

**W. NERNST**

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ ET DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE PHYSIQUE  
DE L'UNIVERSITÉ DE BERLIN

---

TRAITÉ  
DE  
**CHIMIE GÉNÉRALE**

---

Ouvrage traduit sur la 6<sup>e</sup> édition allemande

PAR

**A. CORVISOY**

PROFESSEUR AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES AU LYCÉE GAY-LUSSAC  
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

---

DEUXIÈME PARTIE

**TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE ET DE L'ÉNERGIE**

---

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

IRIS - LILLIAD - Université Lille T  
1912



**TRAITÉ**  
**DE**  
**CHIMIE GÉNÉRALE**



**W. NERNST**

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ ET DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE PHYSIQUE  
DE L'UNIVERSITÉ DE BERLIN

---

TRAITÉ  
DE  
**CHIMIE GÉNÉRALE**

---

Ouvrage traduit sur la 6<sup>e</sup> édition allemande

PAR

**A. CORVISY**

PROFESSEUR AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES AU LYCÉE GAY-LUSSAC  
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LIMOGES

---

DEUXIÈME PARTIE

**TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE ET DE L'ÉNERGIE**

---

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

—  
1912



## LIVRE III

### Les transformations de la matière (Théorie de l’Affinité I)

---

#### CHAPITRE PREMIER

##### LA LOI DE L’ACTION CHIMIQUE DES MASSES

**But de la théorie de l’affinité.** — On peut assigner comme but final à la théorie de l’affinité la solution de ce problème : ramener à des actions physiques bien étudiées toutes les causes qui agissent dans les transformations de la matière. La question de la nature des forces qui entrent en jeu dans la combinaison chimique ou dans la décomposition des substances avait déjà été soulevée bien longtemps avant la première apparition d’une chimie scientifique. Ainsi les philosophes grecs ont parlé de l’amour et de la haine des atomes comme causes des changements matériels, et pour ce qui concerne l’essence des forces chimiques nos connaissances aujourd’hui même ne sont guère plus avancées. A la conception anthropomorphique des anciens nous n’avons guère fait que changer le nom, en cherchant la cause des transformations chimiques dans ce que nous appelons l’*affinité* des atomes.

A la vérité ce ne sont pas les tentatives qui ont manqué pour arriver à des représentations précises. Nous trouvons toutes les gradations possibles entre les conceptions assez grossières d’un BORELLI et d’un LÉMERY, qui attribuent à la structure crochue des atomes la faculté de pouvoir s’unir entre eux, conceptions dont nous usons aujourd’hui d’une façon purement symbolique lorsque nous parlons

de l'enchaînement des atomes dans la molécule, et les idées savamment élaborées d'un NEWTON, d'un BERGMAN, d'un BERTHOLLET, qui voient dans le processus chimique un phénomène d'attraction comparable à la chute d'une pierre sur le sol. Ce ne fut que temporairement que l'identification des forces chimiques et de l'attraction des électricités contraires a paru nous ouvrir une vue plus profonde de leur nature ; malgré l'autorité d'un BERZÉLIUS, la chimie n'a pas tardé à se débarrasser de cette hypothèse qui, au lieu de conduire à des connaissances plus étendues, n'était propre qu'à troubler la notion précise et naturelle des faits. On n'exagère pas quand on dit qu'il n'est pas une seule action réciproque des corps découverte par la physique qui n'ait été invoquée par quelque esprit spéculatif pour l'explication des forces chimiques.

Jusqu'ici le succès n'a pas répondu à la subtilité dépensée ; on ne peut confesser avec trop de franchise que nous sommes encore très loin du but, qui consisterait à rapporter les transformations chimiques au jeu de forces physiquement bien étudiées et bien définies.

En présence de ce fait indéniable, on peut se demander si le problème est heureusement posé, ou bien si la question n'est pas prématurée. Il semble, en effet, que le travail intensif dirigé vers ce but ne soit pas encore près d'être récompensé. Nulle part le génie du maître n'apparaît plus que par une sage limitation dans le choix du but qu'il cherche à atteindre, car c'est là le danger de gaspiller sans profit une précieuse puissance de travail à tenter de résoudre un problème qui présente des difficultés aujourd'hui insurmontables, mais qui demain peut-être pourront être écartées sans peine par l'utilisation de résultats obtenus dans des domaines en apparence tout différents. L'histoire de la chimie nous en fournit précisément un exemple frappant : tant que les alchimistes ont cherché à faire de l'or avec des métaux sans valeur, leurs efforts sont restés sans succès, mais c'est par l'étude de questions en apparence insignifiantes qu'a été créée la chimie scientifique.

Notre but immédiat consistera donc, en renonçant provisoirement à la question de l'essence des forces qui agissent dans les transformations chimiques, à déterminer les modes d'action de ces forces et particulièrement leur dépendance des conditions extérieures, telles que le rapport des masses, la température, la pression. Les succès obtenus ici sont brillants et non douteux. Ainsi les lois qui règlent la pression exercée par les gaz ont été trouvées avant qu'on eût pu la ramener au choc des molécules gazeuses ; sans doute on peut penser qu'un esprit génial aurait

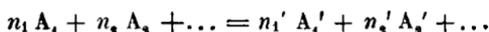
été capable, en partant de conceptions sur la théorie cinétique des gaz, de prévoir, au moins en partie, les lois des gaz avant qu'elles eussent été découvertes ; mais en réalité beaucoup de recherches pénibles ont été nécessaires pour aplaïr la voie qui devait aboutir à la théorie cinétique de l'état gazeux. Nous sommes encore loin d'une représentation claire et évidente du phénomène de la combinaison chimique ; mais nous connaissons les lois fondamentales qui la régissent. On ne doit d'ailleurs pas considérer la recherche de ces lois comme de peu d'importance par comparaison avec le but primitif indiqué, car enfin il est évident que la découverte expérimentale des lois des gaz, par exemple, est au moins aussi importante que leur fondement théorique. A certain point de vue nous pouvons comparer l'état actuel de la théorie de l'affinité à celui de l'astronomie théorique ; cette dernière s'est édifiée avec une perfection qui n'est atteinte par aucune autre science sur la loi de Newton, selon laquelle deux points matériels s'attirent avec une force directement proportionnelle aux produits de leurs masses et inversement proportionnelle au carré de leur distance, loi qui nous donne bien la façon d'agir de l'attraction mais ne nous dit rien de sa nature, qui reste toujours inconnue. La question qui a précédé la découverte de cette loi, si grosse de conséquences, c'est, non pas *pourquoi*, mais *comment* une pierre tombe-t-elle sur la terre ? De même un grand progrès fut réalisé dans la mécanique chimique lorsqu'on se demanda, non plus pourquoi, mais comment les acides en solution aqueuse invertissent le sucre de canne. Malgré la complexité des phénomènes chimiques, dans lesquels, au contraire de ce qui a lieu en astronomie, la nature individuelle de la matière joue un rôle essentiel, et où il a été jusqu'ici impossible d'établir une loi simple et générale comme la loi de NEWTON, la chimie théorique est néanmoins en possession d'un certain nombre de lois physiques générales qui lui permettent de décrire la marche des phénomènes chimiques, de même que l'astronomie théorique assigne leur trajectoire aux corps célestes.

La détermination et les applications de ces lois formeront la seconde partie de notre exposé de la chimie théorique.

**Equilibre chimique.** — Si nous mélangeons un certain nombre de substances capables de réactions mutuelles, si, comme on dit, nous formons *un système chimique*, la réaction va s'établir et après un temps suffisant elle sera terminée ; notre système se trouvera alors en *équilibre chimique*. En général cet état d'équilibre n'est déterminé que pour des conditions déterminées de température et

de pression, il varie en même temps que ces conditions. D'ailleurs il faut une grande circonspection avant d'affirmer qu'un système est en état d'équilibre, car l'observation qu'il ne se produit plus aucun changement appréciable pendant un temps très long n'est nullement suffisante. Ainsi un mélange d'hydrogène et d'oxygène peut être conservé pendant des années dans un ballon scellé sans qu'on puisse remarquer aucune formation d'eau ; cependant les deux gaz ne sont pas réellement en équilibre, car nous avons toutes les raisons d'admettre qu'à la température ordinaire la réaction est simplement trop lente pour pouvoir être vérifiée pendant une durée accessible à l'observation ; le véritable état d'équilibre n'existe que lorsque les deux gaz sont presque (mais non absolument) totalement combinés en eau ; mais à la température ordinaire il faudrait pour atteindre cet état un temps excessivement long.

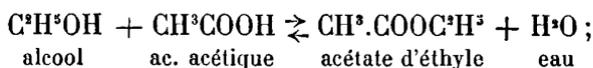
**Réaction réversible.** — Dans ce qui suit nous exprimerons par le symbole général



une équation de réaction indiquant que  $n_1$  molécules d'une substance unitaire  $A_1$  et  $n_2$  molécules d'une autre substance  $A_2$ , etc. s'unissent pour former  $n_1'$  molécule d'une substance  $A_1'$ ,  $n_2'$  molécules de  $A_2'$ , etc. Les corps  $A_1, A_2, \dots, A_1', A_2', \dots$ , peuvent être en nombre et en quantité quelconques et sous n'importe quel état d'agrégation ; nous dirons que ces substances, dans un certain rapport quantitatif, sont en état d'équilibre chimique relativement à la réaction précédente si elles peuvent, dans ce même rapport quantitatif, demeurer en présence aussi longtemps qu'on voudra sans qu'aucune transformation exprimée par l'équation précédente se produise, soit dans une direction, soit dans la direction inverse.

Une réaction exprimée par le schéma précédent est dite *réversible* (ou *réciroque*) quand elle se fait dans le sens de l'équation de réaction précédente, de gauche à droite, si nous partons de quantités quelconques des substances  $A_1, A_2, \dots$ , avec si l'on veut un excès de quelques-uns (non de tous) des produits de la réaction  $A_1', A_2', \dots$ , et qu'elle se fait dans le sens inverse si nous partons de quantités quelconques des substances  $A_1', A_2', \dots$ , en présence de quelques-uns des produits de réaction  $A_1, A_2, \dots$ , mais de telle façon que l'état d'équilibre final soit le même dans les deux cas si nous partons de quantités équivalentes.

Un bel exemple de réaction réversible est la formation des éthers selon l'équation



une molécule d'alcool éthylique et une molécule d'acide acétique s'unissent pour former une molécule d'éther (acétate d'éthyle dans le cas actuel) et une molécule d'eau. Si, en effet, nous mélangeons de l'alcool et de l'acide acétique, la réaction se fait dans le sens de l'équation, de gauche à droite ; si, au contraire, nous mélangeons une molécule d'éther et une molécule d'eau, la réaction se fait de droite à gauche ; dans les deux cas elle n'est pas complète, c'est-à-dire qu'elle ne va pas jusqu'à la transformation totale des constituants réagissants qu'on a mis en présence ; elle s'arrête auparavant et il s'établit un état d'équilibre dans lequel quatre constituants restent en présence. Si nous partons de proportions quantitatives équivalentes, nous arrivons dans les deux cas au même état d'équilibre. Pour choisir le cas le plus simple, mettons en présence une mol. gr. d'alcool (46 gr.) et une mol. gr. d'acide acétique (60 gr.), ou bien une mol. gr. d'acétate d'éthyle (88 gr.) et une mol. gr. d'eau (18 gr.), l'expérience montre que dans les deux cas nous obtenons toujours le mélange suivant :

$$\frac{1}{3} \text{ mol. d'alcool} + \frac{1}{3} \text{ mol. d'ac. acétique} + \frac{2}{3} \text{ mol. d'éther} + \frac{2}{3} \text{ mol. d'eau.}$$

Nous disons qu'un système chimique est *homogène* s'il possède en tous ses points la même constitution physique et chimique, et dans le cas contraire nous disons qu'il est *hétérogène*. Par exemple, un système formé d'un mélange gazeux ou d'une solution est homogène ; s'il y a de plus des corps solides en présence ou bien si le liquide se sépare en plusieurs couches, le système est hétérogène.

L'opinion autrefois dominante c'est que les « réactions réversibles » étaient des exceptions, ou plutôt que les réactions se partageaient en deux classes, celles qui sont réversibles et celles qui ne le sont pas ; mais il n'existe pas de distinction aussi tranchée, et il n'y a aucun doute que par un dispositif expérimental convenablement choisi on ne puisse faire en sorte qu'une réaction s'effectue tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé, c'est-à-dire qu'en principe toute réaction est réversible. Bien que dans ce qui suit nos considérations se rapportent expressément aux réactions réversibles, nous ne nous imposons aucune restriction, si ce n'est que nous supposons qu'on a déjà trouvé les conditions de réversibilité

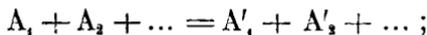
de la réaction en question. Même lorsqu'une réaction est pratiquement complète, comme par exemple la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène, nous n'avons aucune raison d'admettre une différence essentielle avec la formation des éthers où, pour des quantités équivalentes d'acide et d'alcool mises en présence, les deux tiers seulement sont transformés ; la différence n'est que d'ordre quantitatif, car l'hydrogène et l'oxygène en quantités équivalentes ne se combinent certainement pas rigoureusement en totalité, mais la réaction s'arrête avant que la limite de la transformation possible soit atteinte, bien que les quantités des deux gaz non combinés qui restent en équilibre soient tellement petites à la température ordinaire qu'elles échappent à l'examen chimique direct.

Nous développerons d'abord la loi de l'action des masses pour les réactions réversibles qui s'effectuent dans un système homogène ; plus tard il n'y aura aucune difficulté à les étendre à des systèmes hétérogènes. A l'exemple de VAN'T HOFF, pour indiquer que nous avons affaire à une réaction réversible, nous emploierons, au lieu du signe ordinaire de l'égalité, deux petites flèches parallèles tournées en sens contraire ( $\rightleftharpoons$ ).

La loi de l'action des masses nous fera connaître non seulement comment varie l'état d'équilibre avec le rapport quantitatif des composants réagissants, mais encore la vitesse avec laquelle le système s'approche de cet état ; c'est la loi fondamentale de la *statique chimique* aussi bien que de la *cinétique chimique*.

Par contre, cette loi ne nous dit rien de l'influence de la température ; les lois qui régissent cette influence seront étudiées dans le quatrième livre (transformations de l'énergie).

**Théorie cinétique de la loi de l'action des masses.** — Admettons que dans un *système homogène* nous ayons les espèces de molécules  $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$  capables d'agir les unes sur les autres seulement selon le schéma



comparé à l'équation générale p. 4, notre cas est le plus simple, c'est celui où les grandeurs  $n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$  sont toutes égales à 1, c'est-à-dire que chaque substance participe à la réaction dans la proportion d'une molécule unique. Les substances réagissantes peuvent être gazeuses, ou former un mélange liquide ou encore être dissoutes dans un liquide quelconque ; dans chaque cas nous pouvons faire sur la marche de la réaction les considérations sui-

vantes. Pour qu'une transformation selon l'équation de réaction puisse avoir lieu dans le sens de gauche à droite, il faut évidemment que les molécules  $A_1, A_2, \dots$  se rencontrent *toutes* en un même point ; autrement il n'y aurait pas de réaction possible, puisque nous excluons d'avance les réactions secondaires. Naturellement une telle rencontre ne provoque pas inévitablement dans les molécules la transposition des atomes qui constitue la réaction, il faut encore que le choc soit tel qu'il favorise le relâchement du lien qui maintient les atomes dans leur édifice moléculaire ; ce n'est qu'après cela que la transposition peut avoir lieu. Parmi un grand nombre de rencontres, il n'y en aura qu'un tant pour cent déterminé, le même dans les mêmes conditions extérieures, qui donnera lieu à la transformation indiquée par l'équation de réaction ; mais la quantité transformée sera d'autant plus considérable que les rencontres seront plus nombreuses et *il y aura une proportionnalité directe entre ces deux grandeurs*. Observons maintenant que le nombre des rencontres est évidemment proportionnel à chacune des concentrations des corps  $A_1, A_2, \dots$ , et par suite doit être *proportionnel au produit de ces concentrations* ; ainsi la vitesse  $v$  de la transformation selon l'équation de réaction, dans le sens de gauche à droite pourra s'écrire

$$v = k c_1 c_2 \dots,$$

formule où  $c_1, c_2$ , désignent les concentrations en volume, c'est-à-dire les nombres de molécules-gramme de  $A_1, A_2, \dots$  contenues dans un litre du mélange ;  $k$  est, pour une température donnée, une constante qu'on pourrait appeler le *coefficient de vitesse*.

Nous pouvons faire exactement les mêmes réflexions pour les molécules  $A'_1, A'_2, \dots$ , ici la transformation indiquée par l'équation de réaction, mais de droite à gauche, se fera encore proportionnellement au nombre des rencontres de toutes ces molécules en un même point, et par suite proportionnellement au produit de leurs concentrations en volume. Désignant par  $k'$  le coefficient de vitesse correspondant, nous aurons pour la vitesse  $v'$  de transformation de droite à gauche

$$v' = k' c'_1 c'_2 \dots,$$

expression où  $c'_1, c'_2, \dots$  représentent les nombres de molécules-gramme de  $A'_1, A'_2, \dots$  contenues dans un litre.

Ces concentrations en volume sont souvent désignées sous le nom de *masses actives des composants réagissants*. La vitesse de réaction dans le sens de gauche à droite (ou dans le sens inverse)

est donc proportionnelle au produit des masses actives des composants contenus dans le premier membre de l'équation (ou dans le second membre, respectivement).

Nous ne pouvons observer ni  $v$  ni  $v'$  séparément ; la mesure de la vitesse de la réaction ne nous donne que la différence de ces deux grandeurs, car la vitesse observable n'est autre que la différence de ces deux vitesses en sens contraire. En conséquence, lorsque l'équilibre est établi, nous n'avons pas le droit de supposer qu'il n'y a plus aucune transformation, mais plutôt que la transformation dans un sens est composée par une transformation équivalente en sens inverse. Alors on a la relation

$$v - v' = 0,$$

et par suite

$$k c_1 c_2 \dots = k' c'_1 c'_2 \dots,$$

ce qui est la loi fondamentale de la statique chimique.

Cette idée, que l'équilibre chimique ne repose pas sur l'indifférence absolue de corps en présence, mais plutôt sur ce que les substances réagissantes sont toujours soumises à des actions réciproques dont les effets se compensent mutuellement, est d'une importance fondamentale pour la conception des transformations chimiques. On l'exprime habituellement en disant que l'équilibre, dans ce cas et dans des cas analogues, est non pas statique, mais *dynamique*. Cette manière de voir est une conséquence immédiate des considérations sur la cinétique des molécules, et elle a été développée avec succès dans le perfectionnement de la théorie cinétique des gaz. Ainsi, d'après CLAUSIUS, il ne faut pas considérer l'équilibre entre l'eau et la vapeur comme l'absence de vaporisation de l'eau liquide et de condensation de l'eau gazeuse ; au contraire, ces deux phénomènes se produisent de façon ininterrompue, et à un moment quelconque il y a autant de molécules qui traversent une portion donnée de la surface liquide dans les deux directions opposées (voir aussi t. I, p. 243). Pour la transformation chimique la conception analogue a été indiquée pour la première fois par WILLIAMSON (1851), et elle a été développée plus tard par GULDBERG et WAAGE, PFAUNDLER et autres.

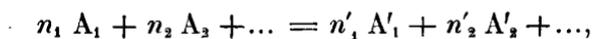
Pour la marche de la réaction, c'est-à-dire pour la vitesse avec laquelle à un moment donné le système se rapproche de l'état d'équilibre, nous avons, d'après les raisonnements qui précèdent, l'équation

$$V = v - v' = k c_1 c_2 \dots - k' c'_1 c'_2 \dots,$$

ce qui est la loi fondamentale de la cinétique chimique.

Naturellement la formule de l'équilibre n'est qu'un cas particulier de celle-là ; on l'obtient en faisant la vitesse résultante égale à 0, de même qu'en mécanique analytique on obtient les conditions d'équilibre au moyen des équations générales du mouvement en considérant un cas particulier semblable.

Il n'y a aucune difficulté à généraliser les équations précédentes pour le cas où la réaction se fait suivant le schéma



où  $n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$  représentent les nombres de molécules de chaque substance qui prennent part à la réaction, nombres qui sont nécessairement *entiers* et ordinairement assez petits (le plus souvent 1 ou 2, rarement 3 ou plus). Ici encore nous avons à écrire que les vitesses  $v$  et  $v'$  sont proportionnelles au nombre des rencontres de toutes les espèces de molécules nécessaires pour la réaction, mais nous devons observer que maintenant c'est  $n_1$  molécules  $A_1, n_2$  molécules  $A_2, \dots$  qui doivent se rencontrer en même temps pour avoir la réaction dans le sens de gauche à droite de l'équation, et de même il faut la rencontre de  $n'_1$  molécules  $A'_1, n'_2$  molécules  $A'_2, \dots$  pour que la réaction se fasse dans le sens opposé.

Considérons la trajectoire pendant un certain temps d'une molécule quelconque prise isolément ; le nombre de ses rencontres avec d'autres molécules de même espèce est proportionnel à la concentration  $c$  de ces molécules ; le nombre des collisions entre deux molécules semblables de l'espèce considérée sera pendant le même temps  $c$  fois plus grand, c'est-à-dire proportionnel au carré de la concentration  $c$ , et d'une manière générale le nombre des rencontres simultanées de  $n$  molécules semblables de l'espèce dont la concentration est  $c$  est proportionnel à  $c^n$ .

Le nombre des collisions de  $n_1$  molécules  $A_1, n_2$  molécules  $A_2, \dots$  est donc proportionnel à  $c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$ , et la vitesse de réaction  $v$  est

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots ;$$

de même la vitesse de la réaction inverse sera

$$v' = k' c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots ;$$

la vitesse de réaction résultante est toujours la différence de  $v$  et  $v'$ , et l'on a

$$V = v - v' = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots,$$

formule qui est l'expression la plus générale de la loi de l'action

chimique des masses pour le cas des *systèmes homogènes*. Si l'on fait  $V = 0$ , on obtient l'équation de l'état d'équilibre

$$\frac{c'_1 n_1 c'_2 n_2 \dots}{c_1 n_1 c_2 n_2 \dots} = \frac{k}{k'} = K ;$$

$K$  est appelé la *constante d'équilibre*.

Faisons d'ailleurs remarquer que la déduction de la loi de l'action des masses, que nous venons d'établir par des raisonnements d'ordre cinétique (1), ne peut prétendre au rang d'une démonstration irréprochable ; on ne doit la considérer que comme un moyen de rendre plausible cette loi, dont la thermodynamique (voir Livre IV), nous fournira une preuve théorique rigoureuse ; nous en trouverons de plus la démonstration dans une multitude de faits qui ont été découverts grâce à cette loi ou bien qui sans elle seraient incompréhensibles.

**Sur l'historique de la loi de l'action des masses.** — La première théorie importante qui a eu comme but l'étude du mode d'action des forces chimiques remonte à BERGMANN, en 1779 ; le principe directeur peut s'en résumer dans la proposition suivante :

*La grandeur de l'affinité chimique peut s'exprimer par un nombre déterminé ; si l'affinité d'une substance A est plus grande pour une substance B que pour une substance C, cette dernière sera déplacée par B de sa combinaison avec A selon l'équation,*



Cette théorie laisse entièrement de côté l'influence de la proportion quantitative des substances réagissantes, et on a dû l'abandonner aussitôt que cette influence fut mise en évidence.

Un essai pour tenir compte de ce facteur a été tenté par BERTHOLLET (1801), qui a introduit dans la science l'idée de l'équilibre chimique ; les conceptions du chimiste français peuvent être ainsi résumées :

*Les diverses substances possèdent les unes pour les autres une affinité différente, qui toutefois n'entre en jeu qu'au contact immédiat ; en plus de l'affinité chimique, l'état d'équilibre dépend encore du rapport quantitatif des substances réagissantes.*

Le véritable noyau des idées de BERTHOLLET est encore aujourd'hui le principe directeur essentiel de la théorie de l'affinité ; c'est ce qui est vrai en particulier pour l'intelligence de nombreu-

(1) BOLTZMANN en a donné une plus rigoureuse ; Wid. Ann. 22, 68 (1884).

ses réactions qui dans l'esprit de la théorie de BERGMANN se font complètement, c'est-à-dire jusqu'à disparition des substances réagissantes ; mais il n'en est ainsi que parce que parmi les produits de la réaction il en est un ou plusieurs qui s'éliminent du mélange réagissant par voie de cristallisation ou de vaporisation, ce qui rend la réaction inverse impossible.

Se rattachant aux idées de BERTHOLLET, deux savants norvégiens, GULDBERG et WAAGE, ont exprimé l'influence des masses réagissantes par une loi simple, la loi de l'action chimique des masses, que nous venons d'exposer. Les résultats de leurs recherches théoriques et expérimentales sont consignés dans un mémoire publié en 1867 à Christiania sous le titre (1) « Etudes sur les affinités chimiques » ; l'apparition de cet ouvrage a fait époque dans la chimie théorique.

Déjà auparavant, WILHELMY (1830), puis HARCOURT et ESSON (1856) avaient établi des formules pour exprimer la marche de certains phénomènes chimiques qu'on peut considérer comme des applications de la loi de l'action des masses. Le mérite de GULDBERG et WAAGE, universellement reconnu, n'en est naturellement pas amoindri.

Le travail des deux chercheurs scandinaves est cependant resté pendant quelque temps peu connu ; ainsi JELLET (1873), VAN'T HOFF (1877) et autres, sont arrivés indépendamment à la même loi.

Le fondement *thermodynamique* de l'action chimique des masses est dû en première ligne à HORSTMANN, GIBBS et VAN'T HOFF ; nous y reviendrons dans le Livre IV.

---

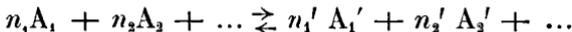
(1) En extrait dans Journ. phakt. Chem. [2], 19, 69 (1879). — Traduit en allemand et commenté par ABEGB, dans les Classiques d'OSTWALD, n° 104.

## CHAPITRE II

### STATIQUE CHIMIQUE. SYSTÈMES HOMOGÈNES

**Équilibre entre deux gaz.** — Un système physiquement et chimiquement homogène dans toutes ses parties et en état d'équilibre peut être gazeux, liquide ou solide. Si l'on s'en tenait à l'ancien adage : « Corpora non agunt nisi fluida », le dernier cas des systèmes homogènes ne serait pas à considérer ; mais l'expérience a montré que ce principe, quoique vrai dans bien des circonstances, n'est pas absolu, aussi, pour être complet, devons-nous dire au moins quelques mots des équilibres qui s'établissent dans les mélanges homogènes solides.

