8, \dots$	$\delta_e = 0,377$
Il en résulte $\dots \delta_e - \delta_y = 0,075$	

et

$$x = \frac{0,0075}{0,0377 \times 0,8} \times 5,55 + 1.$$

ou

$$x = 2,38.$$

Ainsi, d'après cela, la molécule de KFl dissoute dans l'eau, à 100 degrés, serait combinée avec 2,38 molécules d'eau. On sait que ce sel cristallisé en renferme deux.

149. — C'est au moyen d'un calcul tout semblable et à l'aide des résultats de Tammann que j'ai obtenu les chiffres qui

figurent dans la quatrième colonne du tableau de la page 81 et suivantes, comme représentant le nombre de molécules d'eau combinées, à 100 degrés, avec chaque molécule de sel dissous, celui-ci étant supposé *non ionisé*. Dans la cinquième colonne du même tableau, j'ai inscrit le nombre de molécules d'eau d'hydratation des sels cristallisés à la température ordinaire. Or *il y a entre les nombres de ces deux colonnes (4 et 5) une concordance qui saute aux yeux.*

150. — Pour achever de mettre ce fait en lumière, je rapproche dans le tableau ci-après les *moyennes* des nombres qui, dans les colonnes (4 et 5) du tableau de la page 81, représentent les nombres de molécules d'eau combinées avec 1 molécule de sel dissous et avec 1 molécule de sel cristallisé.

Sels qui cristallisent à l'état anhydre.	Nombre moyen de molécules d'eau combinées avec une molécule de sel.	
	dissous.	cristallisé.
KCl, KBr, KI, RbCl, AmCl KCyS, AmCyS NaClO ³ , K ² CrO ⁴ , Am ² SO ⁴ NaAzO ³ , KAzO ³ , AmAzO ³	1,1	0
Sels qui cristallisent avec 2 molécules d'eau :		
KFl, KOH, NaOH, NaBr NaI, LiCl	3,2	2
Sels qui cristallisent avec 5, 6 ou 7 molécules d'eau :		
Zn ₂ (AzO ³), Mg ₂ (AzO ³), NiCl ² , CoCl ² ZnCl ² , SrCl ² , CaCl ² , CuSO ⁴ , MgSO ⁴	7,4	6

En présence de ces chiffres, nous croyons pouvoir formuler la conclusion suivante : *Les sels qui cristallisent à l'état hydraté existent également à l'état hydraté dans leurs dissolutions, à 100 degrés et, souvent à un degré d'hydratation plus avancé que dans leurs cristaux.*

151. — *La différence peut s'expliquer par l'hydratation des ions qui proviennent de la décomposition des sels.* Si, par exemple, $\frac{n}{2}$ molécules anhydres de KCl se décomposent en ions, il en

résulte $\frac{n}{2} \times 2$ ions dont chacun s'unit avec une molécule d'eau.

Tout se passe donc alors comme si les n molécules de KCl s'étaient combinées avec une molécule d'eau. L'hydratation des ions explique donc pourquoi, même à 100 degrés, les sels anhydres (tels que KCl, KCrO_4 , etc.) se comportent tonométriquement dans leurs dissolutions, à peu près comme s'ils étaient monohydratés. Elle explique également pourquoi les sels hydratés paraissent plus hydratés à l'état dissous qu'à l'état cristallisé. C'est un argument puissant en faveur de l'hydratation des ions et de la théorie chimique de l'ionisation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DIMINUTION
DE TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS DES SELS DANS L'EAU

152. — L'influence de la température, sur la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ des dissolutions des sels dans l'eau, a été étudiée très soigneusement par Von Babo, Regnault, Wüllner, V. Helmholtz, Moser, Tammann, etc. Les données accumulées ont été très nombreuses; on a noté les cas de constance et de variation; néanmoins, les meilleurs auteurs n'ont trouvé aucune loi dans cet ordre de faits, ni entrevu aucune explication. J'espère pouvoir aller plus loin; et, tout d'abord, pour légitimer mes conclusions, je vais présenter un tableau comparatif des diminutions moléculaires de tension d'un assez grand nombre de dissolutions salines à zéro et à 100 degrés.

153. — Je n'ai pas cru devoir utiliser les diminutions moléculaires de tension qui ont été directement mesurées à zéro par M. Diétérici, parce qu'elles ne sont pas assez nombreuses et qu'elles n'inspirent pas une confiance assez générale (p. 20).

154. — J'ai préféré déduire les tensions de vapeur des dissolutions, vers zéro, des valeurs trouvées pour les abaissements du point de congélation. Rien n'est plus simple. Nous savons, en effet (p. 32) que l'on a nécessairement pour

les dissolutions aqueuses de toute nature, à la température 0° :

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{C}{104}, \quad (40)$$

C étant l'abaissement du point de congélation, et f' et f les tensions de vapeur respectives de la dissolution considérée et de l'eau pure, à une même température voisine de zéro.