Pour les systèmes gazeux l'idée de « masse active » a une signification simple et évidente. Nous comprenons sous le nom de masse active d'une substance (d'une espèce de molécules) le nombre de mols de cette substance contenus dans un litre ; or la pression partielle d'un gaz dans un mélange gazeux correspond simplement à cette grandeur, puisque selon la loi d'AVOGADRO la pression d'un gaz ne dépend que du nombre de molécules contenues dans l'unité de volume. Nous pouvons donc, dans l'équation de la p. 10, mettre à la place des concentrations des diverses sortes de molécules qui prennent part à la réaction, les pressions partielles, qui leur sont proportionnelles. Par conséquent, si dans un système gazeux une réaction se produit selon l'équation



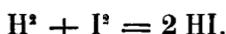
et si les pressions partielles des diverses espèces de molécules  $A_1, A_2, \dots, A_1', A_2', \dots$ , sont  $p_1, p_2, \dots, p_1', p_2', \dots$ , nous aurons pour l'état d'équilibre la relation

$$\frac{p_1^{n_1'} p_2^{n_2'} \dots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots} = K''$$

(1) C. R., **64**, 618 (1867).

(2) Ann. chim. phys. [5], **12**, 145 (1877).

**Formation de l'acide iodhydrique.** — Appliquons d'abord la formule précédente à la formation de l'acide iodhydrique aux dépens de l'iode et de l'hydrogène suivant l'équation



Cette réaction a d'abord été étudiée par HAUTEFEUILLE (1), puis très complètement par LEMOINE (2). Ce dernier faisait agir dans des ballons de verre scellés des quantités pesées d'iode sur un volume mesuré d'hydrogène ; quand l'équilibre s'était établi, le contenu du ballon était introduit dans une éprouvette graduée, et l'on mesurait le volume de l'hydrogène restant, tandis que l'acide iodhydrique formé, était absorbé par le liquide (eau) fermant l'éprouvette. La réaction se fait à la température ordinaire avec une telle lenteur que les deux corps paraissent indifférents l'un à l'autre et peuvent être séparés (par exemple par absorption, comme dans les expériences de LEMOINE) sans qu'il y ait un déplacement appréciable de l'équilibre. Mais, *phénomène tout à fait général*, la vitesse de la réaction croît très rapidement avec la température : à 265° (bain d'huile), le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre s'évalue en mois ; à 350° (ébullition du mercure), en jours ; à 440° (ébullition du soufre), il suffit de quelques heures. La vitesse de réaction augmente aussi avec la pression, ce qui est parfaitement d'accord avec nos considérations cinétiques. Les expériences ont prouvé que l'état d'équilibre final est le même, que l'on parte d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode ou bien de la quantité correspondante d'acide iodhydrique avec excès d'un des corps réagissants ; l'état final indiqué par l'équation de réaction s'établit donc indifféremment, que la réaction se fasse de gauche à droite ou de droite à gauche.

Désignons la pression partielle de l'acide iodhydrique par  $p$ , celles de l'iode et de l'hydrogène par  $p_1$  et  $p_2$ , on aura pour l'état d'équilibre

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K'.$$

La pression totale du mélange gazeux est, d'après la loi de Dalton,

$$P = p + p_1 + p_2.$$

Cherchons d'abord comment varie l'état d'équilibre avec la pression extérieure ; comprimons le mélange réagissant jusqu'à  $n$

(1) C. R. 64, 168 (1867).

(2) Ann. chim. phys. [5], 12, 145 (1877).

fois la valeur de la pression primitive ; les pressions partielles augmentent dans le même rapport ; alors on a

$$\frac{np_1 np_2}{n^2 p^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K',$$

c'est-à-dire que les nouvelles pressions satisfont à la formule de l'équilibre, et que les variations de pression ne produisent aucune variation du rapport quantitatif des corps en présence : *l'état d'équilibre est indépendant de la pression extérieure*. Ce résultat est évidemment général si le nombre des molécules n'est pas changé par la réaction.

LEMOINE a trouvé pour les valeurs ci-dessous de la pression totale P les coefficients de décomposition  $x$  suivants (quantité d'hydrogène libre divisée par la quantité d'hydrogène totale) ; dans toutes ces expériences le ballon était au début rempli d'acide iodhydrique

P	$x$	
4,5 atm.	0,24	$t = 440^\circ$
2,3 »	0,225	
1,0 »	0,27	
0,5 »	0,25	
0,2 »	0,29	

L'influence de la pression sur le degré de décomposition de l'acide iodhydrique est inappréciable par les nombres précédents, ainsi que le veut la théorie ; mais les valeurs obtenues présentent des oscillations irrégulières assez fortes. De même l'examen des autres expériences de LEMOINE (voir la 1<sup>re</sup> édition de cet ouvrage, p. 350) indique une source de perturbations qui compromet la certitude des résultats.

En effet, M. BODENSTEIN (1), qui a repris l'étude de LEMOINE, a constaté que la paroi de verre du ballon retient des quantités notables d'acide iodhydrique, et que la quantité de ce gaz qui prend part à l'équilibre est moindre que celle qu'on calcule d'après la quantité d'hydrogène mise en liberté dans l'expérience de LEMOINE ; après l'établissement de l'équilibre, en mesurant non seulement le volume de l'hydrogène libre, mais en titrant en outre les quantités d'iode et d'acide iodhydrique libres, BODENSTEIN a pu montrer que le degré de dissociation de l'acide iodhydrique est indépendant

(1) Zeitschr. physik. Chem. 22, 1 (1897).

de la pression, et que la loi de l'action des masses s'applique rigoureusement à cette réaction.

Désignons toujours par  $x$  le degré de décomposition de l'acide iodhydrique pur, on a

$$p = P(1-x), p_1 = p_2 = \frac{P}{2}x,$$

et par suite

$$\frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K'.$$

Faisons réagir dans un volume déterminé  $a$  mols d'iode et  $b$  mols d'hydrogène, et soit  $2\gamma$  le nombre de mols d'acide iodhydrique qui se forment; il reste  $a - \gamma$  mols d'iode libre et  $b - \gamma$  mols d'hydrogène libre; nous aurons

$$p = P \frac{2\gamma}{a+b}, p_1 = P \frac{a-\gamma}{a+b}, p_2 = P \frac{b-\gamma}{a+b},$$

et l'équation devient

$$\frac{(a-\gamma)(b-\gamma)}{4\gamma^2} = K';$$

en résolvant par rapport à  $\gamma$  (1), nous obtenons :

$$\gamma = \frac{a+b}{2(1-4K')} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4K')^2} - \frac{ab}{1-4K'}}.$$

Les tableaux suivants montrent l'accord excellent du calcul et de l'expérience;  $a$  et  $b$  désignent les nombres de cmc. d'iode et d'hydrogène gazeux, ramenés à 0° et à la pression de 76 cm. de mercure, introduits dans les ballons d'environ 13 cmc. de capacité employés pour la réaction;  $\gamma$ , la quantité d'acide iodhydrique formée, est exprimée avec la même unité. Comme nous l'avons dit,  $a - \gamma$ ,  $b - \gamma$  et  $\gamma$  ont été mesurés directement.

(1) Dans la résolution de l'équation du second degré, il sera toujours facile de savoir laquelle des deux racines convient au problème; une seule des deux solutions fournit un résultat physiquement possible. Dans le cas actuel, par exemple, le radical pris avec le signe + donnerait pour  $\gamma$  des valeurs plus grandes que  $a$  et  $b$ , ce qui naturellement n'a aucun sens.

Chauffage dans la vapeur de soufre  $x = 0,2198$ ,  $K' = 0,01984$

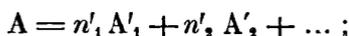
$a$	$b$	$2\gamma$		Différence
		calc.	mesuré	
2,94	8,10	5,64	5,66	+ 0,02
5,30	7,94	9,49	9,52	+ 0,03
9,27	8,07	13,47	13,34	- 0,13
14,44	8,12	14,93	14,82	- 0,09
27,53	8,02	15,54	15,40	- 0,14
33,10	7,89	15,40	15,12	- 0,28

Chauffage dans la vapeur de mercure ;  $x = 0,1946$ ,  $K' = 0,01494$

$a$	$b$	$2\gamma$		Différence
		calc.	mesuré	
2,59	6,63	4,98	5,02	+ 0,04
5,71	6,22	9,55	9,60	+ 0,05
10,40	6,41	11,88	11,68	- 0,20
26,22	6,41	12,54	12,34	- 0,20
23,81	6,21	12,17	11,98	- 0,19
22,29	6,51	12,71	12,68	- 0,03

Ces tableaux contiennent la vérification la plus exacte qu'on ait faite jusqu'ici de la loi de l'action des masses pour les systèmes homogènes gazeux.

**Phénomènes de dissociation dans les gaz.** — Une classe de réactions qui en raison de leur simplicité et de la fréquence de leur production mérite une étude particulière, c'est ce qu'on nomme les *phénomènes de dissociation*. Ils sont caractérisés parce que dans l'équation générale de réaction, les substances indiquées dans l'un des membres de l'équation se réduisent à une seule molécule ; la réaction se fait donc selon le schéma :



$A$  est l'espèce moléculaire en état de dissociation ;  $A'_1$ ,  $A'_2$ , ... sont les produits de la dissociation. Si  $p$  représente la pression partielle de la première substance et  $p'_1$ ,  $p'_2$ , ... les pressions partielles des

autres substances, d'après ce que nous avons vu, l'état d'équilibre est donné par la relation :

$$\frac{p'_1{}^{n_1} \cdot p'_2{}^{n_2}}{p} = K' ;$$

$K'$  est la « *constante de dissociation* ».

Par dissociation croissante le nombre de molécules du système augmente ; comme on a dans la mesure de la densité de vapeur un moyen commode et précis pour déterminer ce nombre, l'étude de l'état d'équilibre ne présente aucune difficulté. Considérons pour plus de simplicité un gaz qui se dissocie en deux nouvelles molécules, ou identiques entre elles, comme dans la dissociation du peroxyde d'azote.



ou différentes, comme dans la dissociation du pentachlorure de phosphore en chlore et en trichlorure



Soit  $\delta$  la densité du gaz non décomposé calculée d'après son poids moléculaire ; par une dissociation totale, le nombre des molécules serait doublé et la densité de vapeur serait  $\frac{\delta}{2}$ . D'après T. I, p. 399,

$$1 + \alpha = \frac{\delta}{\Delta} ; \alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta} .$$

La pression totale  $P$  du système, sous laquelle  $\Delta$  est mesuré, se compose de la pression des molécules non décomposées et de celle des produits de la dissociation ; désignons la première par  $p$  et la seconde par  $p'$ , nous avons, d'après la loi de DALTON :

$$P = p + p' ;$$

or, puisque le nombre des molécules non décomposées est au nombre des molécules décomposées dans le rapport de  $1 - \alpha$  à  $2\alpha$ , nous aurons

$$p = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = P \left[ 2 \frac{\Delta}{\delta} - 1 \right],$$

$$p' = P \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = P \left[ 1 - \frac{\Delta}{\delta} \right].$$

La loi de l'action des masses donne la relation

$$p'^2 = K'p,$$

où  $K'$  est la constante de dissociation, ou bien, en remplaçant les

pressions partielles par leurs expressions que nous venons d'établir, nous obtenons l'équation de l'*isotherme de dissociation*

$$\frac{4[\delta - \Delta]^2}{[2\Delta - \delta]\delta} = K', \quad (1)$$

d'où nous calculons

$$\Delta = \delta + \frac{K''}{P} - \frac{K''}{P} \sqrt{1 + \frac{\delta P}{K''}}, \quad (2)$$

en posant

$$K'' = \frac{K'\delta}{4}.$$

La densité de vapeur d'un gaz en état de dissociation varie donc (à température constante) avec la pression ; pour une très faible pression elle converge vers la limite inférieure, et vers la limite supérieure pour de très fortes pressions.

**Dissociation du peroxyde d'azote.** — La densité de vapeur du peroxyde d'azote a été mesurée par E. et L. NATANSON (1), puis calculée par la formule précédente. Bien qu'il y ait de petites divergences entre les densités de vapeur théoriques et celles qu'a fournies l'expérience, les résultats dans leur ensemble peuvent être considérés comme une bonne confirmation de la théorie, ainsi que le montre le tableau suivant ( $\delta = 3,18$ ) :

$$t = 49070$$

P	K''	$\Delta$ obs.	$\Delta$ calc.	$\alpha$
0 mm	—	—	1,590	1,000
26,80 »	424	1,663	1,670	0,930
93,75 »	448	1,788	1,783	0,789
182,69 »	496	1,894	1,906	0,690
261,37 »	520	1,963	1,984	0,630
497,75 »	484	2,144	2,148	0,493

A la température de 4907 et sous la pression de 497,75 mm., sur 1000 molécules N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, il y en a 493, c'est-à-dire à peu près la moitié qui sont dissociées. Par accroissement de la température sous la même pression, la fraction dissociée augmente, phénomène observé presque exclusivement dans la dissociation gazeuse ; le coefficient de dissociation augmente donc avec la température.

(1) Wied. Ann. 24, 454 (1885) et 27, 606 (1886).

La grandeur  $K''$  de la seconde colonne du tableau précédent a été calculée d'après l'équation (1) ci-dessus,

$$K' = \frac{K'\delta}{4} = \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{2\Delta - \delta};$$

selon la théorie elle devrait être constante; nous voyons qu'elle est sujette à des variations assez grandes, mais irrégulières, qui s'expliquent lorsque  $\Delta$  est peu différent de  $\delta$  ou de  $\frac{\delta}{2}$ , par de légères erreurs d'observation. Inversement, de la valeur moyenne

$$K'' = 476$$

calculons  $\Delta$  au moyen de l'équation (2), les nombres obtenus, inscrits dans l'avant-dernière colonne, montrent qu'aux erreurs d'observation près l'accord entre les valeurs observées et calculées de la densité de vapeur est satisfaisant et que les exigences de la théorie sont suffisamment vérifiées.

Comme nous l'avons déjà dit T. I, p. 400, le peroxyde d'azote se colore à mesure que la dissociation augmente, parce que les molécules  $\text{NO}^2$  sont rouge brun, tandis que les molécules  $\text{N}^2\text{O}^4$  sont presque incolores; vers  $500^\circ$  le gaz se décolore de nouveau, par suite d'une décomposition en oxyde azotique et oxygène:



par la méthode de DUMAS, RICHARDSON (1) a mesuré les densités de vapeur suivantes pour le peroxyde d'azote:

Température	Pression	$\Delta$	$\gamma$
$130^\circ$	718,5 mm	1,600	—
$184^\circ$	754,6 »	1,551	0,056
$279^\circ$	737,2 »	1,493	0,130
$494^\circ$	742,5 »	1,240	0,565
$620^\circ$	760,0 »	1,060	1,000

À  $620^\circ$  la décomposition est déjà complète sous la pression ordinaire; la fraction  $\gamma$  des molécules décomposées se calcule par l'équation

$$\gamma = 2 \frac{1,590 - \Delta}{\Delta}.$$

**Influence des gaz indifférents.** — L'expérience a montré dans un grand nombre de cas que la constante de dissociation d'un gaz

(1) Journ. chem. Soc. 51, 397 (1897).

*ne change pas si, en maintenant son volume constant, on lui ajoute un autre gaz indifférent* (c'est-à-dire n'exerçant aucune action chimique). Ceci encore est en parfaite concordance avec l'équation de l'isotherme de dissociation, si l'on se rappelle que, d'après la loi de DALTON, la présence d'un gaz étranger ne change pas les pressions partielles des constituants réagissants. Ceci est une proposition d'importance exceptionnelle qui facilite considérablement la vue d'ensemble et que nous établirons plus tard sur une base thermodynamique.

Il n'en est pas de même évidemment lorsque le mélange avec un gaz indifférent se fait avec augmentation de volume, ce nouveau gaz agit comme un moyen de dilution ; quelle que soit sa nature, la dissociation augmente simplement comme par une augmentation de volume. Si donc on étudie par le procédé d'expulsion de l'air (T. I, p. 286) un gaz qui se trouve en état de dissociation, la dissociation augmente d'autant plus que la substance qui se vaporise est plus diluée dans l'air de l'appareil, et l'on obtient pour la densité de vapeur des nombres qui dépendent du degré de diffusion réciproque des deux corps gazeux, c'est-à-dire des valeurs tout à fait irrégulières. Ce serait une erreur profonde d'admettre l'« influence dissociante » d'un gaz étranger.

**Influence d'un excès des produits de dissociation.** — Au contraire, la théorie fait prévoir l'influence de l'addition d'un des produits de la dissociation. En effet, introduisons dans un espace contenant un gaz fournissant par sa dissociation deux molécules différentes et en équilibre avec ses produits de dissociation, un excès de l'un de ces produits ; on avait entre la pression partielle  $p$  des molécules non dissociées et celle de chacun des produits de dissociation qui est  $p'$  la relation

$$p'^2 = Kp ;$$

si un excès de l'un de ces produits est ajouté de façon que la pression initiale de ce corps soit  $p_0 + p'$ , la pression de chacun va diminuer d'une certaine quantité  $\pi$ , et celle de la substance non décomposée va augmenter de  $\pi$ , et la loi de l'action des masses va nous donner l'équation

$$(p' - \pi) (p_0 + p' - \pi) = K' (p + \pi).$$

Par comparaison avec la formule précédente, on voit que  $\pi$  doit toujours avoir une valeur positive. *L'addition d'un des produits de décomposition faite en maintenant le volume constant diminue la*

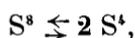
*dissociation*. C'est un phénomène très important et nous trouverons diverses applications de cette règle.

Ainsi, par exemple, la dissociation du perchlorure de phosphore recule lorsqu'on ajoute un excès de trichlorure (1). La détermination de la densité de vapeur du sel ammoniac par la méthode d'expulsion de l'air fournit des valeurs plus élevées lorsqu'au lieu d'air l'appareil était rempli d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique (2). Nous verrons par la suite plusieurs confirmations indirectes de cette règle.

Si le mélange du produit de dissociation se fait avec accroissement de volume, il y a en même temps dilution, circonstance qui tend à augmenter la dissociation ; de sorte que, suivant les proportions relatives et les conditions particulières, il peut y avoir avancement ou recul de la dissociation.

**Fréquence des phénomènes de dissociation.** — Les phénomènes de dissociation sont beaucoup plus fréquents qu'on ne l'avait cru d'abord, et il n'est pas douteux que dans des conditions convenables de température et de pression, non seulement toutes les combinaisons chimiques, mais encore les molécules polyatomiques des éléments puissent être plus ou moins décomposées. Ainsi la molécule diatomique d'iode, à haute température et sous faible pression, se scinde en deux atomes, et c'est aussi le cas pour les autres gaz diatomiques, oxygène, azote, etc., bien qu'à 1700° et sous la pression atmosphérique on n'ait pas, pour ces gaz, constaté de dissociation (3).

Le soufre se comporte d'une façon particulière : sa densité de vapeur sous la pression atmosphérique, étudiée par BILTZ (4) et par BILTZ et PREUNER (5) pour un certain nombre de températures (comprises entre 468° et 606°), diminue rapidement quand la température augmente, et ce n'est qu'à haute température qu'elle a des valeurs concordant avec la formule S<sup>2</sup>. L'explication plausible de ce fait, c'est que lors de la vaporisation il se forme des molécules S<sup>8</sup>, qui se dissocient partiellement selon l'équation



(1) WÜRTZ, C. R. **76**, 60 (1873).

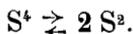
(2) NEUBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 2543 (1891).

(3) C. LANGER et V. MEYER, Pyrochem. Unters. Braunschweig 1885.

(4) Zeitschr. physik. Chem. **2**, 920 (1888).

(5) Ibid. **39**, 323 (1902).

et que les molécules  $S^4$  se divisent ensuite,



D'une manière générale, la vapeur de soufre serait formée de trois sortes de molécules,  $S^8$ ,  $S^4$  et  $S^2$ ; ces dernières augmentent aux dépens des autres par diminution de la pression et par élévation de la température. L'isotherme de dissociation de la vapeur de soufre est donc donnée par les formules

$$K_1' p_1 = p_2^2 \quad \text{et} \quad K_2' p_2 = p_3^2,$$

$p_1, p_2, p_3$  désignant les pressions partielles des trois sortes de molécules et  $K_1'$  et  $K_2'$  étant les constantes de dissociation des deux réactions. Le soufre nous présente ainsi un exemple de « dissociation par échelons ». — A des températures de 1900 à 2000°, l'auteur a pu, au moyen de l'appareil décrit T. I, p. 291, démontrer la dissociation des molécules  $S^2$  en atomes dans la proportion d'environ 45 0/0.

Dans le Livre IV nous verrons d'autres méthodes et les résultats qu'elles ont fournis sur la dissociation et sur l'équilibre dans les gaz en général.

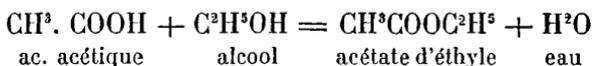
#### Equilibre dans les systèmes liquides homogènes. L'éthérification.

— Dans les systèmes liquides l'équilibre dépend du rapport quantitatif des masses réagissantes absolument comme dans les systèmes gazeux; seulement, au lieu de la pression partielle des composants, on considérera la concentration, que nous exprimons par le nombre de molécules-gramme contenues dans un litre. Le nombre des cas spéciaux étudiés est ici plus grand que pour les gaz, ce qui tient en partie à cette circonstance que l'étude d'un état d'équilibre chimique, pour diverses raisons, présente moins de difficultés dans les systèmes liquides que dans les systèmes gazeux; de plus les transformations qui ont lieu dans les liquides sont d'une très grande importance, aussi bien dans le laboratoire que dans l'économie de la nature.

Nous commencerons par l'éthérification, réaction que nous avons déjà signalée (p. 5); son étude approfondie par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1) a contribué dans une très large mesure à éclairer la notion de l'équilibre chimique. Mélangeons un acide organique quelconque (p. ex. l'acide acétique) à un alcool quelconque p. ex. l'alcool éthylique), il va se former de l'eau et un éther résultant de

(1) Ann. chim. phys. 65 et 66 (1862), 68 (1863).

la combinaison des constituants positif, de l'alcool et négatif de l'acide :



Cette réaction, qui est comparable à la neutralisation d'un acide par une base, est extrêmement lente à la température ordinaire : un grand nombre de jours sont nécessaires pour atteindre un équilibre approximatif et pour que la réaction s'arrête. Que l'on chauffe le système liquide vers 130°, dans des tubes de verre scellés, l'équilibre est établi au bout de quelques heures. La réaction n'est jamais totale, c'est-à-dire qu'elle ne va jamais jusqu'à disparition complète des substances employées, mais elle aboutit à un équilibre des quatre substances réagissantes en présence. On peut facilement voir où en est la réaction à un moment quelconque par titrage de l'acide libre restant, car pendant la courte durée de cette opération l'état du mélange ne varie pas.

Prenons les corps réagissants en quantités équivalentes, soit 1 mol d'acide acétique (60 gr.), et 1 mol d'alcool (46 gr.), ou bien 1 mol d'acétate d'éthyle (88 gr.) et un mol d'eau (18 gr.) ; après un temps suffisamment long, il se forme dans les deux cas un système homogène de même composition

$\frac{1}{3}$  mol d'ac. acétique +  $\frac{1}{3}$  mol d'alcool +  $\frac{2}{3}$  mol d'eau +  $\frac{2}{3}$  mol d'éther, et ce rapport quantitatif demeure constant, même après 17 ans.

Il ne varie d'ailleurs qu'extrêmement peu avec la température ; nous en verrons la raison plus tard (Livre IV).

Désignons par  $v$  le volume du mélange réagissant et soient mélangés 1 mol d'acide acétique avec  $m$  mols d'alcool et  $n$  mols d'eau (ou d'éther, ce qui n'a pas d'importance pour la forme de l'équation) ; à l'état d'équilibre, on devra, en désignant par  $x$  le nombre de mols d'alcool (ou aussi d'acide acétique) transformés, avoir la relation

$$k \frac{(1-x)(m-x)}{v^2} = \frac{k'(n+x)x}{v^2},$$

où  $k$  correspond à la vitesse de combinaison de l'alcool avec l'acide et  $k'$  à celle de l'éther avec l'eau. Le dénominateur  $v^2$  commun aux deux membres peut être supprimé.

Dans le cas particulier précédent, on avait  $m = 1$ ,  $n = 0$  et  $x = \frac{2}{3}$ , d'où

$$\frac{k}{9} = \frac{4k'}{9},$$

c'est-à-dire que la constante d'équilibre

$$K = \frac{k}{k'} = 4.$$

Portons cette valeur dans l'équation générale et résolvons par rapport à  $x$ , nous obtiendrons pour la quantité d'éther formée :

$$x = \frac{1}{6} \left[ 4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2 - m + 1) + 8n(m+1) + n^2} \right]$$

Pour  $n = 0$ , l'expression se simplifie et devient

$$x = \frac{2}{3} (m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}).$$

Les équations sont vérifiées par l'expérience d'une façon satisfaisante, comme l'ont montré d'abord GULDBERG et WAAGE, puis VAN'T HOFF (1). Lorsque BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, par exemple, ont fait agir 1 mol d'acide sur  $m$  mols d'alcool, ils ont trouvé pour les quantités  $x$  d'éther formé les valeurs suivantes :

$m$	$x$ observé	$x$ calculé
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
[1,00	0,667	0,667]
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Le calcul fournit des nombres aussi exacts pour le cas où on ajoute une quantité quelconque d'eau ou d'éther. Que les rapports si compliqués en apparence auxquels sont arrivés BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES dans leurs recherches expérimentales puissent être exprimés par des formules si simples, c'est évidemment un grand et indéniable succès de la loi de l'action des masses.

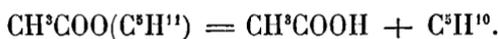
On voit de plus que dans l'action de beaucoup d'acide acétique sur un peu d'alcool ou d'un peu d'alcool sur beaucoup d'acide, l'éthérification est presque totale, et inversement, par action de beaucoup d'eau sur un peu d'éther, celui-ci se décompose presque entièrement. Suivant le rapport quantitatif, la réaction peut être poussée aussi loin qu'on veut dans un sens ou dans l'autre.