155. — Dans le tableau ci-après, les valeurs de $\frac{f-f'}{f}$, à zéro, ont été calculées en divisant par 104 les abaissements du point de congélation C donnés par Rüdorff et de Coppet.

Les valeurs de $\frac{f-f'}{f}$, à 100 degrés, sont celles qui ont été obtenues directement par M. Tammann, pour les mêmes dissolutions, au même degré de concentration.

Ces quantités ne sont certainement pas rigoureusement exactes ; mais, comme elles ont toutes été obtenues par les mêmes observateurs et les mêmes méthodes, il y a bien des chances pour que les erreurs commises soient toutes dans le même sens et qu'elles ne masquent pas la signification des phénomènes.

156. — Dans ce tableau, la première colonne indique le nom du sel (acide, ou base) dissous dans l'eau.

La deuxième colonne indique le nombre n de molécules de sel (supposé anhydre) dissoutes dans 100 grammes d'eau. Ce nombre est toujours 0,1 ou 0,2.

La troisième colonne comprend les valeurs des diminutions moléculaires de tension $\frac{f-f'}{f \times P} \times M$ à zéro, calculées en divisant C par 104.

La quatrième colonne renferme les valeurs de $\frac{f-f'}{fP} \times M \times 100$, à 100 degrés, obtenues par M. Tammann.

Enfin, la cinquième et dernière colonne contient les différences des diminutions moléculaires de tension obtenues à zéro et à 100 degrés pour les mêmes dissolutions.

Formule du sel dissous.	n nombre de molécules dans 100 gr. d'eau.	$\frac{f-f'}{fP} \times M \times 100$		Différence d'hydratation moléculaire pour $n = 0,1$ à 0° et à 100°.
		à zéro.	à 100.	
<i>Nitrates anhydres.</i>				
NaAzO ³	0,2	27,9	30,3	— 1,2
Ca (AzO ³) ₂	0,1	45,7	49,2	— 3,5
Sr (AzO ³) ₂	0,1	37,8	42,3	— 4,5
Pb (AzO ³) ₂	0,1	25,4	31,4	— 6
		Moyenne		— 3,8
<i>Chlorures, bromures iodures anhydres.</i>				
KCl	0,2	32,7	32,2	+ 0,25
KBr	0,2	35,1	32,7	+ 1,2
KI	0,2	33,4	33,1	+ 0,15
NaCl	0,2	34,9	33,9	+ 0,5
		Moyenne		+ 0,6
<i>Nitrates hydratés.</i>				
Mg (AzO ³) ₂	0,1	60	54,2	+ 5,8
Ni (AzO ³) ₂	0,1	56	48,4	+ 7,6
Zn (AzO ³) ₂	0,1	56,3	49,5	+ 6,8
Cd (AzO ³) ₂	0,1	64	47,2	+ 6,8
		Moyenne		+ 6,8
<i>Hydrates, chlorures bromures iodures hydratés.</i>				
NaOH	0,2	34,2	32	+ 1,1
NaBr	0,2	36,5	36,3	+ 0,1
NaI	0,2	37,7	37,5	+ 0,1
Na C ² H ³ O ²	0,2	48,2	34,1	+ 7
CaCl ²	0,2	61,7	61,8	+ 0,25
SrCl ²	0,2	71,3	59,4	+ 6
BaCl ²	0,1	55,1	47,7	+ 7,4
CoCl ²	0,2	82,4	54,5	+ 14
NiCl ²	0,1	56,2	48,4	+ 7,8
		Moyenne		+ 4,9
<i>Sulfates hydratés.</i>				
Na ² SO ⁴	0,1	34,8	32,7	+ 2,1
H ² SO ⁴	0,2	47,7	40,3	+ 3,7
MgSO ⁴	0,1	19,6	16,1	+ 2,5
ZnSO ⁴	0,2	21,6	13,7	+ 4
MnSO ⁴	0,2	25,9	13,9	+ 6
CuSO ⁴	0,1	18,4	16,3	+ 2,1
		Moyenne		+ 3,4

157. — Ce tableau montre :

1° Que les diminutions moléculaires de tension de vapeur croissent, quand la température croît, pour tous les azotates anhydres. Ces sels étant polymérisés, suivant toute probabilité, ce phénomène peut s'expliquer par la dépolymérisation, par la chaleur des molécules dissoutes.

2° Que ces quantités diminuent, au contraire, pour tous les autres sels, quand la température croît.

Cette diminution est d'autant plus forte que les sels sont plus hydratés à l'état cristallisé. Elle est, en effet, *en moyenne*, pour $n = 0,1$ dans 100 grammes d'eau, quand la température monte de 0 à 100 degrés :

de 2 p. 100	pour les sels anhydres (les azotates anhydres exceptés),
de 14 p. 100	pour les chlorures hydratés,
de 20 p. 100	pour les nitrates hydratés, .
de 21 p. 100	pour les sulfates hydratés.

158. — Nous avons vu plus haut qu'une hydratation du sel dissous a pour effet d'accroître la diminution moléculaire de tension ; une déshydratation du sel dissous doit donc nécessairement produire un effet contraire. Comme une élévation de température provoque cette déshydratation, elle doit, en même temps, affaiblir $\frac{f-f'}{fn}$. L'effet constaté s'explique donc très bien par la déshydratation des sels en liqueur chaude. Cette explication est confirmée par ce fait que l'effet en question ne se produit presque pas pour les sels anhydres.

159. — On conçoit la possibilité de préciser davantage en calculant, au moyen des données et des formules connues, le degré d'hydratation des sels dissous à 0 et à 100 degrés. Malheureusement, ce calcul est difficile pour la plupart des dissolutions salines à 0°, parce que les courbes représentatives des variations des diminutions moléculaires de tension avec la concentration, s'éloignent par trop de la ligne droite. J'ai pu, cependant, le faire d'une manière satisfaisante pour quelques sels, et voici les résultats obtenus :

	NOMBRE DE MOLÉCULES D'EAU combinées avec une molécule de sel dissous.		DIFFÉRENCE
	à zéro	à 100 degrés	
KBr	2,8 Aq.	1,8 Aq.	1 Aq.
KI	2,5	1,5	1
CaCl ²	12,0	9,1	2,8
SrCl ²	12,5	8,1	4,4
NiCl ²	20,8	7,8	12,2
CoCl ²	18,6	7,4	11,2

D'après cela, on peut conclure que la diminution qu'une élévation de température, de 100 degrés fait subir aux valeurs de $\frac{f-f'}{fn}$ de tous les sels hydratés, est, en grande partie, produite par une déshydratation partielle du sel dissous.

160. — Les nombres de molécules d'eau, qui figurent dans ce tableau, sont calculés en admettant que le sel n'est pas ionisé. Pour arriver à une plus grande approximation, il faudrait pouvoir tenir compte du nombre de molécules d'eau que peut fixer chaque ion à 0 et à 100 degrés; mais cette connaissance nous fait absolument défaut. Nous ne savons même pas si ce nombre varie avec la température. Mais, quelque hypothèse que l'on puisse faire à cet égard, la conclusion précédente ne s'en impose pas moins.

161. — En terminant, nous remarquerons que, pour les dissolutions salines concentrées, les valeurs de $\frac{f-f'}{fn}$ (ou $\frac{f-f'}{fP} \times M$) varient beaucoup moins avec la concentration, quand on les mesure à 100 degrés que quand on les mesure à plus basse température. Ce fait a d'ailleurs été implicitement démontré par les expériences exécutées, dans un autre but, par Regnault, sur les dissolutions d'acide sulfurique (*Ann. Ch. Phys.*, 3^e série, t. XV, 1845), par R. v. Helmholtz, sur H²SO⁴ et NaCl (*Wied. ann.*, B. 27, 1886), par Moser; sur ZnCl², ZnSO⁴, CuSO⁴, CdI² (*Wied. ann.*, B. 14, 1881), et par M. Tammann, sur 40 sels différents (*Mém. de l'acad. I. des sciences de Saint-Petersbourg*, VII série, t. XXXV, 1887).

Il en résulte que les recherches en vue de déterminer le degré d'hydratation et la constitution des sels en dissolution concentrée, faites par Rüdorff et M. de Coppet par la méthode cryoscopique, pourraient probablement être reprises avec succès et complétées par les méthodes tonométriques.

CHAPITRE V

SUITE DES ÉLECTROLYTES

SELS DISSOUS DANS L'ALCOOL

162. — Parmi les dissolvants neutres, l'alcool éthylique est un de ceux qui se rapprochent le plus de l'eau et qui sont capables de dissoudre le plus grand nombre de sels. L'étude des diminutions de tensions de vapeur produites par les sels en solution alcoolique présente donc un grand intérêt. Malheureusement, elle est loin d'avoir été faite aussi complètement et aussi soigneusement que l'étude correspondante des sels en solution aqueuse. L'influence de la température n'a pas été examinée. Quant à l'influence de la concentration, elle n'a été étudiée par chaque auteur que dans des limites assez rapprochées. Il en résulte que pour obtenir des renseignements suffisants sur les diminutions moléculaires de tension des dissolutions de même nature, mais de concentrations très différentes, j'ai été obligé de m'adresser à différentes sources, ce qui est toujours fâcheux.

163. — Pour les dissolutions les plus concentrées, renfermant plus de un dixième de molécule de sel pour 100 grammes d'alcool, j'ai emprunté les données à mes anciennes publications (*Ann. de Chim. et Phys.*, 6^e série, t. XX, juillet 1890).

Pour les dissolutions moyennement concentrées, renfermant de 0,05 à 0,02 molécule de sel pour 100 grammes d'alcool, j'ai utilisé les résultats de M. Beckmann (*Zeitsch. f. Phys. Chem.*, vol. V, novembre 1890).