**Influence de la nature des corps réagissants.** — Maintenant que nous savons mesurer et exprimer en nombres l'action réciproque

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 669 (1877).

des acides et des alcools, une nouvelle question se pose ; il s'agit de savoir *comment la faculté de réaction dépend de la nature de l'acide et de l'alcool employés*. C'est le mérite de MENCHOUTKINE (1) d'avoir attaqué ce problème sur une vaste étendue ; il a déterminé la limite de l'éthérisation pour les mélanges équimoléculaires des acides et des alcools les plus divers, et il a fait en même temps des essais, au moins d'orientation, sur la vitesse avec laquelle l'état limite est atteint. De toutes les nombreuses particularités de ses résultats, nous indiquerons seulement que (d'une façon générale) dans les séries homologues les quantités d'éther formées augmentent avec le poids moléculaire, et qu'avec les mêmes acides les alcools primaires donnent plus d'éther que les alcools secondaires, et ceux-ci plus que les alcools tertiaires. On n'a trouvé aucune relation simple entre la vitesse de réaction et la limite d'éthérisation.

**Dissociation des éthers.** — Comme l'a observé MENCHOUTKINE l'éther formé avec un alcool tertiaire se décompose en acide et hydrocarbure. Cette réaction a été étudiée plus tard par KONVALOF (2), qui a fait agir des acides sur l'amylène ; il s'est trouvé qu'on a là un phénomène de dissociation qui se fait selon le schéma



Cependant la réaction ne se produit avec une vitesse appréciable qu'en présence d'une quantité suffisante d'acide libre ; l'éther pur est stable, même à une température assez élevée ; c'est seulement l'addition d'un acide qui provoque la dissociation et celle-ci s'avance jusqu'à une limite déterminée. On aboutit à la même limite lorsqu'on part de l'amylène et de l'acide libres. Pour la première fois nous rencontrons des « *actions catalytiques* », c'est-à-dire que la présence de certaines substances accélère fortement la marche d'une réaction qui sans elles pourrait cependant avoir lieu. Pour ce qui concerne l'application de la loi des masses, j'ai cherché, en collaboration avec HOHMANN (3), à étudier ce point, et les relations très simples qu'on attendait ont été obtenues. Si l'on prend 1 mol d'acide et  $a$  mols d'amylène, la loi de l'action des masses exige que l'on ait

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{xV} = K,$$

(1) Ann. chim. phys. [5], 20, 229 (1880) ; 23, 14 (1881) ; 30, 81 (1883).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 1, 63 (1887) ; 2, 6, 380 (1888).

(3) Zeitschr. physik. Chem. 1 1, 352 (1893).

$x$  désignant l'éther formé,  $V$  le volume du mélange réagissant et  $K$  le coefficient d'équilibre. Les nombres du tableau suivant se rapportent à la réaction de l'amylène et de l'acide trichloracétique chauffés à 100° en tubes scellés, pendant un temps suffisant (quelques heures ou même plusieurs jours) ; la quantité d'éther formé était indiquée par la diminution du titre de l'acide

$a$	$V$	$x$ observé	$K$	$x$ calculé
2, 15	361	0, 762	0, 00120	0, 762
4, 12	595	0, 814	0, 00127	0, 821
4, 48	638	0, 820	0, 00126	0, 826
6, 63	894	0, 838	0, 00125	0, 844
6, 80	915	0, 839	0, 00126	0, 845
7, 13	954	0, 855	0, 00112	0, 846
7, 67	1018	0, 855	0, 00113	0, 848
9, 12	1190	0, 857	0, 00111	0, 852
9, 51	1237	0, 863	0, 00111	0, 853
14, 15	1787	0, 873	0, 00107	0, 861

Si l'on fait  $K = 0,001205$  et qu'on calcule  $x$  au moyen de cette valeur et de l'équation précédente, dont la solution est

$$x = \frac{1}{2} \left( 1 + a + KV - \sqrt{(1 + a + KV)^2 - 4a} \right),$$

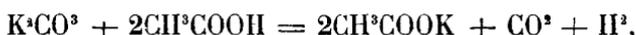
on obtient les nombres inscrits dans la dernière colonne, qui concordent très bien avec l'observation. Comme on le voit il ne se forme presque pas plus d'éther, que l'on ajoute 4 ou 14 mols d'amylène à 1 mol d'acide. Par un examen superficiel on pourrait croire qu'avec un excès suffisant d'amylène on devrait pouvoir pousser l'éthérification aussi loin qu'on voudrait, de même que par un excès d'alcool on peut éthérifier un acide en totalité (p. 24). Ce n'est pas le cas ici : l'éthérification de l'amylène et de l'acide est différente de celle de l'alcool et de l'acide, parce que dans le premier cas il ne se forme qu'une sorte de molécules, l'éther, tandis que dans le second il se forme de l'éther et de l'eau. Dans la formule de l'équilibre, le volume du mélange n'entre pas en considération dans le second cas ; de là la différence dans la marche des deux réactions. Théoriquement on pourrait même ajouter des quantités infinies d'amylène à une quantité donnée d'acide trichloracétique, sans qu'il s'éthérifie plus de 88 0/0 d'acide ; en réalité l'acide est vite absorbé par les impuretés de l'amylène difficiles à éliminer.

**Equilibre dans les dissolutions.** — Si dans un liquide homogène formé par le mélange de diverses substances l'une de ces dernières est en grand excès, on a ce qu'on nomme une solution ; l'importance tout exceptionnelle des réactions qui se font en solution aqueuse, soit dans la nature, particulièrement dans les règnes végétal et animal, soit dans les opérations de chimie analytique, justifie un examen particulier et approfondi de l'état d'équilibre qui s'établit en solution entre des substances susceptibles de réagir l'une sur l'autre.

Nous considérons d'abord les cas où le dissolvant se comporte d'une façon indifférente, c'est-à-dire où les molécules qui sont en grand excès, les molécules du dissolvant, n'entrent pas en réaction. D'ailleurs nous verrons plus loin que la participation éventuelle du dissolvant à la réaction est sans importance pour la forme des conditions de l'équilibre.

Au début on a rencontré de grandes difficultés pour se rendre compte de l'état d'équilibre des solutions. La méthode que l'on peut employer dans l'étude de l'action de l'iode sur l'hydrogène, de l'acide acétique sur l'alcool, etc. et qui repose sur la détermination analytique directe de l'une des substances qui réagissent, n'est ordinairement ici d'aucun secours, parce que l'état d'équilibre varie trop rapidement lorsqu'on éloigne l'une des espèces de molécules réagissantes.

Si l'on cherchait à déterminer l'état d'équilibre qui s'établit dans la réaction en solution aqueuse



en enlevant par un courant d'air l'acide carbonique formé et le dosant analytiquement, on n'obtiendrait que des résultats tout à fait faux, parce que pendant la manipulation l'état d'équilibre se déplacerait dans le sens de gauche à droite de l'équation.

On était donc réduit presque exclusivement aux méthodes de détermination physiques, qu'on peut appliquer, comme celle de la densité de vapeur dans les systèmes gazeux, sans altérer la composition du mélange réagissant ; mais ce n'est que depuis peu qu'on est arrivé à une méthode d'un emploi aussi général pour les solutions que la détermination de la densité de vapeur pour les mélanges gazeux. Autrefois on était obligé, pour juger de la composition d'un système, de se contenter, dans le cas considéré, de certaines propriétés physiques des solutions, telles que le pouvoir rotatoire, le dégagement de chaleur lors de la préparation, le poids spécifique, l'indice de réfraction, l'absorption de la lumière

la couleur, etc., après avoir, par des essais préliminaires, établi aussi bien que possible la relation entre la propriété considérée et la composition du système.

**Partage de l'acide chlorhydrique entre deux alcaloïdes.** — Comme exemple d'une recherche exécutée avec un grand talent d'expérience et qui a fourni des résultats importants pour la théorie, nous examinerons une étude de J.-H. JELLET (1) sur la répartition de l'acide chlorhydrique entre des alcaloïdes en solution alcoolique. Il semble bien qu'à l'occasion de ce travail l'auteur soit arrivé de lui-même, quoique après GULDBERG et WAAGE, à l'expression exacte et à l'application de la loi de l'action des masses.

La question que cet auteur a cherché à résoudre est la suivante : Les alcaloïdes comme la quinine et la codéine fixent, en solution alcoolique, une molécule d'acide chlorhydrique. Mais comment se répartit cet acide entre deux alcaloïdes contenus dans une même solution, si la quantité totale d'acide est insuffisante pour les saturer ? La propriété physique invoquée pour établir l'état moléculaire des substances réagissantes en équilibre fut le pouvoir rotatoire des solutions de ces substances. Ce pouvoir est 2,97 pour la quinine est 2.63 pour la codéine, en solution alcoolique ; par addition d'une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique, il est multiplié par 1,344 et par 1,909, respectivement. Comme ces substances en présence dans une même solution n'influencent pas mutuellement leur pouvoir rotatoire, excepté lorsqu'elles réagissent chimiquement, il est évident que du pouvoir rotatoire du mélange on peut juger de l'action réciproque des substances dissoutes. A un volume donné  $v$  d'une solution contenant  $a_1$  molécules de quinine (Q) et  $a_2$  molécules de codéine (Cod) ajoutons  $n$  molécules de HCl. S'il se forme  $x$  molécules de chlorhydrate de quinine (Q.HCl) et par suite  $n-x$  molécules de chlorhydrate de codéine (Cod.HCl), la rotation  $\alpha$  du plan de polarisation de la lumière qu'on devra observer sera :

$$\alpha = (a_1 - x) D_Q + (a_2 - [n-x]) D_{\text{Cod}} + x D_{\text{QHCl}} + (n-x) D_{\text{CodHCl}}.$$

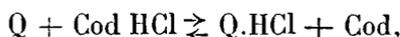
Les grandeurs  $D$  dans cette formule représentent les pouvoirs rotatoires moléculaires des composés désignés par les indices. Au moyen de cette équation, on peut exprimer  $x$  en grandeurs accessibles à la mesure directe.

Les observations ont donné :

(1) Transactions of the Irish Acad. 25, 371 (1875). Classiques d'Osswald, n° 463.

$a_1$	$a_2$	$n$	$x$	$\frac{(a_2 - [n - x]) x}{(a_1 - x)(n - x)}$
100	104	70,7	42,7	1,91
100	104	91,9	55	2,08
100	104	112,4	66	2,10
100	104	130,3	73	2,02
Moyenne . . . .				2,03

L'équation de réaction .

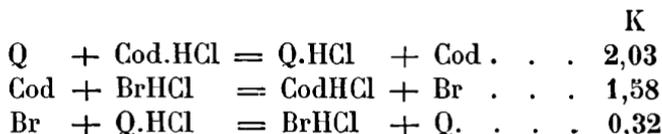


correspond à la formule de l'équilibre

$$K = \frac{[a_2 - (n - x)]x}{(a_1 - x)(n - x)},$$

car les masses actives des quatre espèces de molécules qui entrent dans la formule de réaction sont  $\frac{a_1 - x}{v}, \frac{n - x}{v}, \frac{x}{v}, \frac{a_2 - (n - x)}{v}$ . Le volume  $v$  de la solution n'a pas d'influence, c'est-à-dire que l'état d'équilibre ne change pas lorsque, par addition du dissolvant (alcool), on augmente le volume. Effectivement, la rotation dans tous les mélanges précédents s'est montrée proportionnelle à la concentration, ce qui ne peut avoir lieu que si l'état d'équilibre ne varie pas par la dilution.

Le coefficient d'équilibre calculé  $K$ , inscrit dans la dernière colonne se montre aussi constant que le permettent les erreurs d'observation, qui ne sont pas sans importance. De la même façon on a étudié le partage de l'acide chlorhydrique entre la codéine et la brucine (pouvoir rotatoire = 1,66, qui par neutralisation avec HCl est multiplié par 1,291) et entre la brucine et la quinine. On a trouvé pour ces diverses réactions les constantes d'équilibre suivantes :



De la théorie nous pouvons encore déduire une relation particulière qui doit exister entre les trois constantes d'équilibre et qui nous permet une vue plus profonde du mécanisme de ces réactions et d'autres analogues. L'acide chlorhydrique est fixé par les alcaloïdes en quantité presque, mais non rigoureusement, totale ; une fraction très faible, il est vrai, reste libre ; ceci signifie simplement que les chlorhydrates des alcaloïdes sont dissociés, au moins en propor-

tions infinitésimales, en alcaloïde et acide libres. Désignons par  $K_1$  la constante d'équilibre du chlorhydrate de quinine et par  $K_2$  celle du chlorhydrate de codéïne ; soit  $\varepsilon$  la quantité (très faible) d'acide chlorhydrique mis en liberté ; d'après les lois de la dissociation établies pour les gaz et qui, d'après la loi de l'action des masses, s'appliquent aussi aux substances en solution, on devra avoir

$$\begin{aligned} xVK_1 &= \varepsilon(a_1 - x) \\ (n - x)VK_2 &= \varepsilon[a_2 - (n - x)]. \end{aligned}$$

et

Par division il vient

$$\frac{[a_2 - (n - x)]x}{(a_1 - x)(n - x)} = K = \frac{K_2}{K_1},$$

c'est-à-dire que la constante d'équilibre est égale au rapport des constantes de dissociation des deux combinaisons entre lesquelles est réparti l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de codéïne est donc 2,03 fois aussi fortement dissocié que le chlorhydrate de quinine dans les mêmes conditions. Cette relation est également vraie pour les deux autres réactions ; en appelant  $K_3$  la constante de dissociation du chlorhydrate de brucine, on a pour le produit des trois constantes d'équilibre

$$\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{K_1}{K_3} = 1.$$

On trouve effectivement

$$2,03 \times 1,58 \times 0,32 = 1,026.$$

JELLET était déjà parvenu à ce résultat par une voie un peu différente.

Il est évident qu'on peut étudier l'état d'équilibre comme nous venons de le faire, dans tous les cas où les sels des bases optiquement actives ont un pouvoir rotatoire différent de celui des bases libres, même si la seconde base ajoutée est inactive. C'est une bonne méthode pour comparer entre elles les forces de différentes bases, ainsi que l'a montré SKRAUP (Monatshefte für Chemie, 15, 775, 1895).

**Dissociation dans les solutions.** — Pour étudier l'état d'équilibre d'une réaction accompagnée d'une variation du nombre des molécules, comme, par exemple, une dissociation, on peut en général employer une méthode qui rend pour les solutions les mêmes services que la détermination des densités de vapeur pour les systèmes gazeux. Les abaissements du point de congélation, de la tension de vapeur, de la solubilité, qu'éprouve un dissolvant par l'addition de substances solubles, sont directement proportionnels au nombre de molécules des substances dissoutes, comme il résulte de la théorie moderne des solutions, et l'on peut par la détermination d'une des grandeurs en général connaître l'état d'équilibre dans les réactions qui se font avec changement du nombre des molécules. Cette méthode nous a réellement procuré des connaissances passablement étendues sur les phénomènes de dissociation dans les solutions ; cependant, au point de vue de la précision, elle ne suffit pas toujours, parce que pour les faibles concentra-

tions les mesures sont incertaines, et pour les fortes concentrations, par suite de l'inexactitude des lois des gaz, le calcul ne peut être qu'approché.

J'ai cependant pu montrer par voie indirecte, par l'étude de la répartition des acides entre l'eau et le benzène ou le chloroforme (1) (voir plus loin), que l'équation de l'isotherme de dissociation est applicable dans de larges limites à la décomposition de doubles molécules en molécules simples ;  $c$  désignant la concentration des doubles molécules de l'acide et  $c_1$  celle des molécules normales, on a

$$Kc = c_1^2 \text{ ou } KV(1 - \alpha) = 4\alpha^2,$$

$\alpha$  étant le degré de dissociation et  $V$  le volume de la solution qui contient deux molécules de l'acide.

La formule précédente, dont il sera fait plus tard de fréquentes applications, se simplifie notablement dans les cas où la substance considérée est ou *très fortement* ou *très faiblement* dissociée. Dans le premier cas,  $\alpha$  est presque constant et égal à 1, et l'on a

$$V(1 - \alpha) = \text{const.},$$

c'est-à-dire que la concentration des molécules non dissociées  $\left(= \frac{1 - \alpha}{V}\right)$  est, pour une dissociation très avancée proportionnelle au carré de la concentration totale  $\left(= \frac{1}{V^2}\right)$ .

Dans le second cas,  $\alpha$  est petit vis-à-vis de 1, et

$$\frac{\alpha^2}{V} = \text{const.},$$

c'est-à-dire que la concentration des molécules dissociées  $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ , pour une dissociation peu avancée, est proportionnelle à la racine carrée de la concentration totale  $\left(= \frac{1}{\sqrt{V}}\right)$ .

Ces propositions simples facilitent beaucoup la vue d'ensemble des faits de dissociation.

**Éthérification dans le benzène.** — La réaction de formation d'un éther au moyen de l'amylène et d'un acide a été étudiée quantitativement dans le cas où les corps réagissants étaient dissous dans le benzène. Pour des concentrations qui ne sont pas trop faibles,

(1) Zeitschr. physik. Chem. **8**, 110 (1894).

l'acide, dans ces conditions, est *bimoléculaire*, c'est-à-dire que la réaction se fait selon le schéma



$S^2$  désignant la double molécule de l'acide, A et E, l'amylène et l'éther. Par conséquent la loi de l'action des masses n'exige pas comme précédemment la relation

$$\frac{(1-x)(a-x)}{xV} = K,$$

mais l'expression

$$\frac{(1-x)(a-x)^2}{x^2V}$$

doit être constante, ou bien on doit avoir

$$\frac{a-x}{x} \sqrt{\frac{1-x}{V}} = K'.$$

Le tableau suivant contient quelques résultats d'expérience obtenus avec l'acide trichloracétique à la température de  $100^\circ$ ; V représente en litres le volume du mélange qui contient deux équivalents d'acide.

$a$	V	$x$	K	K'
0,481	3,00	0,181	0,453	0,87
0,963	4,00	0,298	0,302	0,94
0,481	7,77	0,135	0,282	0,85
0,963	13,54	0,197	0,230	0,94

On voit que, conformément à la théorie, K' seul est constant (aux erreurs d'observation près). Remarquons encore que si l'on veut appliquer la loi de l'action des masses à la réaction



la masse active de l'acide est évidemment  $\alpha \frac{1-x}{V}$ , en désignant par  $\alpha$  le degré de dissociation de l'acide bimoléculaire; donc

$$\alpha \frac{(1-x)(a-x)}{xV}$$

doit être constant; mais d'après l'équation de l'isotherme de dissociation (p. 31)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{1-x}{V}$$

est constant, ou bien, puisque pour une faible dissociation  $\alpha$  est

petit vis à-vis de 1,  $\alpha$  est inversement proportionnel à la quantité  $\sqrt{\frac{1-x}{V}}$ , c'est-à-dire à la racine carrée de la concentration de l'acide, et ainsi nous trouvons encore par cette voie que l'expression représentée par  $K'$  doit être constante. *Les exigences de la loi de l'action des masses sont donc nettement définies*, quelle que soit la façon de comprendre la marche de la réaction.

**Démonstration de l'action chimique par la pression osmotique des solutions.** — De même que d'après ce que nous venons de voir, on peut par la mesure de la pression osmotique (ou d'autres grandeurs qui lui sont proportionnelles comme l'abaissement du point de congélation, etc.) décider si une substance en dissolution est ou n'est pas dissociée, ainsi on peut par la même voie constater si inversement dans la dissolution de deux ou plusieurs substances différentes il ne se produit pas une réaction qui change le nombre des molécules. Si dans le mélange chacune des substances ajoutées abaisse le point de congélation comme si elle était seule, c'est qu'il ne s'est pas produit de telle réaction ; dans le cas contraire, il y en a une.

Comme exemple d'application de cette méthode mentionnons que, d'après les mesures de H.-C. JONES (1), l'eau et l'alcool mélangées abaissent le point de congélation de l'acide acétique comme si chacun était seul, ou, en d'autres termes, l'abaissement du point de congélation est égal à la somme des abaissements que l'eau et l'alcool produiraient séparément. Dans ces conditions il ne se forme donc pas d'hydrate d'alcool. Mais l'eau et l'acide sulfurique influencent leurs abaissements du point de congélation, de telle façon que l'abaissement résultant est moindre que la somme des abaissements dus à chacun des deux corps pris séparément. Les résultats s'interprètent dans ce sens qu'en présence d'un notable excès d'eau il se forme l'hydrate  $H^2SO^4 \cdot 2H^2O$ , et dans d'autres cas  $H^2SO^4 \cdot H^2O$ , et que dans les solutions diluées ce dernier hydrate se décompose lui-même partiellement en eau et acide sulfurique, à cause de la force dissociante (p. 34) du dissolvant (acide acétique).

**Influence du dissolvant.** — De nombreuses expériences ont fourni ce résultat des plus dignes d'attention, que *la nature du dissolvant a la plus grande influence sur l'état moléculaire des corps*

(1) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 419 (1894).

Nernst, II.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

*dissous* (T. I, p. 307). Ainsi les acides organiques, qui dans une solution benzénique pas trop étendue forment des molécules doubles, possèdent dans l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique glacial, etc., une *grandeur moléculaire normale* ; en solution dans l'eau, ils sont par contre, plus ou moins dissociés électrolytiquement, et de même dans d'autres cas. Il s'est trouvé qu'on peut *grosso modo* ordonner les divers dissolvants en série relativement à leur « force dissociante » (BECKMANN). En premier lieu, vient l'eau, qui possède la propriété de scinder en leurs ions beaucoup de substances en solution ou peut au moins en ramener d'autres à l'état de molécules normales. D'autres solvants, les alcools, les phénols, les éthers, l'oxyde d'éthyle, l'acétone présentent la première propriété, mais à un faible degré ; par contre les corps qui y sont dissous ont un *poids moléculaire normal*, pourvu que la concentration ne soit pas trop grande. Dans l'anéthol, l'azobenzène, la paratoluidine, qui forment la transition du groupe précédent au suivant, et plus encore dans les hydrocarbures (benzène, naphthalène, diphénylméthane, diphényle), le sulfure de carbone, le chloroforme, le bromure d'éthylène, etc., beaucoup de substances dissoutes, telles que les acides organiques, les oximes, les phénols ont une tendance plus ou moins marquée à former des molécules complexes, principalement des molécules doubles. En conséquence un acide forme avec l'amylène, les autres conditions restant les mêmes, beaucoup plus d'éther dans le benzène que dans l'oxyde d'éthyle, où ces substances ne réagissent presque pas. BECKMANN (1) fait remarquer que, en dehors de l'acétone, ce sont les dissolvants construits sur le type de l'eau qui se distinguent par leur force dissociante ; en outre, il est évident que nous pouvons déduire des observations faites jusqu'ici qu'une grande valeur de la constante diélectrique du dissolvant favorise non seulement la décomposition en ions (T. I, p. 429), mais encore la division des molécules complexes en molécules plus simples. Un fait analogue, c'est que les substances en solution sont beaucoup plus fortement dissociées que si elles étaient gazéifiées dans le vide (ou dans un gaz indifférent) dans les mêmes conditions de température et de concentration en volume. Ainsi l'acide acétique dans l'eau a une grandeur moléculaire normale dans les conditions où à l'état gazeux il est formé presque exclusivement de molécules doubles. Les dissolvants possèdent donc une plus grande force dissociante que le vide, d'où ce résultat pratique que les mesures

(1) Zeitschr. physik. Chem. 6, 437 (1890).

effectuées suivant les méthodes de *RAOULT* sont souvent plus sûres pour la détermination du poids moléculaire normal, (c'est-à-dire du poids moléculaire le plus petit que puisse avoir la substance considérée sans la destruction totale du lien moléculaire) que la mesure de la densité gazeuse.

La faculté que possèdent de nombreuses substances, surtout celles qui contiennent l'hydroxyle, de former des molécules doubles quand elles sont dissoutes dans certains solvants de faible force dissociante, comme le benzène ou le naphthalène, a été étudiée d'une façon approfondie par *AUWERS* et ses élèves (*Zeitschr physik Chem.* 12, 689; 15, 33; 18, 595; 21, 337; 32, 39; 42, 513); des influences régulières de la constitution ont été reconnues particulièrement chez les phénols et chez les anilides des acides. Dans ces deux groupes de corps la tendance à former des molécules doubles est affaiblie ou supprimée par une substitution en position ortho; c'est surtout le groupe aldéhydique qui agit le plus fortement dans ce sens; les groupes CO<sup>2</sup>R (carboxalkyle) et CN ont un effet moindre; l'effet de NO<sup>2</sup> et des halogènes est moindre encore; mais ce sont les alkyles qui ont la plus faible influence. La substitution en méta ou en para n'a qu'une influence peu sensible; chez les phénols l'anomalie du point de congélation peut être augmentée par la substitution dans ces positions.

**Le dissolvant prend part à la réaction.** — Nous avons jusqu'ici exclu la participation du dissolvant à la réaction; nous allons maintenant l'étudier. Le cas le plus simple est celui où une seule espèce de molécules A se trouve en solution et peut réagir sur les molécules du dissolvant, de l'eau par exemple, c'est-à-dire peut s'hydrater; il s'agit alors de la réaction.



qui a la forme d'une équation de dissociation. Soient  $c$  la concentration des molécules A hydratées,  $c_1$  celle des molécules non hydratées et  $c_2$  celle de l'eau; nous avons l'équation :

$$Kc = c_1 c_2^n.$$

Maintenant il faut considérer que  $c_2$  est très grand en comparaison de  $c$  et de  $c_1$ ; par conséquent la masse active du dissolvant ne variera que dans une proportion insignifiante, surtout si la solution est suffisamment étendue, lorsque l'équilibre se déplacera dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire la masse active du dissolvant est à peu près constante; alors il y a proportionnalité entre  $c$  et  $c_1$ , et, par suite, dans une solution étendue, la fraction hydratée est indépendante de la concentration; c'est une conséquence de la loi de l'action des masses à laquelle on n'a pas toujours fait suffisamment attention (1).

(1) Ainsi on trouve souvent dans la littérature cette idée exprimée, que les hydrates se décomposent par dilution croissante.

Comme nous ne possédons actuellement aucun moyen de reconnaître si les molécules dissoutes s'unissent ou non aux molécules d'eau, que les méthodes de détermination du poids moléculaire de **RAOULT-VAN'T HOFF** ne peuvent nous renseigner, l'état d'équilibre de la réaction considérée ou de réactions analogues a, jusqu'à présent, échappé à l'étude expérimentale ; cependant le fait observé dans l'éthérification de l'amylène (p. 26), que la proportion d'acide éthérifiée est presque indépendante de la quantité d'amylène employée, témoigne en faveur de la proposition précédente.

Un calcul plus rigoureux basé sur les principes de la thermodynamique (voir le Chap. 3 du Livre IV) montre d'ailleurs que la masse active d'un dissolvant, à température constante, est proportionnelle à sa tension de vapeur ; celle-ci, conformément aux réflexions précédentes, ne peut être effectivement considérée comme constante que pour des solutions passablement étendues, puisqu'elle n'est alors que peu différente de celle du dissolvant.