Enfin, pour les dissolutions très étendues, renfermant de 0,02 à 0,1 molécule de sel pour 100 grammes d'alcool, j'ai fait usage des données de M. Wœlfel (*Ann. der Phys. und Chem.*, vol. V, 1896).

164, — Comme les résultats fournis par les deux auteurs allemands sont exprimés en *élévation du point d'ébullition*, j'ai dû, pour les rendre comparables aux miens, les traduire en *diminution de tension de vapeur*. L'opération est facile. Si l'élévation du point d'ébullition Δ est voisine de 1° (voir p. 7), on a :

$$\frac{f-f'}{f} = \Delta \times \frac{df}{dT \times f}. \quad (b)$$

On sait, d'ailleurs, que pour l'alcool (p. 85)

$$\frac{f}{df/dT} = 24,8 ;$$

Il en résulte

$$\frac{f-f'}{fn} = \frac{\Delta}{n} \times \frac{1}{24,8}.$$

C'est-à-dire que, pour obtenir la diminution moléculaire de

P	n	$\frac{f-f'}{fn}$
POIDS D'ACÉTATE dans 100 gr. d'alcool	MOLÉCULES DE SEL dans 100 gr. d'alcool	DIMINUTION moléculaire de tension
<i>Résultats de Raoult.</i>		
gr. 24, 22	0,2471	0,382
15, 30	0,1561	0,416
4, 16	0,0424	0,454
<i>Résultats de Beckmann.</i>		
gr. 10, 87	0,1109	0,443
5, 89	0,0601	0,467
3, 56	0,0363	0,484
1, 16	0,0119	0,552
<i>Résultats de Wælfers.</i>		
3, 90	0,03975	0,4686
3, 10	0,03160	0,4874
2, 31	0,02354	0,5194
1, 34	0,01365	0,5494

tension de vapeur des dissolutions alcooliques, il suffit de diviser, par 24,8, l'élévation moléculaire du point d'ébullition, sous la pression atmosphérique 760 mm.

C'est en opérant sous cette pression que tous les résultats, rapportés dans les tableaux ci-joints, ont été obtenus.

165. — Pour donner une idée du degré de concordance des résultats obtenus, par les auteurs précités, pour les valeurs de $\frac{f-f'}{fn}$ d'un même sel à différents degrés de concentration, je rapporte ci-dessous les nombres trouvés par Raoult, Beckmann et Woelfer, pour l'acétate de potassium en dissolution dans l'alcool.

166. — Ces résultats sont représentés dans le graphique ci-contre (fig. 7) :

Ceux de M. Woelfer, par une croix entourée d'un triangle,

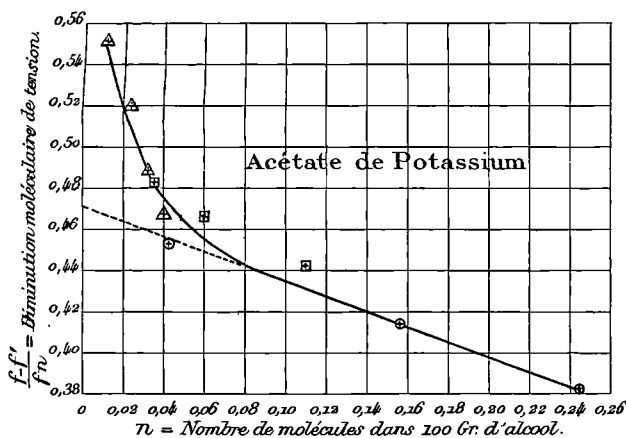


Fig. 7.

ceux de M. Beckmann, par une croix entourée d'un carré ; ceux de M. Raoult sont entourés d'un cercle.

La courbe, tracée de sentiment, correspond à la moyenne de ces résultats.

167. — C'est à l'aide de graphiques pareils que j'ai obtenu

les nombres rapportés dans le tableau suivant, et que je donne comme *la moyenne, aussi exacte que possible, des résultats publiés par les auteurs pour représenter les diminutions molé-*

SEL DISSOUS dans l'alcool	n NOMBRE DE MOLÉCULES de sel dans 100 gr. d'alcool	$\frac{f-f'}{fn} \times 100$ à 78 degrés
LiCl = 42,5	0,20	0,861
»	0,10	0,660
»	0,050	0,540
»	0,025	0,582
NaI = 149,5	0,10	0,644
»	0,050	0,596
»	0,025	0,584
CaCl ² = 111	0,30	0,601
»	0,20	0,572
»	0,10	0,522
»	0,050	0,497
»	0,025	0,490
»	0,010	0,520
Ca ₂ (AzO ³) = 164	0,20	0,435
»	0,10	0,433
»	0,050	0,438
»	0,025	0,448
»	0,010	0,510
KC ² H ³ O ² = 98	0,25	0,382
»	0,20	0,396
»	0,10	0,435
»	0,050	0,465
»	0,025	0,489
»	0,010	0,540
NaClO ⁴ = 122,5	0,100	0,474
»	0,050	0,457
HgCl ² = 271	0,10	0,463
»	0,050	0,472
»	0,025	0,472
»	0,010	0,471

culaires de tension des sels les plus solubles dans l'alcool, vers 78 degrés.

Je n'ai généralement pas fait état des résultats correspondant à une élévation du point d'ébullition moindre que 0°,1, et qui me paraissent sans signification sérieuse.

168. — Les courbes représentatives des variations de la diminution moléculaire de tension avec la concentration se rapportent à trois types, caractérisés par la direction de la partie à peu près rectiligne, qui correspond aux dissolutions concentrées. Dans le premier type, cette partie s'écarte de l'axe des ordonnées ; exemples : iodure de sodium, chlorure de lithium. Dans le second type, elle reste parallèle à l'axe des ordonnées ; exemple : azotate de chaux, perchlorate de sodium, chlorure mercurique. Dans le troisième, elle s'en rapproche ; exemple : acétate de potassium.

169. L'inclinaison, sur l'axe des ordonnées, de la branche des grandes concentrations est dans la dépendance directe de l'affinité du sel dissous pour l'alcool. — Comme nous l'avons déjà expliqué (p. 95), à l'occasion des dissolutions aqueuses, le nombre x de molécules d'alcool combinées avec une molécule de sel dissous, au degré de concentration moyen qui correspond à la partie utilisée de la courbe, est (en remarquant qu'ici $n' = \frac{100}{46}$)

$$x = \frac{100}{46} \times \frac{\delta_e - \delta_y}{\delta_e \times n} + 1, \quad (20 \text{ ter})$$

expression dans laquelle δ_e est la valeur de $\frac{f-f'}{fn}$ qui, dans chaque série, correspond à la plus grande valeur de n ; et δ_y celle qui correspond à une valeur de n infiniment petite, valeur limite que l'on obtient en prolongeant la partie rectiligne de la courbe jusqu'à l'axe des ordonnées. Le calcul de x , ainsi effectué, conduit à des résultats intéressants.

170. — Par exemple, pour le chlorure de calcium, on a :

$$\begin{aligned} n &= 0,2 \dots \delta_e = 0,572 \\ n &= 2 \dots \delta_y = 0,470 \end{aligned}$$

Il en résulte,

$$x = \frac{100}{46} \times \frac{0,572 - 0,470}{0,572 \times 0,2} + 1$$

et finalement,

$$x = 3.$$

Or, le chlorure de calcium cristallisé dans l'alcool renferme 3,5 molécules d'alcool, nombre très voisin du précédent.

Pour le chlorure de lithium, on a :

$$\begin{aligned} n &= 0,2 & \delta_e &= 0,861 \\ n &= 0, & \delta_y &= 0,450 \end{aligned}$$

ce qui conduit, par un calcul pareil, à :

$$x = 5,1;$$

or, le chlorure de lithium cristallisé dans l'alcool renferme également 5 molécules d'alcool combiné.

D'autres expériences ont donné des résultats semblables. Il en résulte une conséquence importante qui est la suivante : *dans les dissolutions alcooliques concentrées, les sels existent à l'état d'alcoolates, renfermant à peu près le même nombre de molécules d'alcool qu'à l'état cristallisé.* On se rappelle que nous avons été conduits à une conclusion analogue, pour les dissolutions aqueuses concentrées (p. 96).]

171. — Le parallélisme des courbes avec l'axe des abscisses correspond théoriquement, ici comme dans les dissolutions aqueuses (p. 93) au cas où le sel dissous est combiné avec une molécule de dissolvant. En fait, il se produit avec plusieurs sels qui ne forment avec l'alcool aucune combinaison cristallisée (NaClO^4 , Ca. 2 AzO^3 , HgCl^2), et qui pourtant ne s'ionisent pas.

172. — Quant aux courbes qui, comme celles de l'acétate de potassium, s'inclinent vers l'axe des abscisses, à mesure que la concentration croît, elles indiquent que le sel dissous n'est combiné avec aucune quantité d'alcool, ou que ses molécules sont partiellement gémées.

173. — En ce qui concerne la valeur absolue de la diminution moléculaire de tension de vapeur des solutions alcooliques, on constate ce qui suit :

Les sels, pour lesquels la diminution moléculaire de tension est à peu près indépendante de la concentration à partir de $n = 0,25$, dans 100 grammes d'alcool, présentent tous, pour cette diminution moléculaire, la même valeur, et celle-ci est la

même que pour les matières organiques, c'est-à-dire 0,47. Elle est, en effet, de 0,475 pour le chlorure mercurique, de 0,47 pour le perchlorate de sodium, de 0,44 pour l'azotate de calcium.