**Equilibre dans les systèmes solides.** — La considération des « solutions solides » due à **VAN'T HOFF**, et particulièrement le pouvoir de diffusion des solides l'un dans l'autre, qui, bien que très faible, ne paraît pas douteux, nous font présumer qu'une action chimique réciproque peut s'exercer aussi dans les mélanges solides homogènes et aboutir finalement à un état d'équilibre. Mais il est probable que dans les solides les phénomènes chimiques se font avec trop de lenteur pour qu'on puisse en suivre la marche ; l'étude expérimentale en est naturellement impossible.

En réalité les exemples de transformations moléculaires extrêmement lentes de corps solides ne manquent pas ; ils appartiennent à la catégorie des « réactions tardives » (*Nachwirkungen*), élastiques et thermiques, qui proviennent certainement d'une modification plus ou moins marquée de la structure moléculaire ; citons le changement qui, avec le temps, rend certains métaux cassants et friables, comme l'étain exposé au froid ou à des ébranlements violents, le changement progressif de la forme cristalline, le passage de l'état dit amorphe à l'état cristallin, comme dans la dévitrification du verre, etc. **Spring** (1) a réussi à obtenir un état d'équilibre au moins très probable, dans la réaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium solides, puisque la transformation en sulfate de baryum et carbonate de sodium s'arrêtait lorsqu'elle avait atteint environ 80 0/0 ; inversement l'action

(1) Bull. Soc. chim. **46**, 299 (1886).

réciproque du sulfate de baryum et du carbonate de sodium se poursuivait jusqu'à transformation de 20 0/0 du mélange en proportions équimoléculaires. La réaction se fait déjà lorsqu'on secoue énergiquement le mélange finement pulvérisé, et elle est considérablement accélérée par l'emploi d'une forte pression (on a été jusqu'à 6.000 atmosphères); on suit sa marche en traitant le mélange par l'eau et pesant le résidu insoluble.

---

## CHAPITRE III

### STATIQUE CHIMIQUE. SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

**Nature de l'hétérogénéité.** — Il est évident que l'hétérogénéité d'un système en équilibre ne consiste pas en ce que dans un liquide ou un mélange gazeux la composition varie d'un point à un autre, car la diffusion entraînerait un transport de matière et le système n'aurait pas atteint son état d'équilibre. *L'hétérogénéité ne résulte donc que de la juxtaposition de complexes différents qui sont homogènes chacun en particulier*, comme de sels solides et de solution saturée, de mélange de liquide et de vapeur, de corps solides et de leurs produits de dissociation gazeux, etc. ; d'après le nombre de ces complexes on jugera du degré d'hétérogénéité. Ces systèmes particuliers peuvent évidemment être gazeux, liquides ou solides. Le nombre des corps solides et des liquides qui ne se dissolvent pas mutuellement, qui prennent part à la transformation lors du déplacement de l'équilibre par suite de la réaction, n'est soumis à aucune limitation ; mais nous savons, dès à présent, qu'en raison de la miscibilité parfaite des gaz, *il ne peut y avoir à la fois qu'un seul complexe gazeux en présence.*

Les divers complexes, physiquement et chimiquement homogènes, qui forment le système hétérogène et peuvent être aussi bien des mélanges physiques que des combinaisons chimiques, sont appelés, d'après W. GIBBS les « phases » du système. Ainsi, par exemple, si nous considérons l'état d'équilibre entre le carbonate de calcium et ses produits de décomposition, acide carbonique et oxyde de calcium, nous avons dans le système trois phases à distinguer, dont deux solides ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$ ) et une gazeuse ( $\text{CO}_2$ ).

**Règle générale sur l'influence du rapport des masses.** — Une multitude d'expériences ont conduit à cette proposition tout à fait générale : *L'état d'équilibre d'un système hétérogène est indépendant de la quantité pondérale suivant laquelle chaque phase est représentée dans le système.* Si donc lorsque l'équilibre s'est établi dans le

système cité, carbonate de calcium + oxyde de calcium + acide carbonique, nous produisons une augmentation ou une diminution de la quantité pondérale des substances en présence, en prenant seulement soin de maintenir constantes les conditions extérieures (température et pression), l'état d'équilibre n'est pas troublé, c'est-à-dire qu'il ne se produit aucune transformation, ni dans l'un ni dans l'autre des deux sens de l'équation de réaction, et la composition des phases particulières n'est pas non plus altérée. Comme conséquences de cette proposition nous pouvons citer les expériences qui montrent que la tension de vapeur d'un liquide est indépendante de la quantité de ce liquide, que la concentration d'une solution saturée est la même, qu'il y ait en présence peu ou beaucoup de sel solide, etc.

Au point de vue de la théorie moléculaire, la proposition peut être appuyée sur les considérations suivantes : L'apparition de l'équilibre chimique ne signifie pas que tout changement chimique vient à cesser, mais que le changement dans un sens à chaque instant et en chaque point est compensé par un changement égal dans le sens opposé de l'équation de réaction (p. 8). Considérons une portion quelconque de la surface qui sépare deux phases différentes du système, il y aura sur cette surface un échange continu de molécules entre les deux phases contiguës. Pour que l'équilibre subsiste, il faut qu'il y ait autant de molécules d'une même espèce qui traversent la surface dans une direction que dans la direction opposée. Nous avons donc ici à faire les mêmes réflexions, avec les développements nécessaires, que nous avons faites précédemment (T. I, p. 244), et qui nous ont amenés à concevoir l'équilibre entre un liquide et sa vapeur saturée comme d'ordre *dynamique* ; là l'état d'équilibre était lié à cette condition, qu'à chaque instant et sur chaque portion de surface qui sépare le liquide de sa vapeur saturée, il se condense autant de molécules gazeuses qu'il s'en vaporise de liquides.

Les forces sous l'action desquelles se fait l'échange continu des molécules entre deux phases différentes, n'ont, comme toutes les forces moléculaires, qu'une sphère d'action très petite et elles s'annulent rapidement dès que la distance devient sensible ; ainsi cet échange n'a lieu qu'en vertu de forces exercées par les molécules qui se trouvent au voisinage immédiat de la surface de séparation de deux phases, et il est tout à fait indépendant de l'étendue des phases de part et d'autre de la surface de séparation ; pour la même raison il ne peut donc être influencé ni par la forme (1), ni

(1) Abstraction faite du cas des très fortes courbures, où les forces capillaires entrent en jeu (voir l'Annuaire IV, Chap. 3).

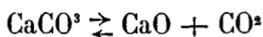
par l'étendue de la surface de séparation. Cela ne signifie autre chose que *l'état d'équilibre est indépendant du rapport des masses des phases séparées.*

**Equilibre hétérogène complet.** — Les cas d'équilibre les plus simples sont ceux qu'on désigne sous le nom d'équilibres « physiques », ceux qui existent entre deux états d'agrégation différents d'une même substance unitaire, par exemple, entre la glace et l'eau liquide, entre l'eau liquide et la vapeur, entre la glace et la vapeur, où la réaction qui aboutit à l'équilibre consiste en la fusion d'un solide, la vaporisation d'un liquide ou d'un solide (sublimation). Ici les relations sont très simples : à une pression extérieure donnée correspond une température déterminée à laquelle les deux systèmes peuvent subsister en présence l'un de l'autre ; ainsi la glace et l'eau sous la pression atmosphérique coexistent à  $0^{\circ}$  ; l'eau et la vapeur, sous la même pression, coexistent à  $100^{\circ}$ , etc. Si nous changeons la pression extérieure en maintenant la température constante, ou bien si nous changeons la température en laissant la pression constante, la réaction se fait complètement dans un sens ou dans l'autre. On sera donc complètement renseigné lorsqu'on connaîtra la relation de la température et de la pression sous laquelle les deux états d'agrégation considérés sont stables en présence l'un de l'autre, c'est-à-dire lorsqu'on aura établi la dépendance du point de fusion et de la pression extérieure et la courbe des tensions de vapeur du liquide ou du solide.

Un certain nombre de réactions de nature purement chimique présentent une analogie parfaite avec ces réactions d'ordre plutôt physique, toutes celles qui ont en commun avec les précédentes cette particularité que *dans une réaction dont la marche est isotherme chacune des phases peut avoir une masse variable mais une composition constante.* Dans toutes ces sortes de réactions on retrouve ce qui a été dit des réactions physiques ; toutes les phases du système sous une pression donnée ne peuvent coexister qu'à une température déterminée, et dans toute autre condition la réaction se fait complètement, c'est-à-dire jusqu'à la disparition de l'une des phases. Avec ROOZEBOOM (1) nous dirons qu'on a affaire à un équilibre « hétérogène complet ».

(1) Rec. trav. chim. des Pays-Bas, depuis 1884 ; Zeitschr. physik. Chem., depuis 1888 — Il faut d'ailleurs prévenir un malentendu : il semblerait que les équilibres « complets » aient une importance particulière ou quelque prééminence sur les équilibres « incomplets ». C'est précisément le contraire qui est

Un équilibre complet est, par exemple, celui du carbonate de calcium et de ses produits de décomposition. A une température donnée correspond une pression, et une seule, sous laquelle les trois substances qui réagissent suivant l'équation



peuvent exister en présence les unes des autres. Imaginons le carbonate de calcium au fond d'un cylindre dans lequel peut se déplacer un piston qui le ferme complètement. Lorsque nous augmentons le volume en soulevant le piston, la réaction va se faire dans le sens de gauche à droite de l'équation, et lorsque nous le diminuons en abaissant le piston, elle se fait dans le sens de droite à gauche. Ce n'est que pour une pression déterminée s'exerçant de l'extérieur sur le piston, la « *tension de dissociation* » que l'équilibre peut subsister ; diminuons légèrement la pression extérieure, toujours à température maintenue constante, la réaction se fait de gauche à droite jusqu'à disparition du carbonate de calcium, elle est donc *complète* ; inversement augmentons un peu la pression, nous aurons la combinaison totale de l'acide carbonique avec l'oxyde de calcium dans le sens de droite à gauche de l'équation. Aucune des phases ne varie de composition aussi longtemps que la réaction se fait sous la pression d'équilibre maintenue constante et à température constante, ce qui est précisément la condition préalable pour que la réaction puisse se faire sous la pression constante de l'équilibre.

De la particularité de telles réactions de se faire à température constante sans variation de la composition ni de la constitution, mais seulement de la masse, des diverses phases, il résulte cette proposition tout à fait générale que, puisqu'à une composition donnée ne peut correspondre qu'une seule pression extérieure, *pour chaque température déterminée il n'existe qu'une seule pression d'équilibre*. Ainsi se trouve clairement indiquée la voie à suivre dans l'étude expérimentale des cas particuliers d'équilibre complet ; nous sommes parfaitement renseignés dès que nous avons déterminé pour chaque température la pression sous

vrai ; ainsi, par exemple, l'étude du point de congélation des solutions salines, dont la concentration varie par le passage d'une partie du dissolvant à l'état solide, et où il ne s'agit par conséquent que d'équilibres « incomplets », a conduit à des découvertes de la plus grande conséquence, tandis que l'équilibre « complet » correspondant (coexistence de la glace et du sel en présence de la solution), donné par l'intersection des courbes de solidification et de solubilité, a un caractère tout à fait accidentel et n'a laissé dans l'histoire de la science que sa dénomination trompeuse de « *cryohydrate* ».

laquelle les différentes phases coexistent et la composition de ces phases. Quelquefois même cette composition ne change pas avec la température, comme cela a lieu pour le système  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2$  ; mais souvent il n'en est pas ainsi. Examinons comme exemple de ce dernier cas l'équilibre entre un sel solide, sa solution aqueuse saturée et la vapeur d'eau, où comme indice de l'équilibre complet nous avons la coexistence des trois phases, à une température donnée, sous une pression unique, celle de la tension de vapeur de la solution saturée ; la réaction isotherme (vaporisation de l'eau et précipitation du sel) n'entraîne aucune variation de la composition des phases, mais une variation de la température, qui change la solubilité, modifie la composition de la phase liquide.

Ainsi c'est l'*influence de la température* qui dans l'équilibre complet nous intéresse le plus ; son étude plus complète est du domaine de la thermochimie.

**Phases de composition variable.** — Les relations sont tout autres lorsqu'une ou plusieurs phases changent leur composition pendant une réaction isotherme. Alors par une variation de la pression extérieure il s'établit en général un nouvel état d'équilibre, par ce changement de composition d'une ou de plusieurs des phases du système.

Un exemple fera mieux comprendre la chose. Vaporisons de l'eau pure sous la pression de sa vapeur saturée ; pendant la réaction (vaporisation), ni la phase liquide ni la phase gazeuse ne changent leur composition. Diminuons un peu la pression extérieure, toute l'eau se vaporise ; augmentons-la, toute la vapeur se condense. Tout est changé dès que dans l'eau nous dissolvons un sel, ce qui abaisse la pression de la vapeur proportionnellement à la concentration. Soit un certain volume de vapeur en équilibre avec la solution ; diminuons un peu la pression extérieure, toute l'eau ne se vaporise pas, mais seulement une fraction déterminée ; car, par suite de la vaporisation, la concentration de la solution augmente, ce qui abaisse la tension maxima, jusqu'à ce qu'elle devienne égale à la pression extérieure et qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse. Mais si l'on augmente la concentration jusqu'à ce que le sel se dépose à l'état solide, la concentration et par suite la pression d'équilibre demeurent constantes, et cette dernière ne diminue plus par une vaporisation ultérieure.

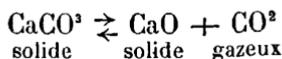
Ainsi dans les systèmes où des phases ont une composition variable, l'état d'équilibre dépend du rapport des masses des consti-

tuants réagissants de ces phases, et le problème qui se pose serait de formuler l'influence de ce rapport. Dans ce qui suit, où, partant des cas d'équilibre les plus simples, nous cherchons à nous élever jusqu'aux plus complexes en nous appuyant sur des exemples étudiés expérimentalement, nous arriverons à ce résultat simple, que *sans l'introduction de nouvelles hypothèses la loi de l'action des masses peut être étendue aux systèmes hétérogènes*. Nous étudierons d'abord le cas où le système ne comprend *qu'une seule phase de composition variable*, et de là nous passerons aux cas plus complexes où le nombre des phases variables est plus grand que un. Cette phase unique peut être ou gazeuse ou liquide ; *les substances solides* (abstraction faite des cristaux mixtes), *au contraire des phases gazeuses et liquides, ne changent pas de composition par un déplacement de l'équilibre, et pour cette raison prennent une situation exceptionnelle, en ce sens qu'elles ne peuvent former que des phases de composition constante*.

**Équilibre entre une phase gazeuse et des corps solides. Sublimation.** — D'après la loi de DALTON, la tension de sublimation, c'est à dire la pression partielle de la vapeur d'un corps solide dans un gaz avec lequel elle ne forme aucune combinaison, est *au maximum* aussi grande que lorsque la sublimation se fait dans le vide. La composition de la phase gazeuse est complètement déterminée par la tension de la substance considérée et la quantité des gaz étrangers mêlés à la vapeur.

**Dissociation d'un corps solide qui ne fournit qu'un seul gaz.** — Ce cas se résout comme le précédent ; ici encore à chaque température correspond une tension maxima déterminée (« *tension de dissociation* ») du gaz dégagé par la dissociation et qui n'est pas modifiée par la présence de gaz indifférents. La tension de dissociation est également indépendante du rapport quantitatif des corps solides qui prennent part à la réaction.

L'exemple classique de ce cas est la dissociation du carbonate de calcium dont la loi a été découverte par DEBRAY (1867) :



Les tensions de dissociation de ce système ont été mesurées avec une grande précision par LE CHATELIER (1), qui se servait pour la

(1) C. R. 102, 1243 (1886).

mesure des températures de l'élément thermo-électrique platine-platine rhodié.

*Tension de dissociation du carbonate de calcium.*

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
547°	27 mm Hg	745°	289 mm Hg
610°	46 " "	810°	678 " "
625°	56 " "	812°	753 " "
740°	255 " "	865°	1333 " "

Ce fait que, de même que la tension maxima des vapeurs saturées, la tension de dissociation s'élève rapidement avec la température, paraît être tout à fait général, et il existe entre les deux phénomènes la plus grande analogie.

La tension de dissociation est indépendante du rapport des quantités de carbonate solide et de l'oxyde de calcium, comme on le reconnaît immédiatement en appliquant au système considéré la proposition générale établie p. 43. C'est ce qu'on exprime ordinairement en disant que *la masse active des corps solides qui prennent part à un état d'équilibre chimique est constante* (GULDBERG et WAAGE, HORSTMANN).

L'explication de cette façon d'être au point de vue moléculaire cinétique présente à un examen superficiel quelques difficultés. On pourrait croire, en effet, qu'il doit y avoir d'autant plus de molécules de CO<sup>2</sup> absorbées et retenues par le mélange solide de carbonate et d'oxyde que la quantité relative de cet oxyde est plus grande, et qu'il y aura d'autant moins de molécules de CO<sup>2</sup> dégagées que la quantité de carbonate est plus faible ; mais alors le rapport des masses exercerait une influence sur la tension de dissociation, ce qui est contraire à la proposition générale que nous avons énoncée ainsi qu'à l'expérience.

Nous avons déjà établi (p. 39) par un raisonnement fondé sur la théorie moléculaire que les rapports quantitatifs des phases doivent être sans influence sur l'équilibre ; indiquons brièvement une autre manière de voir qui explique simplement et facilement la constance de la tension de dissociation. L'oxyde et le carbonate de calcium doivent sûrement posséder une certaine tension de vapeur ou plus exactement une tension de sublimation, en comprenant sous ce nom la tension partielle des molécules CaO et CaCO<sup>3</sup>

dans un espace contenant un gaz en contact avec  $\text{CaO}$  et  $\text{CaCO}^3$ . Ces tensions de sublimation sont indépendantes de la présence de gaz étrangers ; elles demeurent donc invariables lorsque l'oxyde et le carbonate sont présents simultanément. Nous ne connaissons pas la grandeur de ces tensions parce qu'en raison de leur petitesse elles échappent à la mesure directe.

Dans l'espace contenant la vapeur en contact avec les deux corps solides, il y a donc trois espèces de molécules,  $\text{CaCO}^3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}^2$ , et entre elles s'établira suivant l'équation :



un équilibre, pour lequel nous pouvons appliquer la loi de l'action chimique des masses. Désignons par  $\pi_1$  et  $\pi_2$  les tensions de sublimation de l'oxyde et du carbonate et par  $p$  la tension de l'acide carbonique (qui, en raison de la faiblesse de  $\pi_1$  et  $\pi_2$ , ne diffère pas sensiblement de la pression de vapeur de l'ensemble du système ou de la tension de dissociation) ; alors il résulte de la loi de l'action des masses

$$K'\pi_2 = p\pi_1,$$

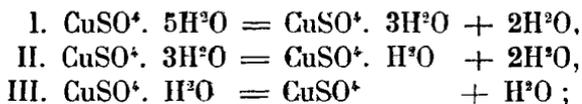
équation où  $K'$  représente la constante de dissociation des molécules gazeuses  $\text{CaCO}^3$ . Mais comme  $\pi_1$  et  $\pi_2$  sont indépendants de la quantité de la substance solide,  $p$ , c'est-à-dire la tension de dissociation à une température donnée, doit aussi être constant ; mais cette quantité variera avec la température, car il en est ainsi de  $K'$ ,  $\pi_1$  et  $\pi_2$ .

La base de cette démonstration fondée sur la théorie moléculaire, c'est l'idée que la réaction se fait exclusivement dans la phase gazeuse et que les substances solides n'y prennent part qu'à la suite de leur sublimation préalable ; cette conception a pour conséquence immédiate la constance de la tension de dissociation, sans toutefois être une condition nécessaire de cette déduction (1).

Aux phénomènes de dissociation des corps solides appartient l'émission d'eau par les sels hydratés cristallisés due à une élévation de température, et qui a été bien étudiée par MITSCHERLICH, DEBRAY, G. WIEDEMANN, PAREAU, MÜLLER-ERZBACH, et autres. Ici encore la tension de décomposition est constante à une température donnée et s'élève rapidement avec la température ; seulement on trouve souvent une *dissociation graduelle*, c'est-à-dire que les sels ne perdent pas la totalité de leur eau sous une tension

(1) Les considérations de HORSTMANN, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 1 (1890), qui arrive au même résultat par la théorie des « solutions solides », ne sont nullement en contradiction avec ce qui précède.

constante, mais les diverses molécules d'eau se vaporisent avec une tension qui varie par sauts brusques. Ainsi chez le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ ), les deux premières molécules de  $\text{H}^2\text{O}$  se dégagent sous une pression constante, les deux suivantes, sous une pression aussi constante mais beaucoup plus basse que la première, et la dernière sous une pression plus faible encore, de sorte que la dissociation se fait en trois degrés



chacune de ces dissociations partielles a naturellement sa tension de dissociation particulière. On doit à MÜLLER-ERZBACH (1) une méthode simple et sûre pour déterminer les divers degrés d'hydratation. Que la variation de l'hydratation se fasse d'une façon discontinue, c'est ce qui a été démontré par les expériences d'ANDREAE (2). Les *combinaisons ammoniacales des chlorures métalliques* se comportent comme les hydrates salins [ISAMBERT (1868), HORSTMANN (1876)].

R. HOLLMANN a montré que les cristaux mixtes qui cristallisent avec de l'eau possèdent une tension de vapeur indépendante, entre certaines limites, de la quantité d'eau qu'ils contiennent (Zeitschr. physik. Chem. **37**, 493 (1901)). En outre on a trouvé que de petites quantités d'un mélange isomorphe abaissent dans tous les cas la tension de vapeur du cristal. Une constatation d'un grand intérêt, c'est que les sels doubles se comportent comme un cristal unitaire; si donc on suit la marche de la tension de vapeur des mélanges isomorphes réalisables en toutes proportions de deux sels hydratés, la courbe des tensions présente un maximum en pointe pour la proportion correspondant à un sel double pur. C'est d'ailleurs le seul moyen connu jusqu'ici pour décider si dans une série complète de mélanges isomorphes il existe un sel double (T. I, p. 132).

#### Formation d'un gaz au moyen de plusieurs substances solides.

— Ici encore on peut montrer par les mêmes considérations que précédemment qu'à chaque température correspond une « tension de dégagement » (Entwicklungsdruck) déterminée, qui est indépendante des relations pondérales des corps solides. En fait, ISAMBERT (1) a constaté que l'ammoniaque formée par le mélange d'oxyde de plomb et de chlorure d'ammonium selon l'équation



(1) Voir surtout Zeitschr. physik. Chem. **19**, 435 (1896).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **7**, 241 (1891).

se dégage aux températures suivantes sous les pressions maximum ;

$t$	Pression
17°5	296 mm. de mercure
27°0	420 » »
36°3	599 » »
48°9	926 » »

Vers 42° la tension maxima est égale à la pression atmosphérique ; cette température est en quelque sorte le « point d'ébullition » du système.

Un autre exemple intéressant a été apporté par ROTHMUND (1) ; dans la formation du carbure de calcium selon l'équation



il se produit au moyen de seules substances solides un gaz unique, qui à une température donnée ne peut être en équilibre avec le système que sous une pression rigoureusement définie. En réalité, on a pu montrer qu'à 1620° l'oxyde de carbone se dégage tumultueusement avec formation de carbure de calcium, mais qu'inversement au dessous de cette température l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique peut décomposer complètement le carbure de calcium en donnant de la chaux et du charbon.

**Dissociation d'une substance solide qui fournit plusieurs gaz.** — Si un corps solide se vaporise en même temps qu'il subit une dissociation plus ou moins complète, il a à une température donnée une tension de dissociation déterminée qui en présence d'une substance indifférente est la même que dans le vide. Mais le cas où l'un des produits gazeux de la décomposition se trouve en excès mérite d'être étudié en particulier. Ainsi le sulfhydrate d'ammonium a à chaque température une tension de vapeur déterminée ; cependant le mélange gazeux qui est au-dessus, d'après ce qu'indique sa densité de vapeur, est presque totalement décomposé en ammoniaque et hydrogène sulfuré ; c'est-à-dire qu'en même temps que la sublimation se fait la réaction



A 25°1, la tension de dissociation des gaz sans excès des produits de décomposition est 501 mm. ; les tensions partielles des deux gaz  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , égales entre elles, sont 250,5 mm. En met-

(1) C. R. 102, 4313 (1886).

(2) Gött. Nachr. 1904, Heft 3.

tant maintenant un excès de l'un des deux gaz on a trouvé à l'état d'équilibre les valeurs suivantes pour les pressions partielles des deux gaz (1) ;

NH <sup>3</sup> $p_1$	H <sup>2</sup> S $p_2$	$p_1 p_2$
208	294	60 700
138	458	63 200
417	146	60.800
453	143	64 800
	Moyenne. . . . .	62 400

On voit que la pression partielle du gaz qui n'est pas en excès est diminuée par la présence de l'autre, c'est à-dire que la *tension de dissociation est abaissée*. Ce résultat peut s'établir théoriquement de la façon suivante.

Dans la vapeur du sulfhydrate d'ammonium se trouvent contenues, quoique peut-être en petite quantité, à côté des molécules décomposées des molécules non décomposées de sulfhydrate d'ammonium, dont nous représenterons la pression partielle par  $\pi$  ; alors nous pouvons appliquer à la phase gazeuse l'équation de l'isotherme de décomposition.

$$K'\pi = p_1 p_2.$$

Mais, d'après la loi de DALTON, la tension de vapeur  $\pi$  du sulfhydrate d'ammonium non décomposé doit être constante à température constante, et, en vertu de la formule précédente, il en sera de même du produit  $p_1 p_2$ . Pour le cas où  $p_1 = p_2$  (aucun excès des produits de décomposition) nous avons

$$K'\pi = p_1 p_2 = \frac{P^2}{4},$$

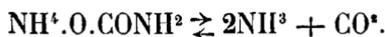
en désignant par P la tension de dissociation. Effectivement nous trouvons cette relation vérifiée dans le tableau précédent ; la valeur de  $p_1 p_2$  oscille irrégulièrement, et la valeur moyenne 62400 est suffisamment proche de celle de  $\frac{P^2}{4} = \frac{501^2}{4} = 62700$ .

Nous trouvons des relations semblables pour le carbamate d'ammonium, substance étudiée par HORSTMANN (2), à qui nous devons

(1) ISAMBERT, C. R. **92**, 919 ; **93**, 731 (1884) ; **94**, 958 (1882).

(2) Lieb. Ann. **187**, 48 (1877).

la première application de la loi de l'action des masses à la dissociation des composés solides et une confirmation des plus surprenantes de cette loi. Par sublimation, ce corps se décompose presque totalement suivant l'équation



Désignons par  $p_1$  la pression partielle de l'ammoniaque, par  $p_2$  celle de l'acide carbonique, l'application de l'équation de l'isotherme de dissociation nous donne la formule

$$K'\pi = p_1^2 p_2,$$

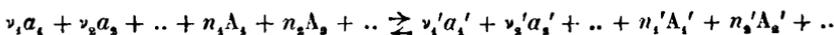
où  $K'$  représente la constante de dissociation du carbamate d'ammonium gazeux et  $\pi$  sa pression partielle. Comme cette dernière, en présence du sel solide est constante à une température déterminée, le second membre de l'équation doit aussi être constant, et comme  $\pi$ , en raison de la décomposition presque totale du carbamate d'ammonium, n'a qu'une valeur négligeable vis-à-vis de la pression totale, il vient

$$p_1^2 p_2 = \frac{4P^3}{27},$$

$P$  désignant la tension de dissociation à la température considérée sans excès des produits de la décomposition; ainsi  $\frac{2}{3} P$  est la pression partielle de l'ammoniaque et  $\frac{1}{3} P$  est celle de l'acide carbonique. L'addition d'un excès d'ammoniaque doit donc abaisser la tension de dissociation beaucoup plus que l'addition du même excès d'acide carbonique. La formule précédente a été trouvée bien confirmée par HORSTMANN et plus tard par ISAMBERT (1).

**Réaction entre un nombre quelconque de gaz et de corps solides.**

— Ce cas général peut se résoudre d'après le précédent sans aucune hypothèse nouvelle. Soient  $\nu_1$  molécules du corps solide  $a_1$ ,  $\nu_2$  molécules du corps solide  $a_2$ , etc., qui réagissent avec  $n_1$  molécules du gaz  $A_1$ ,  $n_2$  molécules du gaz  $A_2$ , etc., pour former  $\nu'_1$  molécules du corps solide  $a'_1$ ,  $\nu'_2$  molécules du corps solide  $a'_2$ , etc., et  $n'_1$  molécules du gaz  $A'_1$ ,  $n'_2$  molécules du gaz  $A'_2$ , etc. La réaction se fait donc suivant le schéma général :



Les pressions partielles des gaz réagissants sont  $p_1, p_2, \dots, p_1', p_2', \dots$ ; les molécules des corps solides  $a_1, a_2, \dots, a_1', a_2', \dots$  existent certaine-

(1) C. R **93**, 731 (1881); **97**, 1212 (1883).

ment dans le système gazeux, bien qu'en quantité extrêmement minime dans certaines circonstances, car en définitive toute substance solide possède une certaine tension de vapeur; nous désignons les tensions de ces solides par  $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_1', \pi_2', \dots$ . L'application de la loi de l'action des masses au système gazeux nous donne la relation

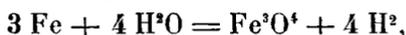
$$k\pi_1^{\nu_1}\pi_2^{\nu_2}\dots p_1^{n_1}p_2^{n_2}\dots = k'\pi_1'^{\nu_1'}\pi_2'^{\nu_2'}\dots p_1'^{n_1'}p_2'^{n_2'}\dots,$$

ou  $k$  et  $k'$  représentent les coefficients de vitesse des deux réactions inverses. Observons maintenant que les tensions de vapeur des corps solides, d'après la loi de DALTON, sont indépendantes de la présence des autres gaz et restent constantes à température constante; nous pourrions alors ramener l'équation précédente à la forme

$$K'p_1^{n_1}p_2^{n_2}\dots = p_1'^{n_1'}p_2'^{n_2'}\dots,$$

où  $K'$  est une constante que nous appellerons encore la *constante d'équilibre*. Nous arrivons ainsi à ce résultat simple, que dans l'établissement de la condition d'équilibre entre des gaz qui réagissent les uns sur les autres en présence de corps solides, nous pouvons procéder comme nous l'avons fait précédemment et ne pas considérer les espèces de molécules qui sont présentes à l'état solide. GULDBERG et WAAGE, comme nous l'avons déjà dit, expriment ainsi ce résultat : *La masse active d'une substance solide est constante.*

Prenons comme exemple la réaction



étudiée d'abord par Deville (1); dans l'action de la vapeur d'eau à la pression  $p$  sur du fer à haute température, la réaction s'arrête lorsque la pression partielle  $p'$  de l'hydrogène formé a acquis une valeur déterminée; l'application de la loi générale précédente conduit à cette relation que  $p^4$  et  $p'^4$ , et par suite  $p$  et  $p'$  sont proportionnels.

Dans les expériences de DEVILLE, du fer finement pulvérisé était fortement chauffé dans un tube communiquant avec une cornue contenant de l'eau liquide à température constante. A l'équilibre la tension partielle de la vapeur d'eau dans tout l'appareil est égale à la tension de vapeur de l'eau liquide correspondant à la température dans la cornue; l'augmentation de pression qui survient peu à peu est due à l'hydrogène dégagé dans la réaction.

Les nombres obtenus par DEVILLE ne concordent qu'imparfaitement avec la théorie; il est probable qu'en raison de la lenteur de

(1) C. R. **80**, p. 1103 et 1201. — Bull. Soc. chim. **14**, 368.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la diffusion dans ces expériences le mélange gazeux n'était pas devenu homogène ; c'est ce que PREUNER (1) a vérifié. Lorsque ce chercheur a répété les expériences précédentes en employant une sorte d'agitateur pour accélérer la diffusion, il a obtenu des nombres qui confirment parfaitement la loi de l'action des masses, comme le montre le tableau suivant :

$p$	$p'$	$\frac{p}{p'}$
8,8	13,5	0,65
12,7	18,0	0,71
25,1	37,4	0,67
35,4	54,1	0,65
49,3	71,8	0,68

Les pressions sont données en mm. de Hg ; la température du fer était 900°.

Le cas général précédent peut être ramené à une sublimation et à une dissociation. — Lorsqu'un nombre quelconque de corps réagissent avec une phase gazeuse, nous pouvons en général, comme nous l'avons montré p. 45 dans le cas particulier de la dissociation du carbonate de calcium, considérer la réaction comme précédée de la sublimation des solides et s'effectuant dans le milieu gazeux ; cette réaction elle-même comprend d'abord une dissociation des molécules réagissantes en molécules plus simples et ensuite une combinaison de ces dernières en molécules nouvelles.

De cette façon le phénomène chimique en question est ramené à des sublimations et à des dissociations, et nous pourrions calculer un cas aussi compliqué que nous voudrions du moment que nous connaissons les tensions de sublimation et les coefficients de dissociation de toutes les espèces de molécules réagissantes. Un problème important pour les recherches chimiques futures sera de déterminer ces grandeurs pour le plus grand nombre de cas possible ou de trouver des règles générales pour leur calcul.

Quelques applications serviront à éclaircir ce que nous venons de dire. Le sel ammoniac a aux températures ordinaires une tension de sublimation extrêmement faible, qui probablement se mesurerait en millièmes de millimètre de mercure ; dans la phase

(1) Zeitschr. physik. Chem, 47, 385 (1904).

gazeuse l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique se trouvent en équilibre avec le sel solide, et le produit des pressions partielles de ces deux gaz est constant à température constante. Par un moyen quelconque diminuons la pression de l'acide chlorhydrique, celle de l'ammoniaque doit croître; rendons la première infiniment petite, celle de l'ammoniaque deviendra très considérable. Si nous ajoutons de la chaux au sel ammoniac, l'acide chlorhydrique est absorbé jusqu'à ce que sa tension soit devenue très faible, et celle de l'ammoniaque devient très grande, puisque le produit de ces tensions reste constant aussi longtemps qu'il reste du sel ammoniac en présence. En effet, dès la température ordinaire l'ammoniaque se dégage d'un mélange de sel ammoniac et de chaux avec une pression partielle très sensible, et il est certainement très remarquable que l'on puisse passer de la très faible tension de sublimation de corps qui se dissocient en se vaporisant à des valeurs relativement considérables, *pourvu que l'on absorbe aussi complètement que possible l'un des composants*. Si l'on mélange du sel ammoniac avec de l'anhydride phosphorique, inversement la pression de l'ammoniaque est rendue excessivement faible, et le gaz chlorhydrique se dégage tumultueusement. Suivant les considérations précédentes, on peut se représenter le dégagement d'acide carbonique du carbonate de calcium par les acides comme provenant de ce que la tension partielle de l'oxyde de calcium dans la phase gazeuse est excessivement réduite, et par suite celle de l'acide carbonique est augmentée dans le même rapport, puisque le produit des pressions partielles de  $\text{CaO}$  et de  $\text{CO}^2$  dans la phase gazeuse doit rester constant en présence du carbonate de calcium. — Les sels de mercure ne sont que très peu volatils aux basses températures, mais qu'on leur ajoute des copeaux de cuivre, le radical négatif du sel de mercure est fixé, et la tension partielle de la vapeur de mercure est devenue assez grande pour que le mercure se dégage par une élévation de température modérée; on a pu fonder là-dessus la recherche analytique du mercure. — Le peroxyde de plomb ne manifeste pas de tension sensible de l'oxygène; mais si par l'acide sulfurique on rend excessivement faible la tension partielle de  $\text{PbO}$ , l'oxygène se dégage.

Les considérations que nous venons de développer nous donnent ainsi un moyen indirect de mettre en évidence des tensions de sublimation qui peuvent être d'une petitesse extrême.

**Equilibre entre une phase liquide et des corps solides. Solubilité des solides.** Avant de traiter les cas particuliers où des corps

solides se trouvent en équilibre avec un liquide (solution), nous ferons cette remarque générale que nous devons trouver des relations analogues à celles qui existent dans les équilibres d'une phase gazeuse avec des corps solides. Ainsi la dissolution d'un solide dans un liquide quelconque est un phénomène qui présente la plus grande analogie avec la sublimation ; dans les deux cas la transformation prend fin lorsque la force expansive de la substance en voie de vaporisation ou de dissolution est équilibrée par la pression gazeuse des molécules vaporisées ou la pression osmotique des molécules dissoutes ; c'est afin de faire ressortir clairement son analogie avec la tension de vapeur et la tension de sublimation que nous avons déjà fait de la pression osmotique d'une solution saturée la « tension de dissolution » (T. I, p. 161).

La solubilité varie avec la nature de la substance, de sorte qu'elle est modifiée par un changement dans la composition chimique ou dans les propriétés physiques (par exemple la forme cristalline) ; ainsi les divers hydrates d'un même sel ont en général des solubilités différentes. Dans la détermination de la solubilité il faut donc faire attention à la constitution du solide qui est en équilibre avec la solution. En outre la solubilité dépend de la nature du dissolvant et de la température ; le plus souvent, mais pas toujours, elle augmente avec la température.

L'analogie de la dissolution avec la sublimation, et aussi avec la dissociation, se manifeste clairement en ce qui concerne *l'influence de l'addition d'une substance étrangère*. La solubilité d'une substance solide est aussi peu influencée par l'addition d'une autre substance (en quantité pas trop grande) que ne l'est la tension de sublimation par la présence d'un gaz indifférent, pourvu que la substance ajoutée n'exerce aucune action chimique.

Dans ce qui suit nous aurons principalement en vue les solutions étendues, les seules dont les lois ont été étudiées, et nous nous occuperons surtout de la façon de se comporter des substances peu solubles. Pour les fortes concentrations, qui entraînent une variation marquée de la nature du liquide (et par conséquent aussi du pouvoir dissolvant), les lois que nous déduirons plus loin doivent éprouver des modifications considérables, qui toutefois sont rarement assez grandes pour que ces lois ne puissent être utilisées, au moins pour une première orientation. Les influences « spécifiques » particulières qui interviennent et effacent les régularités simples des solutions étendues sont du plus haut intérêt et méritent une étude approfondie, mais ce n'est que depuis peu que les premiers pas ont été faits dans cette voie.

La solubilité, comme nous l'avons dit, dépend fortement déjà du dissolvant ; nous désignerons cette influence comme « *nature du milieu* » ; mais là-dessus nous ne savons encore rien de général. Si nous ajoutons une substance étrangère à un dissolvant, pourvu qu'elle soit en faible quantité, nous ne changeons pas la nature du milieu, c'est à-dire qu'une solution étendue d'une substance quelconque a le même pouvoir dissolvant que le solvant pur. Mais par concentration croissante de la substance ajoutée, la nature du milieu vient à changer et, d'après les expériences faites jusqu'à ce jour, assez rapidement, c'est-à-dire suivant une puissance de la concentration de la substance ajoutée qui est certainement supérieure à la deuxième. Ajoutons de l'alcool à une solution aqueuse de sucre de canne, ce dernier est précipité, car il est beaucoup moins soluble dans le nouveau milieu que dans l'eau (1).

D'après des recherches récentes (voir en particulier ROTH, Zeitschr. physik. Chem. 24, 414, 1897 ; ROTHMUND, ibid. 33, 401, 1900 ; W. BILTZ, ibid. 43 41, 1903 ; LEVIN, Dissert., Göttingen, 1904) le pouvoir dissolvant de l'eau est en général affaibli par addition d'électrolytes, surtout de ceux qui ont des ions polyvalents ; selon toute probabilité, ceci doit tenir à ce que (T. I, p. 441) la densité de l'eau est considérablement influencée par la présence d'ions libres dans l'eau.

Un bel exemple de l'influence de la nature du milieu nous est donné par les expériences de VILLARD sur le pouvoir dissolvant des gaz comprimés (Journ. de Phys. [3], 5, 453, 1896). Dans le vide ou dans un gaz indifférent *dilué*, tout corps solide ou liquide se dissout proportionnellement à sa tension de vapeur ; mais si le gaz indifférent est fortement comprimé (par exemple à 100 atm. , les phénomènes de solubilité spécifique apparaissent. Ainsi le brome se dissout en bien plus grande quantité dans une atmosphère d'oxygène comprimé que dans le vide ; l'hydrogène comprimé a une action dissolvante beaucoup moindre.

**Solubilité des hydrates.** — On peut prévoir théoriquement l'influence de l'addition d'une substance étrangère sur la solubilité des hydrates salins dans l'eau, même si la substance ajoutée est en quantité trop faible pour altérer la nature du milieu. Nous ne ferons pas ici le calcul thermodynamique de cette influence, mais on voit a priori que l'eau contenue dans l'hydrate qui se dissout est d'autant plus facilement absorbée et plus fortement dissoute que la tension de vapeur de l'eau dissolvante est plus faible, en d'autres termes, que la solubilité d'un hydrate dans l'eau croîtra d'autant plus par addition d'une substance étrangère que celle-ci abaissera davantage la tension de vapeur de l'eau. Pour plus de

(1) Voir surtout la monographie de ROTHMUND, « Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung », Leipzig. 1907.

détails, voir l'étude théorique et expérimentale de H. GOLDSCHMIDT (1).

**Equilibre entre les solides et les solutions.** — Ce cas se traitera évidemment comme celui de l'équilibre entre des solides et une phase gazeuse. La concentration de chaque espèce de molécules existant dans la forme solide demeure constante pour un déplacement de l'équilibre, et la loi de l'action des masses est valable pour la solution homogène de la même façon que nous l'avons appliquée dans le chapitre précédent.

Le cas le plus simple est celui de la *dissociation par la dissolution*, comme pour l'acide racémique et beaucoup de combinaisons dites racémiques, qui lors de la dissolution se scindent en deux modifications, l'une droite et l'autre gauche ; de même beaucoup de sels doubles ou d'hydrates salins cristallisés, dans les mêmes conditions se décomposent en leurs composants (en les deux sels simples ou en le sel et l'eau) et très fréquemment les sels dissous se dissocient en leurs ions.

Les équations pour ce cas s'obtiennent comme suit (1). Soit  $u$  la concentration du constituant non dissocié, on a

$$u = \text{const.} ;$$

soient  $u_1$  et  $u_2$  les concentrations des deux composants en lesquels se divise la combinaison solide lors de la dissolution, on a d'après l'équation de l'isotherme de dissociation

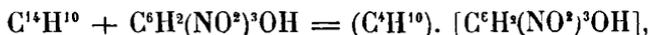
$$Ku = u_1 u_2.$$

Tant qu'il reste au fond sous forme solide de la substance qui se dissocie, ou, comme on dit, tant qu'elle fonctionne comme « corps de fond »,  $u$  demeure constant et par conséquent

$$u_1 u_2 = \text{const.}$$

Nous retrouvons donc les mêmes équations que celles qui régissent la dissociation du sulfhydrate d'ammonium (p. 47).

Une recherche effectuée par R. BEHREND (2) nous fournit un exemple de l'application de ces équations. Si l'on met dans de l'alcool de l'antracène avec de l'acide picrique, il se forme un picrate d'antracène selon l'équation



(1) Zeitschr physik. Chem. **17**, 145 (1895).

(2) NERNST, Zeitschr. physik. Chem. **4**, 372 (1889).

(3) Zeitschr physik. Chem **15**, 183 (1894).

ainsi que l'indique la teinte rouge que prend la solution ; cependant cette combinaison ne se forme qu'en faible quantité, c'est-à-dire qu'elle est en très grande partie dissociée dans la solution.

On a d'abord déterminé la solubilité de l'anthracène et de l'acide picrique, et l'on a trouvé respectivement 0 gr. 176 et 7 gr. 452 sur 100 gr. de solution à 25°. Ensuite on a analysé une série de solutions de composition variable contenant comme corps de fond, les unes de l'anthracène, les autres du picrate d'anthracène ; le tableau suivant contient les résultats de ces déterminations :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Anthracène <i>a</i>	0,190	0,206	0,215	0,228	0,236	0,202	0,180	0,162	0,151	0,149
Ac. picrique <i>p</i>	1,017	2,071	2,673	2,233	3,469	3,994	5,087	5,843	6,727	7,511
Anthracène diss. <i>u</i> <sub>1</sub>	0,176	0,176	0,176	0,176	0,183	0,149	0,127	0,109	0,098	0,096
Ac picrique diss. <i>u</i> <sub>2</sub>	0,999	2,032	2,623	3,166	3,401	3,926	5,019	5,775	6,659	7,443
Picrate <i>u</i>	0,032	0,069	0,089	0,119	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121
$\frac{u_1 \cdot u_2}{u}$	5,5	5,2	5,2	4,7	5,1	4,8	5,3	5,2	5,4	5,9

*a* et *p* sont les portions des deux composants qui se trouvent dans la dissolution, partie à l'état libre, partie unis l'un à l'autre. Le corps de fond était l'anthracène dans les solutions 1 — 4, et l'acide picrique dans les solutions 6 — 9 ; 5 était saturé de ces deux corps ; 10 était saturé de picrate et d'acide picrique.

Les solutions 1 — 4 contiennent toutes plus d'anthracène que la quantité qui correspond à la solubilité de ce corps (0,176) ; l'excès doit y être sous forme de picrate, quantité qui est calculée dans la cinquième ligne horizontale. Si l'on retranche de *p* la quantité d'acide picrique qui est sous forme de picrate (équivalente à l'excès indiqué), on obtient les valeurs de *u*<sub>2</sub> inscrites dans la quatrième ligne.

La solution 5 est saturée en anthracène et en picrate ; la quantité de picrate ici existante, qui contient par conséquent

$$0,236 - 0,176 = 0 \text{ gr. } 060 \text{ d'anthracène}$$

est donc  $0,060 \frac{229 + 178}{178} = 0,137$  (229 et 178 sont les poids molé-

culaires de l'acide picrique et de l'anthracène); c'est la quantité de picrate non dissociée qui doit exister dans toutes les solutions qui contiennent du picrate comme corps de fond. Nous pouvons aussi calculer cette grandeur au moyen de la solution 10 qui est saturée en acide picrique et en picrate et contient

$$7,511 - 7,452 = 0,059$$

d'acide picrique en plus que ce qui correspond à la solubilité de l'acide picrique. Cette quantité ne peut y être qu'à l'état de picrate, et nous trouvons pour la quantité du picrate non dissocié

$$0,059 \frac{229 + 178}{229} = 0,105.$$

La moyenne des deux déterminations (0,137 et 0,105) est 0,121, grandeur que nous trouvons pour  $u$  dans les solutions 5 — 10, qui contiennent le picrate comme corps de fond.  $u$ , se calcule pour ces solutions simplement en retranchant de la quantité totale d'anthracène celle qui y est contenue à l'état de picrate, c'est-à-dire  $u$  équivalents; on obtient de même  $u_2$ .

La théorie exige pour toutes les solutions la condition

$$K = \frac{u_1 u_2}{u};$$

en fait cette quantité est constante dans les limites des erreurs d'observation. Pour les solutions 5 — 10, en raison de la constance de  $u$ ,

$$u_1 u_2 = \text{const.}$$

et pour les solutions 1 — 5, à cause de la constance de  $u_1$ ,

$$\frac{u_2}{u} = \text{const.}$$

Evaporons une solution alcoolique contenant de l'anthracène et de l'acide picrique; suivant les proportions il va se déposer de l'anthracène, du picrate ou de l'acide picrique; c'est l'espèce moléculaire dont la limite de solubilité est dépassée qui va se séparer sous forme solide. Admettons que la solution contienne les deux composants en quantités à peu près équivalentes, avec toutefois un léger excès d'acide picrique; alors par la vaporisation c'est d'abord de l'anthracène qui va se séparer, puis, lorsque par concentration continue la quantité d'acide picrique sera devenue  $\frac{3\ 469}{0\ 236} = 147$ , fois aussi grande que celle de l'anthracène, le picrate commencera à se déposer.

Comme maintenant il y a au fond de l'anthracène et du picrate,

$u$  et  $u_1$ , et par suite  $u_2$ , sont constants, c'est-à-dire que la solution ne change plus si l'évaporation se continue. Dans cette opération la concentration de l'acide picrique en excès augmente d'abord ; l'anthracène devra donc entrer en dissolution pour se précipiter avec l'acide picrique à l'état de picrate, et à mesure que l'évaporation se continue la quantité d'anthracène séparée diminue jusqu'à disparition complète. Nous n'avons plus alors comme corps de fond que le picrate et nous arrivons dans le domaine des solutions 6-9. Enfin, en continuant toujours à concentrer la solution, l'acide picrique atteint à son tour la concentration de saturation et, par conséquent, la solution, dont la composition demeure constante et égale à celle de la solution 10 ( $u$  et  $u_2$  étant constants puisqu'ils se rapportent à des corps de fond, il en est de même pour  $u_1$ ), laisse déposer un mélange de picrate et d'acide picrique, jusqu'à ce que tout l'alcool soit évaporé.

Quand on connaît la solubilité des diverses espèces de molécules et l'équilibre de la solution, on est à même de faire cristalliser une espèce quelconque de molécules et de l'obtenir pure, au moins entre certaines limites. Ainsi pour obtenir du picrate d'anthracène on fera cristalliser une solution alcoolique de ce corps contenant un grand excès d'acide picrique.

Si la solubilité de l'acide picrique était moindre que 3,401, il ne serait évidemment pas possible (en excluant le cas de la sursaturation) de faire cristalliser le picrate. On voit donc qu'on ne peut pas toujours obtenir par cristallisation toutes les combinaisons qui existent dans une solution et reconnaître leur composition, mais on pourra souvent y arriver par l'étude de l'équilibre chimique.

Quand on traite le picrate par de l'alcool il se dissout jusqu'à ce que, conformément aux nombres du tableau précédent, la concentration de l'anthracène formé par la dissociation dépasse la valeur correspondant à la saturation, c'est-à-dire qu'il se dépose de l'anthracène solide et que la combinaison est ainsi décomposée par l'alcool.

Les relations sont semblables dans la cristallisation et la dissolution des sels doubles ; mais pour les solutions aqueuses vient s'ajouter la dissociation électrolytique, souvent poussée très loin, des sels composants (1).

**Plusieurs phases de composition variable ; tension de vapeur des solutions.** — Nous pouvons maintenant avancer d'un pas et con-

(1) Voir à ce sujet les travaux de VAN'T HOFF : « Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig, 1897.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sidérer le cas où *plusieurs phases de composition variable peuvent se trouver à l'état gazeux ou à l'état liquide dans un même système*. L'équilibre qui s'établit entre une solution étendue d'une substance qui n'est pas très volatile et la vapeur émise est complètement défini par la formule de la tension de vapeur, d'après laquelle *l'abaissement relatif de la tension de vapeur qu'éprouve le dissolvant par l'addition d'une substance étrangère est égal au rapport du nombre des molécules dissoutes au nombre de celles du dissolvant* (T. I, p. 166). Pour les solutions concentrées cette loi est au moins une première indication.

Dans l'esprit de la conception cinétique de l'équilibre chimique, nous devons considérer celui-ci comme essentiellement dynamique ; quand, par exemple, une solution aqueuse se trouve en présence de sa vapeur, à chaque instant et par chaque portion de la surface de séparation il sort de la solution autant de molécules d'eau qu'il pénètre de molécules de vapeur.

Considérons maintenant le cas extrême opposé, celui où la substance dissoute s'évapore seule, ou tout au moins en quantité prépondérante, de la solution, de sorte que la tension de la vapeur est due principalement au corps dissous et que la vapeur émise est formée des molécules de ce corps. Si ce dernier à l'état dissous et à l'état gazeux a la même concentration pour la même pression osmotique ou gazeuse, autrement dit si son état moléculaire n'a pas changé par la vaporisation, il doit (T. I, p. 171) y avoir proportionnalité entre les concentrations dans les deux phases du système considéré ; la loi de l'absorption de HENRY est applicable dans ces conditions. Désignons par  $\pi$  la pression osmotique de la substance dissoute et par  $p$  la pression gazeuse sous laquelle elle se trouve dans l'espace qui est au-dessus de la solution ; à température constante on a

$$\pi = Lp$$

ou

$$c = LC,$$

en désignant par  $c$  et  $C$  les concentrations dans les deux phases. Le facteur de proportionnalité  $L$  est appelé le *coefficient de solubilité* de la substance considérée ; ce coefficient est dans un rapport simple avec ce que depuis BUNSEN (1) on appelle le *coefficient d'absorption*, qui représente le volume de gaz (supposé à 0° et à la pression de 760 mm.) absorbé par l'unité de volume du

(1) Gasometrische Methoden, Braunschweig, 1877.

dissolvant sous la pression de 760 mm. ; on l'obtient en multipliant ce dernier par  $(1 + 0,00366 t)$ ,  $t$  désignant la température de l'expérience.