Pour les sels qui présentent, à partir de $n = 0,04$, dans 100 grammes d'alcool, des valeurs régulièrement variables avec la concentration, la diminution moléculaire de tension à l'origine est également voisine de 0,47. Elle est de 0,47 pour le chlorure de calcium, de 0,46 pour le chlorure de lithium, de 0,48 pour l'acétate de potassium. Or, on sait que cette valeur à l'origine est celle que posséderait le sel en dissolution infiniment diluée, si, malgré la dilution, la constitution du sel restait la même ou variait suivant la même loi que dans la partie rectiligne de la courbe. Elle correspond donc au cas où le sel dissous ne serait ni combiné avec le dissolvant, ni polymérisé.

174. — A ne considérer que ce résultat remarquable, on serait porté à conclure, comme je l'ai fait moi-même autrefois, que les sels produisent l'abaissement moléculaire normal et, par conséquent, ne s'ionisent pas en solution alcoolique.

175. — Si l'on calcule la proportion a des molécules salines ionisées, à l'aide de la formule (38), page 86, dans laquelle 0,185 est remplacée par 0,46,

$$a = \frac{\frac{f-f'}{fn} - 0,46}{0,46(i-1)},$$

en y introduisant la valeur de $\frac{f-f'}{fn}$ à l'origine, on trouve, quand on utilise la partie de la courbe qui correspond aux dissolutions concentrées :

$$a = 0 \text{ pour LiCl, CaCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{Ca}_2(\text{Azo}^3), \text{NaClO}_4,$$

$$a \pm 0,046 \text{ pour KC}^2\text{H}^3\text{O},$$

$$a = 0,225 \text{ pour NaI};$$

L'ionisation est donc sinon toujours, du moins le plus souvent, à peu près nulle dans les dissolutions alcooliques quelque peu concentrées.

176. — D'après les récentes expériences de M. Wœlfer, il n'en est plus ainsi pour les dissolutions étendues.

Les dissolutions alcooliques des sels, dès qu'elles sont assez étendues pour renfermer moins de 0,04 de molécule dans 100 grammes d'alcool, présentent une diminution moléculaire de tension rapidement croissante, quand on les étend d'alcool. La loi de dilution d'Ostwald n'est pas vérifiée ; mais le fait n'en indique pas moins une ionisation marquée, d'autant plus grande que les solutions alcooliques sont plus étendues, et qui atteint souvent la proportion de 30 p. 100.

177. — Les faits précédents ont été observés par M. Wœlfer à l'aide d'un appareil ébullioscopique de Beckmann, de petite dimension. Tandis que M. Beckmann opérait sur 60 grammes de dissolution, M. Wœlfer n'en employait que 12 grammes. Aucune mesure n'était prise pour vaincre l'inertie du thermomètre. Le dosage y était rendu difficile ; la séparation d'une partie du dissolvant, sous forme de gouttelettes adhérentes aux surfaces de verre touchées par la vapeur, y produisait une erreur relativement importante. On s'est étonné que, dans ces conditions, M. Wœlfer ait pu obtenir des résultats d'une précision exceptionnelle. Ses conclusions, en attendant confirmation, n'en doivent pas moins être prises en considération.

178. — M. Wœlfer a également expérimenté sur des dissolutions de sels divers dans l'alcool méthylique. Il est arrivé à des conclusions toutes semblables.

179. — Il est à noter que les dissolutions alcooliques concentrées des sels, dans lesquelles la tonométrie n'indique aucune ionisation certaine, conduisent cependant bien l'électricité.

D'après la théorie électrique de l'ionisation, la fraction ionisée d'un sel serait 3 fois moindre dans l'alcool que dans l'eau, toutes choses égales d'ailleurs. Cette indication est, comme on vient de le voir, complètement en désaccord avec les observations tonométriques.

DISSOLVANTS NON HYDROXYLÉS

180. — On a également étudié, au point de vue tonométrique, les dissolutions des sels dans des dissolvants non hydro-

xylés, tels que l'acétone, l'éther, le sulfure d'éthyle, la pyridine, etc. ; mais cette étude a surtout été faite dans le but de déterminer leurs poids moléculaires. Les auteurs se sont bornés à donner la valeur des poids moléculaires des sels dissous, telle qu'on l'obtient en appliquant les formules connues à leurs observations. Si le poids moléculaire ainsi trouvé, pour un sel, est égal au poids moléculaire véritable, ou probable, on en conclut que la diminution moléculaire de tension de vapeur est *normale* ; que le sel se comporte comme une substance organique neutre ; enfin qu'il n'est pas ionisé. Toutes les expériences ont d'ailleurs été faites par la méthode d'ébullition.

181. Sels dissous dans l'éther. — M. Lespieau, à l'aide de mon appareil ébullioscopique, a obtenu les résultats suivants, pour divers sels en dissolution dans l'éther. (*Comptes rendus*, 20 décembre 1897.) Ils ont été calculés à l'aide de la formule

$$M = 21,5 \times \frac{P}{\Delta}.$$

I. — $\text{HgCl}_2 = 271$; limite : 272

Δ	M
0,15	305
0,30	346

II. — $\text{FeCl}_3 = 162,5$. Limite : 153

Δ	M
0,38	160
0,75	170
1,17	180

M. Muller était déjà arrivé au même résultat.

III. — $\text{ZnCl}_2 = 136$. Limite : 138

0,33	230
0,42	280
0,62	540

IV. — $\text{SbCl}_3 = 226,5$. Limite : 228

0,18	229
0,36	234
0,77	245
1,51	270

L'exactitude des poids moléculaires ainsi trouvés suffit à

montrer que les sels précédents ne s'ionisent pas sensiblement dans l'éther, aux degrés de concentration considérés.