La proportionnalité entre la pression osmotique et la pression gazeuse se comprend facilement dans la théorie moléculaire ; si la solution est en équilibre avec l'espace contenant la vapeur, il y a à chaque instant autant de molécules de la substance dissoute qui sortent de la solution qu'il y a de molécules de la vapeur qui retournent dans la solution ; mais comme la quantité des molécules qui se vaporisent et celle des molécules qui se condensent doivent être proportionnelles à leur nombre, c'est-à-dire aux condensations dans le liquide et dans l'espace gazeux, il doit aussi y avoir proportionnalité entre ces condensations. On voit ainsi que *l'égalité des grandeurs moléculaires* dans la solution et dans l'espace gazeux est une condition nécessaire de la validité de la loi de HENRY, car si cette condition n'était pas remplie les nombres des molécules qui sortent de la solution et qui y rentrent ne seraient plus proportionnels aux concentrations. S'il y a en présence diverses espèces de molécules qui n'agissent pas les unes sur les autres, elles n'exercent évidemment aucune influence réciproque, c'est-à-dire que d'un mélange de différents gaz chacun se dissout comme s'il était seul (loi de l'absorption de DALTON).

**Principe de la répartition.** — Le cas où plusieurs espèces de molécules, réagissant chimiquement entre elles, se vaporisent en même temps d'un dissolvant peut être ramené au cas précédent au moyen d'une conception cinétique. La même réflexion que nous avons faite pour une seule espèce de molécules peut être faite sans changement pour chacune des espèces de molécules qui prennent part à l'équilibre qui s'établit dans la solution et dans l'espace gazeux qui est au-dessus ; car lorsque l'équilibre existe, il est évidemment nécessaire que pour chaque espèce de molécules il y en ait autant qui passent de la phase liquide à la phase gazeuse qu'en sens inverse. Nous arrivons ainsi à ce résultat, *qu'à une température donnée il y a pour chaque espèce de molécules un rapport de partage constant entre le dissolvant et l'espace gazeux qui est au-dessus, et ce rapport est indépendant de la présence d'autres espèces de molécules, que celles-ci puissent ou non réagir avec les premières* (1).

(1) NERNST, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 410 (1891) ; voir aussi AULICH, ibid. **8**, 405.

**Vaporisation simultanée des dissolvants et des corps dissous.** — Ce cas qui, en toute rigueur, est le seul qui se présente réellement, se résout par la combinaison des lois que nous venons d'indiquer ; on arrive aux résultats suivants :

1. La pression partielle du dissolvant dans la vapeur en équilibre avec la solution est égale à la tension de vapeur  $p$  du dissolvant pur à la même température, diminuée de l'abaissement de pression produit par les substances dissoutes, lequel selon la formule de VAN'T HOFF est

$$p \frac{n}{N + n},$$

$n$  désignant le nombre total des molécules dissoutes pour  $N$  molécules du dissolvant (1).

2. Les tensions de vapeur  $p_1, p_2, \dots$  des corps dissous se calculent par les formules

$$p_1 = \frac{\pi_1}{L_1}, p_2 = \frac{\pi_2}{L_2}, \dots$$

$\pi_1, \pi_2, \dots$  étant les pressions osmotiques partielles de chacune des espèces particulières de molécules en dissolution, et  $L_1, L_2, \dots$  leurs coefficients de solubilité. Les tensions partielles des diverses espèces de molécules dans l'espace gazeux sont donc proportionnelles aux concentrations dans la solution. Si par changement des concentrations il n'y a aucun changement de l'état moléculaire (dissociation ou autre réaction entre les substances dissoutes et gazeuses) ni dans l'espace gazeux ni dans le liquide, la *pression totale* des substances dissoutes sera proportionnelle dans la vapeur saturée à la concentration dans la solution ; mais ceci n'est plus vrai si par le changement de concentration une variation du nombre des molécules entraîne un déplacement de l'équilibre qui existe entre les corps dissous.

Pour vérifier ces conséquences de ma théorie j'ai étudié l'équilibre entre des solutions d'acide acétique dans le benzène et leur vapeur saturée. L'acide acétique, en solution ou en vapeur, est un mélange de molécules  $(\text{CH}_3\text{COOH})$  et  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , et comme l'état de dissociation varie avec la concentration, on peut prévoir que la loi de HENRY ne s'appliquera pas à l'acide acétique. Les mesures de la pression partielle de la vapeur d'acide acétique ont été

(1) Si la pression totale varie considérablement dans la phase gazeuse, il faut encore tenir compte de ce fait que la tension de vapeur du dissolvant change par la pression extérieure, comme il sera démontré plus loin par la thermodynamique. Voir Livre IV, Chap. 3, paragr. « Influence d'une pression non uniforme ».

obtenues par la détermination des variations du point d'ébullition produites par addition d'acide acétique au benzène; on a employé l'appareil de BECKMANN, qui fournit des résultats précis. On déduit la pression partielle cherchée de la différence entre les variations observées du point d'ébullition et celles que l'on calcule par la formule de la tension de vapeur. Dans le tableau suivant,  $m$  indique le nombre de grammes d'acide acétique dissous dans 100 gr. de benzène,  $x$  le degré de dissociation de cet acide dans la solution, tel qu'on l'obtient pour les solutions étendues d'après les déterminations du point d'ébullition d'acides analogues et non volatils, et qu'on le calcule pour les diverses concentrations par l'équation de l'isotherme de dissociation (p. 31).

$$\frac{mx^2}{1-x} = \text{const.};$$

$p$  est la tension partielle en mm. de Hg, de la vapeur d'acide acétique déduite des variations du point d'ébullition.

$m$	$x$	$p$ obs.	$p$ calc.	$\Delta$	$\alpha$
0,150	0,20	2,4	2,6	2,24	0,87
0,663	0,10	6,6	6,5	2,44	0,70
1,64	0,065	11,8	11,6	2,61	0,60
1,87	0,061	12,9	12,6	2,63	0,58
2,60	0,055	16,1	15,7	2,71	0,54
4,13	0,042	21,8	21,4	2,81	0,48
5,00	0,038	23,6	23,9	2,83	0,47
6,83	0,033	31,4	31,1	2,96	0,40
7,53	0,031	33,5	33,4	2,99	0,38
8,42	0,029	36,4	36,4	3,02	0,36

Il n'est pas question de proportionnalité entre  $m$  et  $p$  comme le voudrait la loi de HENRY dans son acception usuelle; mais cette proportionnalité existe pour les deux espèces de molécules ( $\text{CH}^3\text{COOH}$ ) et  $(\text{CH}^3\text{COOH})^2$ , qui constituent la vapeur d'acide acétique, c'est ce que montre le calcul suivant.

Dans la solution le nombre des *molécules normales* est proportionnel à la valeur de  $mx$  ou aussi de  $\sqrt{m(1-x)}$ . Pour l'état gazeux, le degré de dissociation  $\alpha$  se calcule de la densité de vapeur  $\Delta$  de l'acide acétique par la relation

$$\alpha = \frac{4,146 - \Delta}{\Delta},$$

où 4,146 est la densité limite de la vapeur d'acide acétique correspondant à  $\alpha = 0$ . Les densités de vapeur  $\Delta$  relatives à la tempéra-

ture de l'observation (point d'ébullition du benzène = 80°) et inscrites dans la cinquième colonne ont été calculées au moyen de l'équation de l'isotherme de dissociation (p. 17)

$$\frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p} = K',$$

dans laquelle, d'après GIBBS, il faut, pour 80°, faire  $K' = 0,0201$ . Comme le nombre des molécules normales contenues dans l'unité de volume de vapeur est proportionnel au produit de la masse de vapeur d'acide acétique contenue dans cette unité de volume par le degré de dissociation, c'est-à-dire à

$$\Delta p \propto \Delta p \frac{4,146 - \Delta}{\Delta} = p (4,146 - \Delta),$$

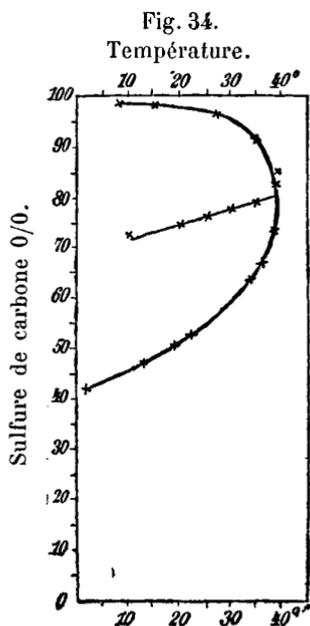
les valeurs  $\sqrt{m(1-x)}$  et  $p(4,146 - \Delta)$  doivent aussi être aussi proportionnelles. Nous trouvons, en effet, que les valeurs de  $p$  inscrites dans la quatrième colonne et calculées par la formule

$$p = 14,4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4,146 - \Delta} \text{ mm. de Hg,}$$

concordent d'une manière remarquable avec le résultat de l'observation. Le facteur de proportionnalité 14,4 répond au coefficient de solubilité des molécules  $\text{CH}^3.\text{COOH}$ . On obtient des résultats analogues dans la mesure des tensions des solutions d'eau dans l'éther; l'eau, comme l'acide acétique, a une tendance à former des molécules doubles ( $\text{H}^2\text{O}$ )<sup>2</sup>.

**Solubilité réciproque des liquides.** — Beaucoup de liquides ne se dissolvent mutuellement qu'en partie, par exemple, l'eau et l'éther. A chaque température correspond une solubilité bien déterminée de l'un dans l'autre, et inversement. La solubilité réciproque augmente le plus souvent en même temps que la température, et les deux solutions vont se rapprocher de plus en plus jusqu'à être égales, c'est-à-dire que survient la *miscibilité complète*, phénomène qui rappelle la « température critique ». Quelquefois cependant les deux solubilités diminuent à mesure que la température s'élève, ou enfin l'une augmente et l'autre diminue, comme c'est le cas pour l'eau et l'éther; si, en effet, on chauffe de l'eau saturée d'éther ou si l'on refroidit de l'éther saturé d'eau, on observe dans les deux cas que le liquide primitivement limpide se trouble, ce qui montre que la solubilité de l'éther dans l'eau diminue par élévation de la température et celle de l'eau dans l'éther augmente.

Ces relations ont été étudiées d'une manière approfondie d'abord par ALEXÉIEF (1), puis plus récemment par ROTHMUND (2). Aux



déterminations de ce dernier nous emprunterons le diagramme de la figure 34, concernant le mélange de sulfure de carbone et d'alcool méthylique. La branche supérieure de la courbe représente la composition du sulfure de carbone saturé d'alcool méthylique, et la branche inférieure la composition de l'alcool méthylique saturé de sulfure de carbone. A 40°5, les deux branches se raccordent, c'est-à-dire qu'au-dessus de cette température les deux liquides sont miscibles en toutes proportions.

En règle générale pour les couples de liquides étudiés la marche est la même que celle qui est représentée dans la figure 34 ; rarement les deux ou l'une des deux branches de courbe présentent un maximum ou un minimum.

Si l'on prend la moyenne des compositions des deux solutions coexistantes, on trouve que dans tous les cas elle est représentée par une ligne droite (fig. 34), ce qui rappelle manifestement la règle de CAILLETET et MATHIAS. Comme la « température critique de dissolution » peut être déterminée avec relativement assez de facilité et de précision, l'ordonnée qui correspond à la température critique de dissolution et qui indique la composition pour laquelle les deux solutions deviennent identiques, peut être obtenue avec certitude par interpolation rectiligne. La détermination directe de cette composition est moins simple, parce qu'elle varie rapidement avec la température au voisinage du point critique de dissolution.

Deux liquides à solubilité réciproque limitée sont donc en équilibre entre eux lorsqu'ils se sont dissous mutuellement jusqu'à saturation. Il en résulte la vapeur saturée émise par chacune des deux couches à la même pression et la même composition. Car, puisque les deux couches liquides sont en équilibre entre elles, il

(1) Wied. Ann. 28, 305 (1888).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 26, 433 (1898).

doit en être de même de leur vapeur saturée, autrement l'équilibre serait détruit, un phénomène de distillation viendrait altérer la composition des deux couches. Cette déduction de la théorie a été confirmée expérimentalement par KONOVALOF. La pression partielle de chacun des deux constituants doit toujours être plus faible que celle qu'aurait le même dissolvant pur, puisque chacun d'eux éprouve une diminution de tension en dissolvant l'autre. La valeur de ces diminutions dépend naturellement des poids moléculaires et des solubilités réciproques ; elle est très petite quand ces solubilités sont faibles, comme c'est le cas pour l'eau et le sulfure de carbone, par exemple, et alors la tension de vapeur résultante est simplement égale à la somme des deux tensions de vapeur des liquides séparés.

Si l'on dissout une troisième substance dans un des deux liquides qui ne se dissolvent que partiellement, la solubilité de ceux-ci vis-à-vis de l'autre diminue selon la loi de solubilité indiquée précédemment (T. I, p. 167).

**Partage d'une substance entre deux dissolvants.** — Les lois que nous avons trouvées pour la vaporisation d'une substance qui est en dissolution, c'est-à-dire pour le partage d'une substance entre une phase gazeuse et une phase liquide, s'appliquent sans modification à la répartition entre deux phases liquides. En appelant coefficient de partage d'une substance entre deux dissolvants le rapport des concentrations en volume de la substance dans les deux dissolvants lorsque l'équilibre est établi, nous arrivons, par simple application des lois développées p. 61, aux résultats suivants :

1. Si la substance possède le même poids moléculaire dans les deux dissolvants, le coefficient de partage à une température donnée est constant (voir aussi T. I, p. 171).

2. En présence de plusieurs substances dissoutes, chaque espèce de molécules se répartit comme si elle était seule.

3. Si la substance dissoute n'est pas dans un état moléculaire unitaire, mais est en état de dissociation, la proposition 1 s'applique pour chacune des espèces de molécules produites par la dissociation, ce qui résulte aussi immédiatement de la proposition 2.

Ainsi l'acide succinique se répartit entre l'éther et l'eau avec un coefficient de partage constant :

$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

( $c_1$  et  $c_2$  sont les nombres de grammes d'acide dans 10 cmc. d'eau ou d'éther, respectivement); ceci était à prévoir parce que l'acide succinique a dans l'eau (abstraction faite de la très faible dissociation électrolytique) et dans l'éther la même grandeur moléculaire normale; BERTHELOT et JUNGLEISCH (1) ont trouvé des résultats semblables dans des cas analogues. Mais, comme je l'attendais, j'ai trouvé (2) une autre façon d'être lorsque j'ai étudié la répartition de substances qui, dans les deux dissolvants, ont des états moléculaires différents. Ainsi pour l'acide benzoïque les concentrations (nombre de gr. dans 10 cmc.) dans l'eau et le benzène ont été :

$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0105	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Il ne peut être question ici de la constance de  $\frac{c_1}{c_2}$  parce que l'acide possède dans l'eau (toujours abstraction faite de la faible dissociation électrolytique) une *grandeur moléculaire normale*, tandis que dans le benzène il est principalement formé de molécules doubles. Le nombre des molécules normales dans ce dernier solvant est donc, d'après les lois de la dissociation, proportionnel à la racine carrée de la concentration; la règle de la répartition exige donc qu'il y ait proportionnalité entre  $c_1$  et  $\sqrt{c_2}$ . Effectivement la valeur de  $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$  inscrite dans la quatrième colonne est suffisamment constante.

(1) Ann. chim. phys. [4], 26, 396 (1872); BERTHELOT, ibid. 408.

(2) Zeitschr. physik. Chem. 8, 110 (1891).

Pour de très grandes dilutions cette constance n'existe plus, parce qu'alors l'acide benzoïque dans le benzène est plus abondamment scindé en molécules simples ; de la variation de  $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$  on pourrait calculer le degré de dissociation et prouver ainsi que l'équation de l'isotherme de dissociation convient également pour le cas de la division des molécules doubles (p. 30) ; plus tard HENDRIXSON (1) a effectué avec une grande précision de semblables mesures qui ont fourni une confirmation remarquable de la théorie. Le tableau suivant se rapporte au partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le benzène à 10° ;  $c_1$  est le nombre de grammes d'acide benzoïque contenus dans la phase aqueuse pour 200 gr. d'eau ;  $c_2$  est la grandeur correspondante pour la phase benzénique ;  $\alpha$  est le degré de la dissociation électrolytique dans l'eau (voir le chap. suivant) ;  $c_1 (1 - \alpha)$  est donc la quantité d'acide benzoïque à l'état normal dans la phase aqueuse. Si l'on fait le coefficient de partage des molécules normales  $k = 0,700$  on a pour la quantité de molécules normales dans la phase benzénique

$$m = \frac{c_1 (1 - \alpha)}{0,700} ;$$

la quantité des molécules doubles dans cette même phase est naturellement  $c_2 - m$ . Comme vérification de la théorie, on a donné dans la dernière colonne la valeur calculée de la constante de dissociation

$$K = \frac{m^2}{c_2 - m} ,$$

qui s'est montrée constante aux erreurs d'observation près ; ainsi il est en même temps démontré que l'équation de l'isotherme de dissociation s'applique à la décomposition des molécules doubles en molécules simples, et que les molécules simples (et aussi les molécules doubles) ont un coefficient de partage indépendant de la concentration et du degré de dissociation.

$c_1$	$c_2$	$\alpha$	$c_1 (1 - \alpha)$	$m$	$c_2 - m$	$\frac{m^2}{c_2 - m}$
0,0120	0,1449	0,169	0,0357	0,0510	0,0939	0,0277
0,0562	0,2380	0,149	0,0474	0,0677	0,1703	0,0269
0,0823	0,4726	0,125	0,0720	0,1029	0,3697	0,0286
0,1124	0,8843	0,104	0,1007	0,1439	0,7404	0,0279
0,1780	2,1777	0,0866	0,1626	0,2323	1,9454	0,0277
0,2430	4,0544	0,0747	0,2249	0,3213	3,7331	0,0276
0,2817	5,4851	0,0695	0,2621	0,3743	5,1108	0,0274

Moyenne K = 0,0277

(1) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 73 (1897).

A 44° on a trouvé de la même façon

$$k = 0,477, \quad K = 0,122.$$

**Application de la loi de la répartition à la détermination des équilibres chimiques.** — De même que nous avons utilisé (p. 55) la solubilité pour la détermination des rapports quantitatifs dans lesquels les diverses espèces de molécules prennent part à l'équilibre, ainsi nous pouvons dans le même but nous servir du partage d'une substance entre deux dissolvants. Au fond, c'est ce qui a été fait dans le tableau du paragraphe précédent; les deux exemples suivants, destinés à montrer l'application de la loi à des cas plus complexes, nous feront reconnaître que l'application de la règle de la répartition a même sur celle du principe de la constance de la solubilité l'avantage de permettre une concentration quelconque, tandis que la seconde ne convient que pour la saturation.

1. Le brome se répartit entre l'eau et le sulfure de carbone suivant un coefficient de partage constant, tenant à ce que dans les deux dissolvants il possède la grandeur moléculaire  $\text{Br}^2$ . Si l'on ajoute à l'eau du bromure de potassium, on trouve qu'une bien plus grande quantité de brome passe dans la couche aqueuse. Cette quantité doit être employée à former une nouvelle espèce de molécules; ROLOF (1), qui sur ma proposition a le premier utilisé la loi de la répartition pour l'étude des états d'équilibre chimique, a pu ainsi constater que par addition de  $\text{Br}^2$  il se forme le sel  $\text{KBr}^3$  (avec une forte dissociation électrolytique).

2. Le coefficient de partage du chlore entre l'eau et le tétrachlorure de carbone varie avec la concentration d'une façon appréciable. Cela provient, comme l'a montré A. A. IAKOVKINE (2), de ce que le chlore agit sur l'eau dans le sens de l'équation



Si l'on fait le calcul pour le chlore non transformé, on obtient un coefficient de partage constant; il faut tenir compte ici de la dissociation électrolytique de l'acide chlorhydrique formé.

**Equilibre d'adsorption.** — Dans l'adsorption (T. I, p. 142), comme

(1) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 341 (1894). — La recherche correspondante sur la formation du triiodure de potassium a été exécutée par A. A. IAKOVKINE, voir ibid. **20**, 49 (1896).

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 518 (1897); Zeitschr. physik. Chem., **29**, 613 (1899).

dans la répartition d'une substance entre deux solvants, nous avons affaire à un équilibre, qui le plus souvent s'établit rapidement et exactement. Comme l'a montré FREUNDLICH (1) le phénomène est régi par la relation (purement empirique) :

$$\frac{y}{m} = \beta c^p \quad (1)$$

où  $y$  est la quantité de substance adsorbée,  $m$  la quantité de l'adsorbant,  $c$  la proportion non adsorbée et demeurant dans la solution ;  $\beta$  et  $p$  sont des constantes.

Ainsi W. BILTZ (2) a trouvé que l'adsorption de l'acide arsénieux par l'hydrate ferrique fraîchement précipité est représentée par l'équation

$$y = 0,631 x^{\frac{1}{5}}$$

( $y$  quantité adsorbée,  $x$  quantité d'acide arsénieux demeurée dans la solution).

$x$ trouvé	$x$ calculé	$y$
0,010	0,010	0,251
0,107	0,123	0,415
0,495	0,498	0,549
0,952	0,881	0,615
1,898	1,826	0,712
3,875	3,740	0,824

Ce tableau montre nettement un phénomène caractéristique pour tous les cas d'absorption : la fraction de la quantité totale ( $x + y$ ) de la substance qui est enlevée à la solution par l'adsorption est d'autant plus grande que la solution primitive est plus diluée. Un autre exemple connu est l'adsorption des gaz par le charbon de bois aux basses températures, qui pour une assez faible pression primitive du gaz nous donne le moyen de faire un vide presque absolu (DEWAR). En même temps la relation précédente montre que l'idée que l'adsorbant agirait simplement comme un dissolvant n'est pas soutenable. Si elle était vraie, d'après la loi de répartition, l'acide arsénieux, par exemple, aurait dans l'hydrate ferrique une molécule cinq fois plus faible que dans l'eau. Dans l'eau cette molécule est presque normale ; on ne peut

(1) Zeitschr. physik. Chem. **57**, 383 (1907).

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 3138 (1904).

donc admettre une quintuple dissociation dans l'hydrate ferrique. — On n'a pas encore pu donner une interprétation théorique de la relation précédente. Bien plus, FREUNDLICH (l. c.) a montré que cette équation est basée sur une équation différentielle également inexplicable ; mais au lieu de celle-ci, il en a introduit une autre

$$\frac{dy}{dm} = \lambda \frac{x}{v},$$

( $v$  volume de la solution) qu'on doit interpréter ainsi : Si à une solution en équilibre d'adsorption on ajoute une nouvelle quantité très petite ( $dm$ ) de l'adsorbant, la quantité de substance adsorbée en plus ( $dy$ ) est proportionnelle à sa concentration  $\left(\frac{x}{v}\right)$  dans la solution. Le facteur de proportionnalité  $\lambda$  peut être représenté par une fonction empirique de  $(x + y)$  et  $v$  :

$$\lambda = \alpha \left(\frac{x + y}{v}\right)^{-\frac{1}{n}},$$

où  $\alpha$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques pour chaque substance et dépendantes de la température. De l'équation différentielle précédente on obtient par intégration :

$$\frac{v}{m} \text{Lg} \frac{x + y}{x} = \alpha \left(\frac{x + y}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}. \quad (2)$$

Il n'est pas difficile, par développement en série, de montrer que cette relation est identique à la précédente (1) aux termes d'ordre supérieur près. Ainsi elle représente les observations aussi bien que l'équation (1), et elle a l'avantage d'être basée sur une équation différentielle fournie par des considérations rationnelles.

**Congélation et cristallisation des solutions.** — Sous plusieurs rapports, la séparation à l'état solide d'une substance contenue dans une solution est comparable à la vaporisation d'un mélange, à l'élimination d'une partie à l'état gazeux. On nomme ce phénomène *congélation d'une solution* si le constituant qui se dépose est celui qui est en plus grande quantité dans le mélange, autrement dit si c'est le *dissolvant*, et on le nomme *cristallisation* lorsque c'est le *corps dissous* qui se dépose sous forme solide. La congélation et la cristallisation d'une solution sont à considérer absolument sous le même point de vue, et si nous n'avons pas de solution étendue où l'un des constituants est en grand excès, mais bien un mélange des deux composants en quantités comparables entre elles,

nous pourrions hésiter à désigner la séparation de l'un des deux comme une congélation ou une cristallisation.

En réalité il est probable que ni l'un ni l'autre ne se sépare sous une forme absolument pure, mais on obtient toujours un *mélange isomorphe* des deux, de même qu'en toute rigueur une solution émet un mélange de vapeur qui contient ses *deux constituants*. Seulement l'expérience nous montre que très souvent dans le mélange cristallisé l'un des constituants est en quantité tellement prépondérante qu'on peut pratiquement le considérer comme pur. Selon cette conception, les deux cas que nous avons considérés ne sont que les cas limites de ceux que l'on rencontre dans la nature, et en fait nous avons des exemples, pas très nombreux, il est vrai, où le dissolvant et le corps dissous se séparent de la solution à l'état de mélange isomorphe (voir T. I, p. 186).

**Point de congélation des solutions diluées.** — La solution du cas où le *dissolvant pur se congèle* ne présente aucune difficulté ; car l'état d'équilibre entre le dissolvant et la dissolution est complètement expliqué par les lois dont nous avons déjà parlé (T. I, p. 167) et que nous pouvons résumer de la façon suivante :

1. L'addition d'une substance étrangère abaisse le point de congélation dans tous les cas.

2. L'abaissement du point de congélation du dissolvant produit par une matière étrangère est le plus souvent proportionnel à la concentration (BLAGDEN), c'est-à-dire dans tous les cas où la substance dissoute se trouve dans la solution à l'état de molécules unitaires (s'il n'y a ni dissociation ni polymérisation partielles) (VAN'T HOFF).

3. L'abaissement  $t$  du point de congélation produit par addition d'une substance étrangère de poids moléculaire  $M$  est donné par la relation

$$t = E \frac{m}{M};$$

$m$  est le poids en grammes de substance dissoute dans 100 gr. du dissolvant ;  $E$  est l'*abaissement moléculaire du point de congélation*, c'est-à-dire l'abaissement que produirait l'addition d'une moléc. gr. de substance à 100 gr. du dissolvant ;  $E$  dépend de la nature du dissolvant (RAOULT).

4. L'abaissement moléculaire du point de congélation peut se calculer de la température absolue de fusion  $T$  et de la chaleur de

fusion  $r$ , exprimée en calories-gramme par gramme de substance, par la formule

$$E = \frac{0,02 T^2}{r} \quad (\text{VAN'T HOFF})$$

Ces lois permettent, pour une concentration connue de la solution, de trouver par le calcul la température où (sous la pression atmosphérique) la solution et le dissolvant solide peuvent subsister en présence l'un de l'autre. L'influence de la pression sur le point de congélation d'une solution n'a pas encore été étudiée expérimentalement, mais on peut prévoir que les abaissements du point de congélation que le dissolvant éprouve par l'addition d'une substance étrangère sont à peu près indépendants de la pression. Les lois que nous venons d'exposer ne sont rigoureuses que pour des solutions étendues ; pour des solutions plus concentrées (par exemple de 10 à 20 0/0), elles ne peuvent servir que pour une *première approximation*.