Il est à noter que ces dissolutions conduisent cependant l'électricité.

182. Sels en dissolution dans l'acétone. — MM. Dutoit et Friedrich (*Bull. de la soc. chim. de Paris*, (3), XIX, 1898) ont fait des observations semblables sur des sels en dissolution dans l'acétone. Ils ont trouvé, par la méthode d'ébullition, que les poids moléculaires des sels expérimentés correspondent aux formules suivantes : CAzS , AzH^4 ; HgCl^2 ; NaI ; LiCl ; CdI^2 . Il en résulte que ces composés, dissous dans l'acétone, produisent la diminution moléculaire normale et, par suite, qu'ils n'y sont pas sensiblement ionisés.

Cependant, ces dissolutions conduisent bien l'électricité.

183. Sels en dissolution dans des dissolvants neutres azotés et sulfurés. — M. Werner (*Zeit. anorg. chem.*, 15, I, 1897) a déterminé, de la même manière, le poids moléculaire de différents sels dissous dans la pyridine, la benzonitrile, le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle, la paratoluidine, l'aniline. Les expériences ont porté sur 17 sels différents. Les résultats ont été normaux et sensiblement les mêmes que ceux qui auraient été donnés, dans les mêmes dissolvants, par les matières organiques. Ils montrent donc qu'il y a très peu ou même pas d'ionisation des sels employés. Pour le poids moléculaire de l'azotate d'argent, par exemple, il a été trouvé 176 dans le benzonitrile, 166 dans la pyridine, nombres qui s'écartent relativement peu du véritable poids moléculaire qui est 170. L'iodure mercurique, HgI^2 , le chlorure mercurique, HgCl^2 , le chlorure ferrique, FeCl^3 , ont donné des résultats analogues. Cependant, toutes ces dissolutions conduisent bien l'électricité.

184. — M. P. Walden a fait récemment un certain nombre de déterminations ébullioscopiques sur l'acide sulfureux (SO^2), pur ou tenant diverses substances fixes en dissolution (*Ber.*, XXXII, 1899).

D'après ces expériences, l'élévation moléculaire du point d'ébullition de l'acide sulfureux est de 15. Les poids moléculaires trouvés, dans ce dissolvant et avec ce coefficient, sont corrects pour la naphthaline, le toluène, l'acétanilide. Ils le sont

également pour le sulfocyanure de potassium et l'iodure de tétraméthylammonium. Par contre, ils ont une valeur sensiblement double du nombre théorique, pour les iodures de potassium, sodium, rubidium, ammonium : ce qui est un effet tout contraire à celui que devrait produire l'ionisation. Ces dissolutions conduisent *très bien* l'électricité, et souvent mieux que les dissolutions aqueuses de même nature et de même concentration.

185. **Résumé des observations relatives aux dissolutions salines.** — Jusqu'à présent, les méthodes tonométriques n'ont pas eu la précision nécessaire pour élucider les questions relatives aux dissolutions salines étendues, c'est-à-dire renfermant moins de 0,05 molécule pour 100 grammes de dissolvant. C'est ainsi que l'ionisation des sels en solution aqueuse diluée, qui est très probable, à en juger par les indications de la cryoscopie, n'a même pas encore pu être démontrée par la tonométrie. On n'a pas réussi davantage à la mettre en évidence dans les dissolutions étherées ou acétoniques. Seul, M. Wœlfer a pu l'observer avec les solutions alcooliques ; mais son appareil laisse à désirer et ses résultats demandent confirmation.

186. — L'étude tonométrique des dissolutions salines concentrées, renfermant plus d'un dixième de molécule de sel pour 100 grammes de dissolvant, a mis en évidence les faits suivants :

187. — En dissolution aqueuse concentrée, *les sels sont très généralement ionisés, mais le degré d'ionisation reste à peu près constant depuis $n = 0,1$ jusqu'à la saturation.*

188. — En dissolution concentrée *dans les liquides autres que l'eau*, tels que l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide sulfureux, etc., etc., *les sels ne semblent généralement pas s'ioniser sensiblement ; ils y produisent à peu près la même diminution moléculaire de tension, ou la même élévation du point d'ébullition que les matières organiques.* Les seules exceptions constatées se rapportent aux iodures de potassium et de sodium dans l'alcool (Jones, Beckmann). Il n'y a donc pas, en général, ionisation des sels dans ces sortes de dissolvants. La théorie

électrique de l'ionisation, qui veut qu'il y ait un rapport constant entre les pouvoirs ionisants des différents dissolvants, n'est pas vérifiée.

189. Résultats fournis par la tonométrie pour les poids moléculaires des sels. — D'après ce qui précède, il est possible de déterminer les poids moléculaires des sels, par les méthodes tonométriques; toutefois, avec moins de certitude que ceux des matières organiques. Les nombres ainsi obtenus pour les poids moléculaires des sels dissous dans des dissolvants volatils autres que l'eau, sont très généralement conformes aux formules adoptées par des considérations purement chimiques. Il y a pourtant quelques exceptions. Le poids moléculaire tonométrique du perchlorure de fer correspond à la formule FeCl_3 , et non à la formule Fe^2Cl_6 généralement adoptée par des considérations plutôt théoriques. On sait que la mesure de la densité de vapeur à haute température conduit également à la formule FeCl_3 . C'est un nouvel exemple d'une molécule renfermant un nombre impair d'atomicités. Un autre résultat inattendu est présenté par l'azotate d'uranium hydraté dissous dans l'éther. D'après les observations tonométriques de M. Lespieau, en effet, la formule de ce sel serait $4(\text{UOAzO}^3) + 12\text{H}^2\text{O} = 1008$, c'est-à-dire quadruple de la formule la plus simple.

M. Lespieau a fait, à cette occasion, la remarque suivante : Si deux molécules de sel viennent à se combiner avec une seule molécule de dissolvant, le nombre de molécules dissoutes est réduit à la moitié et, par suite, le poids moléculaire trouvé est double du véritable. Il se demande s'il n'en est pas ainsi pour l'azotate d'urane. Si l'on tenait à élucider la question, il faudrait tonométrer l'azotate d'urane dans d'autres dissolvants organiques; en cas de désaccord, le plus faible des poids moléculaires trouvés devrait être adopté.

BIBLIOGRAPHIE

- ARRHENIUS. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 3 et 4, 1889.
V. BABO. *Jahr. f. Chem.*, B. 1, 1847; B. 10, 1857.
BECKMANN. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, B. 4, 1889; B. 6, 1890.
BLAGDEN. *Phil. Trans.*, t. 78, 1788.
BREDIG. *Berichte*, t. 22, 1889.
CAHOURS. *Comptes Rendus*, 1845.
CHARPY. *Comptes Rendus*, t. CXI, 1890.
DE COPPET. *Ann. de Chim. et Phys.*, sér. 4, t. 23, 1871; t. 25 et 26, 1872.
FARADAY. *Ann. de Ch. et Phys.*, t. 20, 1822.
GRIFFITHS. *Pog. Ann.*, B. 2, 1824.
GULDBERG. *Compt. Rend.*, t. 70, 1870.
V. HELMHOLTZ. *Wied. Ann.*, B. 27, 1886.
B.-H. HITE. *Amer. Journ. Chem.*, t. 17, 1895.
VAN'T HOFF. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, B. I, 1887 et 1890.
H.-C. JONES. *Amer. Chem. Journ.*, t. 19, 1897.
LANDSBERGER. *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. 31.
LEGRAND. *Ann. Ch. et Phys.*, t. 59, 1835.
LOEB. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, B. 2, 1888.
L. MEYER. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, B. 5, 1890.
MOSER. *Wied. Ann.*, B. 14, 1881.
W. NERNST ET ROLOFF. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 11, 1893.
OSTWALD ET WALKER. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 2, 1888.
PLANCK. *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 6, 1890; t. 1, 1887.
RAOULT. *C. Rendus* : juillet 1878; décembre 1886; avril 1887; mai 1887; novembre 1887; août 1888; décembre 1893; mai 1896.
— *Ann. de Chim. et Phys.*, 6^e sér., t. 15, 1888; 6^e sér., t. 20, 1890.
— *Revue scientifique*, septembre 1894.
RAOULT ET RECOURA. *Compt. Rendus*, février 1890.
RAMSAY. *Chem. Soc. Journ. transactions*, 1889.
REGNAULT. *Compt. Rendus*, t. 39. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 3^e sér., t. 15, 1845.
RUDORFF. *Pogg. Ann.*, B. 114, 1861; B. 116, 1862; B. 45, 1871.
J. SAKURAI. *Journ. Chem. Soc.*, t. 61, 1892.
SHAW. *On Electrolysis*, — *B. A. Report*, 1890.

- TAMMANN. *Wied. Ann.*, B. 24, 1885. — *Mém. de l'Ac. imp. des Sciences*
7^e sér., t. 35, 1887. — *Ann. Phys. Chem.* (2), 1888.
- WALDEN. *Ber.*, 32, 1899.
- WALKER. *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 2, 1888.
- WALKER ET LUMSDEN. *Journ. Chem. Soc.*, 1898.
- WOELFER. *Annalen d. Phys. und Chem.*, vol. 5, 1896.
- WÜLLNER. *Pogg. Ann.*, B. 103 et 105, 1858 ; B. 110, 1860.