**Cristallisation de la substance dissoute.** — Il a déjà été question (p. 53) de l'état d'équilibre dont il s'agit, où la substance dissoute se dépose à l'état pur ; mais, comme suite au paragraphe précédent, nous indiquerons le nouveau point de vue qu'il nous fournit. Nous pouvons, par exemple, envisager l'équilibre entre un sel solide et sa solution aqueuse saturée comme provenant de ce que le point de solidification du sel est abaissé par la présence de l'eau jusqu'à la température de la solution saturée. Tandis que, d'une part, nous pouvons à juste titre mettre le phénomène de la dissolution en parallèle avec celui de la vaporisation, nous ne pouvons, d'autre part, méconnaître son analogie avec la fusion d'un dissolvant solide en présence de sa solution.

**Les prétendus cryohydrates.** — Si l'on refroidit suffisamment une solution aqueuse en contact avec le sel solide, on arrive finalement au point de congélation de la solution saturée, où en même temps que la glace se sépare le sel qui était en solution ; à cette température, qui est définie par l'intersection de la courbe de solubilité du sel et de la courbe qui représente la relation du point de congélation et de la concentration, il se dépose un mélange mécanique (non isomorphe, mélange entectique T. I, p. 138) de glace et de sel solide dans la proportion correspondant à la concentration de la solution saturée. Une telle solution ne change pas de composition par congélation partielle et doit avoir un point de con-

gélation constant, c'est-à-dire indépendant de la quantité déjà solidifiée (1).

**Équilibre entre les solutions liquides et les solutions solides.** — Le cas le plus général, celui où un mélange isomorphe du dissolvant et du corps dissous cristallise d'une solution, est donné par un système où une solution solide et une solution liquide se trouvent en équilibre. Suivant le degré de miscibilité des substances solides (T. I, p. 131), nous avons à distinguer les cas d'équilibre suivants :

1. Les deux sels forment en toutes proportions des mélanges isomorphes (2) ; alors dans la solution commune des deux sels il pourra se former des cristaux mixtes de toutes compositions.

2. La série des mélanges des deux sels présente une lacune ; alors les deux termes intérieurs sont en équilibre entre eux comme deux solutions réciproquement saturées, et pour la même raison que celles-ci sont en équilibre avec une vapeur de même composition, ils doivent aussi être en équilibre avec la même solution saturée. C'est ce que ROOZEBOOM (3) a vérifié expérimentalement sur des solutions communes de chlorates de potassium et de thallium. Si l'on fait cristalliser des solutions de chlorate de thallium auxquelles on a ajouté des quantités croissantes de chlorate de potassium, il apparaît d'abord des cristaux mixtes contenant le chlorate de thallium en excès ; plus grande est la quantité de sel de potassium ajoutée, plus les cristaux mixtes en contiennent, mais seulement jusqu'à 36,3 0/0 ; dès que cette proportion est atteinte il apparaît d'autres cristaux mixtes contenant 98 0/0 de sel de potassium, c'est-à-dire que la même solution est en équilibre avec ces deux termes intérieurs de la série des mélanges. Si l'on augmente encore la quantité de sel de potassium de la solution, il ne se forme plus que des cristaux mixtes qui contiennent plus de 98 0/0 de chlorate de potassium. Les phénomènes qu'on observe dans la vaporisation de solutions de ces deux sels sont donc en parfaite analogie avec ceux qu'on observerait, par exemple, dans la liquéfaction d'un mélange de vapeurs d'eau et d'éther.

3. Si dans la lacune de la série des mélanges il existe un sel double, par addition successive d'un second sel à la solution du pre-

(1) Voir l'étude de ROLOFF, *Zeitschr. physik. Chem.* **17**, 323 (1893).

(2) Naturellement ce que nous disons des sels s'applique également à d'autres substances.

(3) *Zeitschr. physik. Chem.* **8**, 504 et 530 (1891).

mier, il se formera d'abord des cristaux mixtes de l'un des côtés de la série, puis, pour une concentration déterminée, des cristaux mixtes du terme final intérieur et en même temps des cristaux du sel double, après quoi, pendant un certain intervalle de concentration, le sel double seul, puis le sel double et le terme intérieur de l'autre portion de la série des mélanges, et enfin des cristaux mixtes de cette portion seuls. Un exemple de ce cas nous est donné par les recherches de ROOZEBOOM (1) sur la cristallisation des mélanges de chlorure ferrique et de sel ammoniac.

On peut donc réaliser des solutions saturées stables très variées, mais il ne peut être question de saturation d'une solution que relativement aux *substances solides* bien définies qui sont présentes.

D'après toutes les expériences faites jusqu'à ce jour, on peut appliquer au cas d'une *solution solide très étendue* qui prend part à l'équilibre, les propositions que nous avons vues dans les paragraphes précédents sur l'équilibre entre des phases de composition variable, qui sont gazeuses ou formées de solutions liquides très étendues, et en particulier les règles concernant la répartition d'une substance entre deux dissolvants s'appliquent à ce cas (2).

Ces propositions paraissent susceptibles d'une intéressante application aux phénomènes de *teinture* ; selon O. N. WITT (3) l'absorption de la matière colorante par la fibre repose sur la *dissolution de la matière colorante dans la fibre*, c'est-à-dire sur la formation d'une solution solide. Parmi les diverses raisons que WITT apporte à l'appui de cette supposition, nous ferons ressortir celle-ci, que la fibre teinte a la couleur, non de la matière colorante solide, mais de la matière dissoute ; par exemple, les fibres teintes à la fuchsine sont rouges et non vert métallique. La rhodamine n'est pas fluorescente à l'état solide mais bien en solution ; la soie teinte à la rhodamine présente une fluorescence nette, ce qui témoigne en faveur de l'idée que la matière colorante s'y trouve à l'état dissous. Suivant ces conceptions, le phénomène de la teinture serait tout à fait comparable à l'enlèvement de substances quelconque de leur solution aqueuse par agitation avec un second dissolvant (éther, sulfure de carbone). De plus, ce fait que

(1) Ibid. 10, 143 (1892).

(2) Voir en outre la littérature indiquée T. I, p. 316 et les observations de MUTHMANN et KUNTZE, Zeitschr. f. Kristallographie 23, 368 (1896); THIEL, Zeitschr. physik. Chem. 43, 641 (1903).

(3) Färberzeitung 1 (1890-91) ; réf. dans Zeitschr. physik. Chem. 7, 93 (1891), dans Jahrbuch der Chemie I, p. 48 (1891) et plus détaillé dans Chem. Zentralblatt, 1891, II, p. 1039.

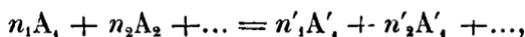
dans des fibres différentes la même matière se fixe avec des teintes différentes est assez analogue à celui que présente l'iode, de n'avoir pas la même couleur dans des dissolvants différents. Selon WITT, l'essence des « *colorants adjectifs* » consisterait en ce que le mordant est d'abord dissous par la fibre, puis, par suite d'une action chimique, il retient en solution le colorant qui se diffuse dans la fibre et en augmente ainsi la solubilité dans la fibre.

Cependant il est probable que dans l'absorption de la matière colorante par la fibre, les phénomènes d'adsorption et probablement aussi les phénomènes chimiques jouent un rôle, de sorte qu'il ne s'agirait pas simplement du partage d'une substance entre deux dissolvants ; en faveur de cette opinion témoignent les valeurs anormales auxquelles on est arrivé en cherchant à déterminer par le moyen de la répartition le poids moléculaire des substances absorbées par la fibre (voir la littérature indiquée T. I, p. 143, note 2, et aussi ZACHARIAS, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 468, 1902, et KAUFER, *ibid.* **43**, 686, 1903).

Récemment FREUNDLICH et BOSCO (Zeitschr. physik. Chem. **59**, 284, 1907) ont démontré que la loi d'adsorption établie par FREUNDLICH (p. 70) s'applique aussi à l'absorption de la matière colorante par la fibre.

On ne peut non plus presque rien dire de certain sur le phénomène, si important pour la chimie analytique, de l'« *entraînement des sels dissous* » par la précipitation des oxydes, sulfures, etc. ; il se produit exclusivement avec les précipités colloïdaux (amorphes). Les observations de VAN BEMMELLEN (Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 321, 1900), LINDER et PICTON (Chem. Soc. Journ. **67**, 63, 1895), WHITNEY et OBER (Zeitschr. physik. Chem. **39**, 630, 1902), indiqueraient qu'il y a là une union chimique du sel entraîné et du précipité colloïdal.

**Cas le plus général.** — Traitons enfin le cas suivant tout à fait général : soit entre un certain nombre de substances gazéifiées et en même temps dissoutes dans un dissolvant une réaction s'effectuant selon le schéma



c'est-à-dire que  $n_1$  molécules du corps  $A_1$ ,  $n_2$  molécules du corps  $A_2$ , etc., réagissent pour former  $n'_1$  molécules de  $A'_1$ ,  $n'_2$  molécules de  $A'_2$ , etc. L'équilibre sera établi lorsque les pressions partielles des diverses espèces de molécules  $p_1, p_2, \dots, p'_1, p'_2, \dots$  et leurs concentrations dans la solution  $c_1, c_2, \dots, c'_1, c'_2, \dots$  seront telles qu'elles satisferont à la loi de l'action des masses, qui donne les deux équations

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{p'_1{}^{n'_1} p'_2{}^{n'_2} \dots} = K', \quad (1)$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c'_1{}^{n'_1} c'_2{}^{n'_2} \dots} = K, \quad (2)$$

où  $K$  et  $K'$ , les coefficients de réaction ne dépendent que de la tem-

pérature. La loi de répartition nous fournit un certain nombre d'équations :

$$c_1 = p_1 k_1, c_2 = p_2 k_2, \dots, c'_1 = p'_1 k'_1, c'_2 = p'_2 k'_2, \dots \quad (3)$$

où  $k_1, k_2, \dots, k'_1, k'_2, \dots$  sont les coefficients de solubilité des diverses espèces de molécules, qui ne dépendent aussi que de la température.

De ces équations (1), (2) et (3) nous tirons

$$K' = K \frac{k'_1 n'_1 k'_2 n'_2 \dots}{k_1 n_1 k_2 n_2 \dots} \quad (4)$$

Dans la plupart des cas les coefficients de solubilité d'une espèce moléculaire vis-à-vis d'un dissolvant quelconque peuvent être déterminés directement, et leur connaissance facilite le moyen de prévoir comment un certain nombre de substances agiront les unes sur les autres dans un dissolvant quelconque, si leur faculté de réaction à l'état gazeux est connue, et inversement. Naturellement la même relation peut être établie pour les coefficients de partage ; si des *substances solides* participent à l'équilibre, leur masse active est constante (1), et ceci est vrai des molécules réagissantes qui jouent en même temps le rôle de dissolvant (p 35.). Ainsi nous pouvons formuler le théorème général suivant :

*Si nous connaissons le coefficient d'équilibre d'une réaction qui se fait à une température déterminée au sein d'une phase quelconque et les coefficients de partage de toutes les espèces moléculaires vis-à-vis d'une seconde phase, nous connaissons aussi l'état d'équilibre dans la seconde phase, à la même température.*

Ce théorème pourrait acquérir une grande importance pratique, puisqu'il nous permet, au moyen des coefficients de partage, de prévoir la faculté de réaction dans les dissolvants les plus divers (ou dans l'état gazeux) lorsqu'on l'a étudiée dans une phase unique ; ainsi le problème de la « force dissociante » (p. 34) ou de l'influence du milieu est ramené à une question plus simple, l'étude des *coefficients de partage* et, autant que possible, l'étude de leur relation avec la nature des substances et des phases considérées.

**Applications.** — La vapeur qu'émet un mélange d'acide acétique, d'alcool, d'eau et d'acétate d'éthyle en équilibre chimique doit aussi être en équilibre chimique, et pour la vapeur on doit aussi avoir la relation

$$\frac{\text{Ether} \times \text{Eau}}{\text{Alcool} \times \text{Acide}} = \text{const.} ;$$

(1) En supposant que ces substances ne fassent pas de cristaux mixtes, de sels doubles ou analogues (p. 73).

la valeur de la constante ne sera cependant pas la même en général dans la phase gazeuse que dans la phase liquide. La vérification expérimentale de cette proposition ne serait pas sans intérêt.

Le théorème général que nous avons établi a été de la part de KOURILOF (Zeitschr. physik. Chem. **25**, 419, 1898) l'objet d'une étude approfondie ; nous allons en calculer les résultats d'une façon un peu différente de celle de l'auteur. Ce savant déterminait l'équilibre du picrate de  $\beta$ -naphtol solide, d'abord avec l'eau, puis avec le benzène, et en outre les coefficients de partage des molécules réagissantes, de sorte qu'il avait toutes les données pour vérifier la théorie.

L'équilibre dans l'eau se déterminait par les mesures de la solubilité, comme nous l'avons déjà vu p. 56 pour l'exemple du picrate d'anthracène. La solution contenait 6,09 de  $\beta$ -naphtol libre et 8,80 d'acide picrique libre, et en outre 4,20 de picrate lorsque ce composé existait comme corps de fond. Ces nombres expriment des millièmes de mol par litre. Dans ces conditions expérimentales, l'acide picrique est dissocié électrolytiquement à 94,6 0/0 ; le produit du naphtol libre et de l'acide picrique libre (non dissocié) est ainsi

$$\mu_1\mu_2 = 6,09 \times 8,80 (1 - 0,946) = 2,89.$$

Les coefficients de ces deux sortes de molécules entre le benzène et l'eau sont 67 pour le naphtol et 39 pour l'acide picrique non dissocié. Ainsi pour le benzène, on obtiendra la valeur

$$\mu'_1\mu'_2 = \mu_1\mu_2 \times 67 \times 69 = 7350,$$

et si les deux espèces de molécules sont présentes en quantités équivalentes leur concentration sera

$$c_0 = \sqrt{\mu'_1 \cdot \mu'_2} = 86,9$$

Mais la solubilité du picrate dans le benzène a été trouvée égale à 104,5 ; la solution saturée de cette substance doit donc être dissociée dans le rapport

$$\frac{c_0}{104,5} = 0,83,$$

tandis que l'étude de l'équilibre par les déterminations de la solubilité en présence d'un excès de l'un ou de l'autre des composants a donné pour le degré de dissociation de la solution saturée 0,64 à 0,85.

Nous avons donc pu, au moyen de la dissociation de la solution aqueuse saturée de picrate et des coefficients de partage des composants, calculer combien une solution saturée de picrate dans le benzène contenait de substance dissociée.

---

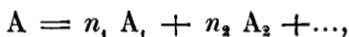
## CHAPITRE IV

### EQUILIBRE CHIMIQUE DANS LES SOLUTIONS SALINES

**Faculté de réaction des ions.** — Dans les chapitres qui précèdent nous avons vu la théorie générale qui nous fait connaître la relation de l'équilibre chimique dans un système quelconque et des rapports quantitatifs des constituants réagissants. Cependant nous ne nous sommes pas encore occupés du cas où les *ions libres* prennent part à la réaction, c'est-à-dire des solutions aqueuses des électrolytes ou, en un mot, des solutions salines. C'est en partie pour donner une vue d'ensemble et en partie pour montrer que l'*hypothèse de la dissociation électrolytique* (au moins dans l'état actuel de nos connaissances) *doit nécessairement être invoquée, si l'on veut étendre la loi de l'action des masses aux solutions salines*, que j'ai consacré à ces dernières un chapitre spécial.

Du point de vue de l'hypothèse de la dissociation électrolytique, toute la question peut se résoudre par cette simple proposition, que *les ions libres, exactement comme toute autre espèce de molécules, prennent part à une réaction proportionnellement à leur concentration (masse active)* (voir aussi T. I, p. 447). Sans introduire aucune nouvelle hypothèse, nous sommes désormais en état de traiter l'équilibre chimique entre des substances douées de la conduction électrolytique comme les réactions entre des molécules électriquement neutres. Ainsi les paragraphes qui suivent ne contiennent rien de nouveau en principe ; mais ils nous fourniront beaucoup d'applications surprenantes de la loi de GULDBERG et WAAGE. C'est à ARRHÉNIUS que revient le mérite d'avoir découvert ce point de vue.

**Dissociation électrolytique.** — Si une espèce moléculaire électriquement neutre A se décompose en ions



la loi de l'action des masses donne la relation

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots,$$

où  $c$  est la concentration de la partie non dissociée,  $c_1, c_2, \dots$  les concentrations des produits de la dissociation (ions) et  $K$ , comme toujours, la constante de dissociation; naturellement les ions se forment toujours en quantité électriquement équivalente. Pour un électrolyte binaire, on a

$$Kc = c_1^2;$$

en appelant  $\alpha$  le degré de dissociation et  $V$  le volume qui contient un mol de l'électrolyte, on a de plus

$$c = \frac{1 - \alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V},$$

et par suite

$$KV(1 - \alpha) = \alpha^2,$$

d'où l'on calcule

$$\alpha = \frac{KV}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{KV}} - 1 \right),$$

Pour déterminer  $\alpha$  nous connaissons déjà deux méthodes (T. I, p. 412), la *mesure de la pression osmotique* (point de congélation, etc.) et celle de la *conductivité électrique*; cette dernière est de beaucoup plus précise et repose sur la formule

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Cette formule, appliquée par OSTWALD (1) à la dissociation électrolytique et vérifiée expérimentalement, s'est trouvée parfaitement confirmée sur un très grand nombre d'acides organiques; à titre de document, nous reproduisons un tableau donné par VAN'T HOFF et REICHER (1).

*Conductivité moléculaire de l'acide acétique à 14°1.*

$v$	Cond. moléc.	100 $\alpha$ obs.	100 $\alpha$ calc.	
0,994	1,27	0,403	0,42	lg K = 5,25 - 10
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,1	5,63	1,78	1,78	
1500	46,6	14,7	15,0	
3010	64,8	20,5	20,2	
7480	95,1	30,1	30,5	
15000	129	40,8	40,1	
[ $\infty$ ]	316	100	100]	

(1) Zeitschr. physik. Chem. 2, 779 (1888).

La concordance est excellente entre les degrés de dissociation déterminés par la conductivité et ceux qu'on a calculés par la formule théorique au moyen de  $K = 0,0000178$ .

Comme la même forme de l'isotherme de dissociation est valable pour la dissociation électrolytique binaire ordinaire, les propositions établies p. 31 s'appliquent à cette dernière, et en particulier *la concentration des ions (et par conséquent aussi la conductivité) d'un électrolyte binaire est proportionnelle à la racine carrée de la concentration totale, si cet électrolyte n'est que très peu dissocié.*

Pour les acides et les sels fortement dissociés, la formule ne correspond pas aux valeurs observées ; ceci tient peut-être à ce que la détermination de  $1 - \alpha = \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda}{\Lambda_{\infty}}$  est sujette à une *grande incertitude* en raison de la faible différence de  $\Lambda_{\infty}$  et  $\Lambda$  ; mais il est très probable que pour des raisons encore inconnues la conductivité électrique n'est plus ici une mesure exacte du degré de dissociation. L'explication de ce point, qui serait de haute importance, n'a pas encore été donnée ; l'utilisation pratique de la loi de l'action des masses n'est pas mise en question par les écarts toujours assez faibles que nous avons signalés.

D'après RUDOLPH (Zeitschr. physik. Chem. **17**, 385, 1895), pour les électrolytes fortement dissociés, l'expression  $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{V}}$  est beaucoup plus constante que  $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$ , et en réalité sa valeur est à peu près la même pour les combinaisons semblablement constituées. Un peu plus tard VAN'T HOFF (ibid. **18**,

300, 1895) a fait remarquer que l'expression  $\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)\sqrt{V}}$ , ou son carré  $\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 V}$ , est aussi très constante, peut-être plus que celle de RUDOLPH. Observant que

$$c = \frac{1 - \alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V},$$

il viendrait

$$\frac{c_1^3}{c^2} = \text{const.},$$

c'est-à-dire que *la troisième puissance de la concentration des ions est proportionnelle au carré des molécules non dissociées.* Comme F. KOHLRAUSCH (ibid. **18**, 662, 1895) le fait observer, l'expression de VAN'T HOFF peut encore s'interpréter en disant que le rapport des concentrations des molécules non décomposées à celle des ions est inversement proportionnelle à la distance des molécules non dissociées. — Les équations précédentes sont d'ailleurs de nature simplement empirique ; en réalité la loi de l'action des masses doit être vala-

ble, car il se forme en petite quantité, même dans l'eau, des complexes de molécules et d'ions (T. I, p. 430), ce qui produit des anomalies *apparentes*.

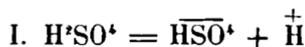
**Dissociation électrolytique et nature chimique.** — Il s'agirait maintenant de chercher de quelle façon la grandeur de la dissociation électrolytique dépend de la nature de l'électrolyte considéré, question qui est d'autant plus importante que la faculté de réaction est sous la dépendance la plus marquée de cette grandeur. Dans ce qui suit nous avons rassemblé quelques-unes des règles les plus importantes aujourd'hui connues dans ce domaine, dont la connaissance nous aidera considérablement à obtenir une vue générale de l'équilibre dans les solutions salines.

1. *Les sels des alcalis, d'ammonium, de thallium et d'argent dont les acides sont monobasiques sont, en solutions diluées et de concentration équivalente, très fortement et également dissociés* ; on voit par les nombres relatifs au chlorure de potassium (T. I, p. 413) que la dissociation est considérable.

2. Par contre on trouve chez les *acides monobasiques* et chez les *bases monoacides* les différences les plus grandes ; des substances telles que l'acide acétique, l'ammoniaque en solutions 1/10 normales ont une dissociation seulement de quelques centièmes, tandis que d'autres, comme l'acide chlorhydrique, la potasse, etc., sont aussi fortement dissociés que les sels que nous avons indiqués.

3. Les électrolytes, tels que le sulfate de zinc, le sulfate de cuivre, etc., *qui se divisent en deux ions de charge électrique double*, sont beaucoup moins dissociés (les sulfates de zinc et de cuivre, pour la concentration de 1 mol par litre, ne sont dissociés qu'à environ 25 0/0).

4. Les relations sont plus compliquées chez les électrolytes *qui se divisent en plus de deux ions* ; d'après ce que l'on sait aujourd'hui, il se produit en général une *dissociation par échelons* ; ainsi l'acide sulfurique ne se décompose pas d'un seul coup en le groupe  $\text{SO}^4$  portant une double charge négative et en les deux ions hydrogène avec chacun une charge positive simple, mais la décomposition se fait suivant les deux équations de réaction



et ce devrait être la même chose pour des substances telles que  $\text{BaCl}^2$ ,  $\text{K}^2\text{CO}^3$ , etc. En général on peut encore dire ici que *les sels de constitution semblable en solutions équivalentes sont également*

Nernst, II.

*dissociés*. Mais cette règle n'est pas sans exceptions ; ainsi les chlorures de calcium, de strontium, de baryum, de magnésium, de cuivre sont à peu près aussi fortement dissociés, mais ceux de cadmium et de mercure, quoique de même constitution que les précédents, le sont beaucoup moins.

Pour les dissociations telles que  $\text{PbCl}^+ | \text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+ | \text{KSO}_4^-$ , etc., il est très vraisemblable qu'elles obéissent aux lois trouvées pour les sels neutres formés de deux ions univalents ; elles seront semblables à celle du chlorure de potassium. VON ENDE (Dissert. Göttingen, 1900) a confirmé cette règle expérimentalement pour le chlorure de plomb.

5. Beaucoup d'acides polybasiques possèdent dans un grand intervalle de concentration la même conductivité que les acides monobasiques, c'est-à-dire que l'équation de l'isotherme de dissociation établie pour les électrolytes binaires (p. 79) leur est applicable ; ce n'est que pour de grandes dilutions qu'ils séparent le second, le troisième, etc., ion d'hydrogène. Cette circonstance, que pour la mise en liberté des derniers ions hydrogène, il faut des dilutions de plus en plus grandes, indique que le résidu acide prend de plus en plus difficilement les dernières quantités élémentaires (quanta) d'électricité négative.

6. La dissociation électrolytique varie relativement peu avec la température ; tantôt elle augmente avec elle, tantôt elle diminue (en opposition avec la dissociation ordinaire qui augmente presque toujours rapidement avec la température).

On peut, comme OSTWALD (1) l'a montré, employer les règles précédentes pour déterminer la basicité des acides ; comme l'état de dissociation, par exemple, du sel de sodium de l'acide considéré varie d'une façon très marquée avec cette grandeur, on comprend que l'étude de la conductivité dans sa relation avec la concentration fournisse des indications sur ce point. Naturellement on peut résoudre la même question par la mesure de l'abaissement du point de congélation.

**Affinité des acides organiques.** — OSTWALD (2), aux vastes recherches de qui nous devons en première ligne la connaissance des lois qui régissent ce domaine, a, en collaboration avec ses élèves, étudié spécialement *la relation de la faculté de dissociation électrolytique des acides et des bases organiques avec la structure de*

(1) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 74 (1887) ; **2**, 901 (1888).

(2) Journ. prakt. Chem. **31**, 433 (1885) ; Zeitschr. physik. Chem. **3**, 170 et 418 (1889). WALKER, *ibid.* **4**, 319 (1889) ; BRETHMANN, *ibid.* **5**, 385 ; BADER, *ibid.* **6**, 289 ; WALDEN, *ibid.* **18**, 433 (1891) ; BREDIG, *ibid.* **3**, 289 (1894).

*leur radical.* Malheureusement l'espace nous manque pour entrer dans toutes les particularités intéressantes qu'a fait connaître l'étude de ce domaine ; nous dirons seulement que les constantes de dissociation, ou, comme on les désigne aussi pour des raisons que nous verrons plus loin, les « *constantes d'affinité* », peuvent être déterminées avec exactitude et *varient de la façon la plus nette avec le radical.* Jusqu'ici on n'a pas encore réussi à déduire numériquement de la constitution la valeur des constantes de dissociation ; les régularités reconnues se bornent à l'influence, quelquefois susceptible d'une expression numérique, qu'exerce la substitution de certains radicaux.

D'après cela les radicaux se divisent en deux groupes, *négalivants* et *positivants*, selon qu'ils favorisent l'absorption de la charge d'un ion négatif (acides) et par conséquent contrarient celle de la charge d'un ion positif, ou inversement.

Agit comme négativante la substitution de : radicaux aromatiques (p. ex.  $C^6H^5$ ), hydroxyle, soufre, halogène, carboxyle, nitrile, cyanogène ; agit comme positivante la substitution de : radicaux gras (p. ex.  $CH^3$ ), addition d'eau, et surtout le groupe aminogène.

C'est ce que montre, par exemple, la série suivante d'acides, avec leurs constantes d'affinité K

	100 K
Ac. acétique $CH^3COOH$ . . . . .	0,00180
Ac. $\alpha$ -toluique $CH^2(C^6H^5)COOH$ . . . . .	0,00536
Ac. glycolique $CH^2(OH)COOH$ . . . . .	0,0152
Ac. thiacétique $CH^2COSH$ . . . . .	0,0469
Ac. chloracétique $CH^2ClCOOH$ . . . . .	0,135
Ac. trichloracétique $CCl^3COOH$ . . . . .	121
Ac. malonique $CH^2(COOH)COOH$ . . . . .	0,158
Ac. cyanacétique $CH^2(CN)COOH$ . . . . .	0,370
Ac. propionique $CH^2(CH^3)COOH$ . . . . .	0,00134
Glycocolle $CH^2(NH^2)COOH$ . . . . .	très petit
et de bases	
Ammoniaque $NH^4OH$ . . . . .	0,0023
Méthylamine $NH^2(CH^3)OH$ . . . . .	0,030
Benzylamine $NH^2(CH^2C^6H^5)OH$ . . . . .	0,0024
Aniline $NH^2(C^6H^5)OH$ . . . . .	0,00000011

Ce qui a une grande influence sur l'action du substituant, c'est sa *distance* de l'endroit de la molécule où se fait la dissociation, autrement dit où s'ajoute la charge ionique ; plus voisine est la substitution, plus grande est son influence ; ainsi la valeur de 100 K est chez les corps suivants :

Ac. *o*-nitrobenzoïque 0,616 > Ac. métanitrobenzoïque 0,0345

$$\frac{\text{Ac. trichloracétique}}{\text{Ac. acétique}} = \frac{\text{CCl}^3\text{COOH} \quad 121}{\text{CH}^3\text{COOH} \quad 0,00180} > \frac{\text{Ac. trichlorolactique}}{\text{Ac. lactique}} \\ = \frac{\text{CCl}^3.\text{CHOH}.\text{COOH} \quad 0,465}{\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{COOH} \quad 0,0138}$$

Benzylamine  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{NH}^2\text{OH}$  0,0024 > Toluidine  $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{NH}^2\text{OH}$   
env.  $10^{-12}$

Ac. oxalique  $\text{COOH}.\text{COOH}$  10 > Ac. malonique  $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$  0,158  
> Ac. succinique  $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$  0,00665.

Nous avons déjà trouvé des relations analogues (T. I, p. 391) lorsque nous avons examiné l'effet des radicaux introduits sur l'absorption de la lumière par le chromophore. La haute importance des constantes d'affinité pour les considérations stéréochimiques est évidente *a priori*; elles ont, à maintes reprises, été utilisées pour cet objet.

Les relations sont particulièrement intéressantes chez les *acides dicarboniques* : comme nous l'avons vu dans la comparaison des acides oxalique, malonique et succinique, la position réciproque des deux carboxyles dans les acides maléique et fumarique isomères a une influence prépondérante; ainsi

$$\text{Ac. maléique} \frac{\text{H.C.COOH}}{\text{H.}\ddot{\text{C}}.\text{COOH}} 4,17 > \text{Ac. fumarique} \frac{\text{H.C.COOH}}{\text{COOH.}\ddot{\text{C}}.\text{H}} 0,093;$$

par contre la dissociation de l'ion-H du second carboxyle se fait plus tôt chez l'acide fumarique que chez l'acide maléique, qui se dissocie jusqu'à plus de 80 0/0 comme simple acide monobasique. D'après OSTWALD (Zeitschr. physik. Chem. **9**, 553, 1892) l'explication de ce fait serait dans la *répulsion électrostatique* entre une charge négative et une autre charge de même nom, de sorte que la charge due à la séparation du premier ion-H s'oppose avec d'autant plus d'efficacité à la séparation du second que sont plus rapprochés les deux carboxyles qui, par la dissociation, prennent des charges de même nom.

Le principe qui est à la base des investigations que nous venons de caractériser brièvement et que nous avons déjà mentionné T. I, p. 333, consiste en l'étude de l'influence réciproque des facultés de réaction des divers éléments ou radicaux dans la molécule; la mesure de la constante de dissociation électrolytique d'un acide, comme nous le verrons bientôt clairement, ne signifie, en effet, rien autre chose que la détermination de la faculté de réaction que possède l'hydrogène acide en solution aqueuse. Au lieu de la faculté de réaction de l'hydrogène acide, on pourrait, avec la même perspective de succès, déterminer celle d'un autre élément ou radical de la molécule, mais il s'agirait de découvrir une méthode permettant de déterminer cette faculté de réaction avec

*une précision suffisante et dans des conditions comparables.* Pour obtenir des conditions comparables, le plus simple sera de faire la détermination dans un même dissolvant ; pour la détermination quantitative de la faculté de réaction du radical considéré, la question se ramène à la mesure d'un équilibre chimique approprié. Ainsi, par exemple, il serait intéressant d'étudier dans une grande étendue pour les bases azotées la faculté de s'unir à l'acide chlorhydrique (ou à un autre acide) ; cela serait possible très simplement par une méthode imitée de celle de JELLET (p. 28) en faisant agir concurremment sur l'acide une base active et la base étudiée.

Au point de vue historique, faisons remarquer que MENCHOUTKINE (p. 25) est le premier qui ait attaqué avec ampleur un problème d'affinité ; peut-être le résultat de ses vastes recherches eût-il été plus grand s'il avait étudié l'état d'équilibre de l'éthérification dans des conditions plus comparables, par exemple, dans un dissolvant approprié.

Outre celles qui ont déjà été indiquées voici les constantes d'affinité de quelques acides importants :

Acides	100 K
Ac. formique $\text{HCOOH}$ . . . . .	0,0214
Ac. butyrique $\text{C}^3\text{H}^7.\text{COOH}$ . . . . .	0,00149
Ac. malique $(\text{C}^2\text{H}^3\text{OH})(\text{CO}\cdot\text{H}^2)$ . . . . .	0,0395
Ac. benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{COOH}$ . . . . .	0,0060
Ac. salicylique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\text{COOH}$ . . . . .	0,102
Ac. cinnamique $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$ . . . . .	0,00355

WALKER (1) a pu faire la détermination des constantes d'affinité d'acides très faibles par la mesure de la conductivité dans l'eau très pure ; nous verrons plus loin des méthodes indirectes pour déterminer la dissociation des acides extrêmement faibles ; voici, pour comparaison avec l'acide acétique, les valeurs relatives à quelques-uns de ces acides :

	K 10 <sup>10</sup>
Ac. acétique $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{H}$ . . . . .	180000
Ac. carbonique $\text{HCO}^2.\text{H}$ . . . . .	3040
Ac. sulfhydrique $\text{HS}.\text{H}$ . . . . .	570
Ac. borique $\text{H}^2\text{BO}^2\text{H}$ . . . . .	17
Ac. cyanhydrique $\text{CN}.\text{H}$ . . . . .	13
Phénol. $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}.\text{H}$ . . . . .	1,3

(1) Zeitschr. physik. Chem. **32**, 137 (1900).

**Mélange de deux électrolytes ayant un ion commun.** — Nous allons maintenant étudier, comme cas le plus simple de l'équilibre entre plusieurs électrolytes, la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence deux électrolytes ayant un ion commun, par exemple, deux acides, qui ont l'ion hydrogène commun. On peut en comprendre la marche sans calcul. A une solution d'un acide maintenue à volume constant on ajoute un second acide; on pourra verser ce dernier sous sa forme pure dans une solution aqueuse étendue du premier; alors la concentration des ions hydrogène augmente; la conséquence immédiate c'est que la partie non dissociée du premier acide ne peut plus maintenir l'équilibre, à cause de l'augmentation du produit de la masse active de son constituant négatif par celle des ions hydrogène; *la dissociation de cet acide doit donc reculer*. On a ici le même phénomène que lorsqu'on ajoute du chlore libre au pentachlorure de phosphore, le recul de la dissociation par l'addition d'un des produits de la dissociation.

Pour trouver les relations quantitatives, nous n'avons qu'à appliquer la loi de l'action des masses. Si  $c$  désigne la concentration des molécules électriquement neutres,  $c_1$  celle des deux ions,  $C = c + c_1$  sera la concentration totale, et l'on aura

$$Kc = c_1^2.$$

Si l'on ajoute un second électrolyte ayant un ion commun avec le premier et que la concentration de l'ion ajouté soit  $c_0$ , l'état d'équilibre qui s'établit doit satisfaire à la condition

$$Kc' = c_1'(c_1' + c_0),$$

où  $c' + c_1'$  doit naturellement être encore égal à  $C$ ;  $c'$  sera évidemment plus grand que  $c$ , et inversement  $c_1$  plus grand que  $c_1'$ , c'est-à-dire que la dissociation doit reculer d'une quantité rigoureusement calculable si l'on ajoute un second électrolyte ayant avec le premier un ion commun.

On peut montrer ce phénomène d'une façon frappante avec une solution de paranitrophénol; l'ion négatif de cet acide est jaune intense, tandis que la molécule neutre est incolore. Si à une solution aqueuse de cette substance on ajoute un acide quelconque, la teinte jaunâtre disparaît presque complètement, parce que la dissociation déjà minime de cet acide faible est presque réduite à rien par une faible addition d'ions hydrogène (Voir le paragr. « Théorie des indicateurs »).

La vérification quantitative de ces règles a été faite par ARHE-

NIUS (1) ; il a ajouté de l'acétate de sodium à de l'acide acétique et il a mesuré la vitesse d'inversion du sucre de canne qui se trouvait dans la même solution, vitesse qui, ainsi que nous le verrons dans l'étude de la cinétique chimique, peut servir à mesurer le nombre des ions hydrogène qui sont à l'état libre dans la solution. Ainsi cette vitesse était 0,74 pour  $\frac{1}{4}$  de molécule d'acide acétique dans un litre, et lorsqu'une quantité équivalente d'acétate de sodium était ajoutée, la vitesse tombait à 0,0105, tandis que le calcul indiquerait 0,0100.

Si l'on mélange des volumes quelconques de deux électrolytes ayant un ion commun, par exemple, de deux acides, en général l'état de dissociation de chacun d'eux va changer, et, par conséquent, la conductivité du mélange sera différente de la moyenne des conductivités des constituants non mélangés. Mais si l'on choisit les concentrations de deux acides telles qu'ils aient le même nombre d'ions hydrogène libres par litre (« solutions isohydriques », ni l'un ni l'autre ne change son état de dissociation par le mélange ; soient, en effet, pour l'une des solutions  $c$  et  $c_1$  les concentrations des molécules neutres et des ions, et  $k$  la constante de dissociation, de sorte que l'on ait la relation

$$kc = c_1^2, \quad (1)$$

et de même pour l'autre solution

$$kC = C_1^2; \quad (2)$$

alors si l'on mélange un volume  $v$  de la première solution à un volume  $V$  de la seconde, les concentrations des molécules neutres et des ions non communs

$$c, c_1, C, C_1$$

deviennent

$$\frac{cv}{V+v}, \frac{c_1v}{V+v}, \frac{CV}{V+v}, \frac{C_1V}{V+v},$$

tandis que la concentration de l'ion commun aux deux solutions prend la valeur  $\frac{C_1V + c_1v}{V+v}$ . Nous obtenons les conditions d'équilibre pour la solution commune par application de la loi de l'action des masses aux deux électrolytes,

$$kc = c_1 \frac{C_1V + c_1v}{V+v}, \quad (3)$$

$$kC = C_1 \frac{C_1V + c_1v}{V+v}; \quad (4)$$

(1) Zeitschr. physik. Chem. 5, 1 (1890); voir aussi 2, 284 (1888) et Wied. Ann. 30, 51 (1887).

mais les équations 1 — 4 ne sont vérifiées que si

$$C_1 = c_1,$$

c'est-à-dire que par le mélange de deux solutions isohydriques il n'y a aucun déplacement de l'état d'équilibre ; il s'ensuit donc que *la conductivité du mélange doit être égale à la moyenne de celles des deux solutions*, ce que l'expérience vérifie.

Si l'on mélange deux solutions d'électrolytes ayant un ion commun et une constante de dissociation *égale* (par exemple, deux chlorures de bases univalentes), elles ne contiennent l'ion commun en même concentration que si elles sont équivalentes ; d'où il suit que dans un mélange de tels électrolytes, chacun est dissocié dans la même proportion qu'il le serait s'il formait seul une solution dont la teneur correspondrait à la concentration totale.

Le cas où nous avons un mélange de deux acides en solution est facile à traiter, d'après les développements qui précèdent, et, en particulier, la question de la variation de la conductivité d'un mélange de deux acides par dilution progressive ; pour plus de détails sur ce sujet, voir A. WAKEMANN, *Zeitschr physik. Chem.* **15**, 159 (1894). Ce qui est particulièrement intéressant, c'est ce résultat, que la « constante de dissociation » d'un mélange de deux acides calculée d'après la conductivité, p. 79, ne reste nullement constante, mais varie fortement avec la dilution, de sorte qu'on a pu fonder là-dessus, ainsi que l'avait déjà montré OSTWALD, un critérium de la pureté d'un acide étudié.

**Equilibre entre deux électrolytes quelconques.** — L'état d'équilibre devient beaucoup plus compliqué lorsqu'on a en solution deux électrolytes binaires *qui n'ont pas d'ion commun* ; alors on a à distinguer huit espèces différentes de molécules, les quatre ions libres et les quatre molécules neutres qui peuvent se former par la combinaison des premiers. Par un déplacement de l'équilibre, quatre réactions peuvent se produire simultanément, les dissociations des molécules électriquement neutres en les ions, à chacune desquelles correspond une condition d'équilibre de la forme

$$Kc = c_1 c_2,$$

$K$  étant la constante de la dissociation considérée,  $c$  la concentration de l'espèce des molécules neutres,  $c_1$  et  $c_2$  celles des deux ions. On se convaincra facilement qu'avec la connaissance des constantes de dissociation et des concentrations totales, que fournit l'analyse chimique, l'équilibre sera défini sans équivoque et que sa détermination ne présente plus que des difficultés de calcul (le plus souvent assez grandes, il est vrai). Mais, en se basant principalement sur ce fait, que les sels binaires formés par la combinaison de deux radicaux univalents se trouvent dans un

même état de dissociation, d'ailleurs très avancé, on trouve des simplifications essentielles, qu'ARRHÉNIUS (1) a résumées dans les propositions suivantes :

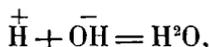
1. Le degré de dissociation d'un acide faible est, en présence de sels de cet acide, inversement proportionnel à la quantité de sel.

2. S'il y a dans la même solution un acide faible et plusieurs électrolytes fortement dissociés, on calcule le degré de dissociation de cet acide de la même façon que si les portions dissociées de ces électrolytes étaient des portions d'un sel de cet acide (par exemple, d'un sel de Na).

Il est à peine besoin d'indiquer que le cas où il y a autant d'électrolytes qu'on veut dans la solution peut être résolu par l'emploi de l'équation précédente ; avant d'aller plus loin nous allons considérer le cas non encore traité de l'eau, qui prend part à l'équilibre, c'est-à-dire où les ions hydrogène et hydroxyle réagissent ensemble.

**Phénomènes de neutralisation.** — De ce fait que l'eau conduit d'autant moins bien l'électricité qu'elle a été purifiée avec plus de soin et que, par suite, la faible conductivité qu'elle présente semble être due, au moins en grande partie, à la présence de traces de sels conducteurs, on peut conclure que *l'eau est extrêmement peut décomposée en ses ions.*

De là il résulte immédiatement que les ions de l'eau ne peuvent exister en présence l'un de l'autre qu'en minime quantité ; mettons donc dans une même solution deux électrolytes, dont l'un par sa décomposition fournit un ion hydrogène et l'autre un ion hydroxyle ; en d'autres termes, mélangeons un acide et une base, nous aurons dans tous les cas la même réaction



qui sera presque totale, c'est-à-dire se continuera jusqu'à ce que l'un des composants réagissants ait disparu. Cette réaction, dont nous venons de déduire théoriquement la nécessité, est en réalité bien connue et de haute importance, on l'appelle le *phénomène de neutralisation.*

Lorsque l'acide et la base sont tous deux presque complètement dissociés, la réaction précédente est *la seule* qui se produise, d'où une conséquence remarquable indiquée par ARRHÉNIUS : *à une même réaction doit correspondre un même effet thermique ;* donc

(1) Zeitschr. physik. Chem, 5, 1 (1890).

lorsqu'on mélange une base forte quelconque et un acide fort quelconque dans une assez grande quantité d'eau, il doit toujours se produire le même dégagement de chaleur, ce que vérifie l'expérience (voir le chap. I « Thermo-chimie »). Si, au contraire, la base et l'acide ne sont pas complètement dissociés, en même temps que la réaction précédente il s'en produit une autre, la décomposition en ions, et comme celle-ci entraîne aussi un effet thermique, souvent très faible, il est vrai, on trouve dans ces conditions que la chaleur de neutralisation est différente.

La loi de l'action des masses appliquée à la dissociation de l'eau nous donne, puisque la masse active du dissolvant est constante (p. 35), simplement cette relation, que dans les solutions aqueuses étendues le produit des concentrations des ions hydrogène  $[\overset{+}{\text{H}}]$  et des ions hydroxyle  $[\overset{-}{\text{OH}}]$  doit être constant; la concentration de chacun des deux ions dans l'eau pure étant  $c_0$ , nous aurons

$$[\overset{+}{\text{H}}][\overset{-}{\text{OH}}] = c_0^2.$$

**Dissociation électrolytique de l'eau pure.** — Bien qu'il semble très difficile de déterminer la dissociation, toujours extrêmement faible, de l'eau, le problème a été abordé dans ces derniers temps par divers chercheurs suivant des méthodes variées qui ont cependant fourni des solutions assez concordantes.

1. La force électromotrice d'un élément acide-alcali permet par la théorie osmotique de la production du courant (Livre IV, Chap. 7) de calculer la concentration des ions hydrogène dans une solution alcaline; ainsi l'on trouve, par exemple, qu'à 19° dans une solution normale d'une base fortement dissociée (jusqu'à 80 0/0), cette concentration est  $0,8 \cdot 10^{-14}$ . Il en résulte que pour cette solution

$$[\overset{+}{\text{H}}] = 0,8 \cdot 10^{-14}; [\overset{-}{\text{OH}}] = 0,8; \text{ par conséquent } c_0 = 0,8 \cdot 10^{-7}, \text{ à } 19^\circ.$$

A une température plus élevée, on a trouvé de même

$$c_0 = 1,19 \cdot 10^{-7} \text{ à } 25^\circ\text{-}26^\circ.$$

OSTWALD (Zeitschr. physik. Chem. **11**, 524, 1893) et ARRHÉNIUS (ibid, **11**, 803, 1893) ont cherché en même temps à calculer  $c_0$  par ce procédé; mais peu après j'ai montré que le calcul devait être fait d'une façon un peu différente de celle de ces savants (ibid. **14**, 153, 1894), d'où les valeurs qui viennent d'être indiquées.

(1) LÖWENBERG, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 283 (1896).

2. Une autre méthode nous est fournie par la détermination de la *décomposition hydrolytique des sels*, dont nous développerons bientôt la théorie (p. 102). Par elle ARRHÉNIUS (1) a trouvé

$$c_0 = 1,1 \times 10^{-7} \text{ à } 25^\circ.$$

Récemment KANOLT (2) a trouvé par la même méthode (par l'étude de l'hydrolyse du sel d'ammonium du dicéto-tétrahydrothiazol) les valeurs un peu plus faibles

$t = 0^\circ$	$18^\circ$	$25^\circ$
$c_0 = 0,30$	$0,68$	$0,91 \cdot 10^{-7}$

3. Dans la saponification des éthers dissous dans l'eau, les ions hydrogène aussi bien que les ions hydroxyle agissent pour accélérer la réaction; WIJS (3), étudiant sur l'invitation de VAN'T HOFF la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle dans l'eau pure, a calculé, d'après une théorie donnée par VAN'T HOFF (voir le chap. suivant) :

$$c_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ à } 25^\circ.$$

4. Enfin KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER (4) ont réussi à si bien purifier l'eau qu'ils ont pu mesurer sa conductivité propre exempte de toute influence d'impuretés.

On savait par les premiers travaux de KOHLRAUSCH que l'eau est d'autant moins conductrice qu'elle est mieux purifiée; mais il ressort de la recherche précitée qu'on atteint finalement une valeur limite qu'il semble impossible de dépasser, c'est-à-dire que l'eau possède une *conductivité propre* appréciable. La méthode de purification employée était la distillation dans le vide. Un appareil formé d'un tube en U, dont l'une des branches se terminait en un grand réservoir et l'autre en un vase à résistance plus petit, contient de l'eau purifiée aussi bien que possible; il est mis en communication avec une pompe à mercure et le liquide est bouilli assez longtemps. Ensuite par un faible échauffement du grand vase on fait distiller une partie de l'eau dans le vase à résistance et on en mesure la conductivité.

A  $18^\circ$  la conductivité de l'eau la plus pure est  $0,0384 \cdot 10^{-6}$  (celle de l'eau pure ordinaire est environ  $2 \cdot 10^{-6}$ ); le coefficient de température à  $18^\circ$  est 3,88 0/0; il est donc beaucoup plus grand que

(1) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 805 (1893).

(2) Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 1402 (1907).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 514 (1893).

(4) Wied. Ann. **53**, 209 (1894).

celui des solutions salines (2—2,5 0/0) et que celui de l'eau distillée ordinaire (env. 2 0/0).

De la conductivité trouvée par KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER on peut calculer le degré de dissociation électrolytique de l'eau ; la conductivité est (T. I, p. 417).

$$\alpha = \kappa_0 (u + v) = 0,0384 \times 10^{-6},$$

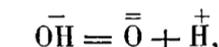
où  $u$ , désigne la mobilité de l'ion H, 318, et  $v$  celle de l'ion OH, 174 ; de là on calcule pour la concentration  $c_0$  des ions de l'eau pure, en ions-gramme par litre (= 1000  $\kappa_0$ )

$$c_0 = \frac{1000 \alpha}{u + v} = 0,78 \times 10^{-7} \text{ à } 18^{\circ} ;$$

à 25° on trouve  $1,05 \times 10^{-7}$  ; l'accord avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes est satisfaisant.

ARRHÉNIUS avait prévu et même calculé exactement le coefficient de température de l'eau pure, dont la grandeur est un peu surprenante (voir Livre IV, Chap. 3).

Il est évident que l'eau possède encore une seconde dissociation électrolytique,



c'est-à-dire que l'eau doit être considérée comme un acide bibasique. Comme la séparation du second atome d'hydrogène des acides bibasiques est bien plus difficile que celle du premier, nous devons nous attendre à ce que le second degré de la dissociation électrolytique de l'eau soit extrêmement faible, et que, par conséquent, l'eau ne contienne qu'une quantité infinitésimale d'ions oxygène portant une double charge négative. On ne sait rien de plus sur le degré de cette seconde association.

**Cas le plus général de l'équilibre homogène.** — Les considérations du paragraphe précédent nous permettent enfin de laisser tomber la dernière limitation, savoir que les ions de l'eau ne sont pas comptés parmi les espèces de molécules réagissantes ; nous pouvons donc maintenant développer d'une façon générale l'équilibre dans une solution contenant des électrolytes quelconques. C'est ce qui est possible par les propositions suivantes :

1. La quantité totale de chaque radical qui existe dans une solution, partie à l'état d'ion libre, partie combinée à d'autres ions, est connue par les conditions de l'expérience ou bien peut être déterminée par l'analyse.

2. Pour chaque combinaison d'ions nous avons une équation selon laquelle la quantité non dissociée par unité de volume est proportionnelle au produit des concentrations des ions contenus dans la combinaison ; le facteur de proportionnalité est la *constante de dissociation*, qui, d'après p. 81, est connue pour la plupart des espèces de molécules, et qui, en cas de besoin, peut être obtenue par une détermination particulière (conductivité, point de congélation, etc.).

3. Les ions hydrogène et hydroxyle ne peuvent exister en présence l'un de l'autre qu'en quantité extrêmement faible ; leur produit est une grandeur à peu près constante et d'une petitesse inouïe ( $0,64 \times 10^{-14}$  et  $1,14 \times 10^{-14}$  à  $18^\circ$  et  $25^\circ$  resp.).

L'état d'équilibre est déterminé sans équivoque par les formules fournies par l'emploi de ces propositions, c'est-à-dire qu'on peut dans tous les cas trouver qu'elle partie de chaque radical est à l'état d'ion libre et qu'elle partie est combinée à d'autres ions dans la solution, si l'on connaît les quantités de chaque radical et les constantes de dissociation de toutes les combinaisons des ions.

Ce résultat est de la plus grande importance ; il constitue, en effet, une solution partielle du problème qu'on doit considérer comme le but définitif de la théorie de l'affinité, qui serait de pouvoir exprimer la faculté de réaction réciproque des substances par certains coefficients numériques qui leur sont propres. De tels coefficients sont précisément les coefficients de dissociation des électrolytes, dont la connaissance nous fait prévoir le mode de réaction qui s'exercera entre ces corps en solution étendue. Nous arriverons plus tard à ce résultat, qu'on peut aussi par la connaissance des coefficients de solubilité des sels solides déterminer l'état d'équilibre qui s'établit dans une solution étendue en présence de sels solides (peu solubles).

Dans les paragraphes suivants quelques applications nous feront mieux saisir la signification du résultat qui précède.

**Partage d'une base entre deux acides.** — On peut maintenant répondre d'une façon tout à fait générale à la question souvent discutée, mais jamais résolue sans le secours de la théorie de la dissociation, de la manière dont une base se partage entre deux acides dont la quantité totale est supérieure à celle qui est nécessaire pour la saturation, ou bien dont un acide se partage entre deux bases également en excès. Par la quantité absolue de chacun des quatre radicaux (deux radicaux acides, le radical basique et l'ion hydrogène, ou bien, dans le second cas, deux radicaux basi-

ques, un radical acide et l'ion hydroxyle) et par les constantes de dissociation des quatre espèces de molécules neutres qui se forment par la combinaison des ions, l'état d'équilibre se trouve parfaitement défini, et son évaluation ne présente plus que des difficultés de calcul, souvent assez grandes mais jamais insurmontables.

A titre d'exemple, nous allons effectuer le calcul pour le cas simple suivant. Soient deux acides faibles (peu dissociés), AH et A'H, en présence d'une base, telle que NaOH et supposons que dans un volume  $V$  il y ait un mol de chacun de ces trois électrolytes. La quantité de AH non dissociée étant  $x$ , celle de A'H sera  $1 - x$ ; du premier acide une fraction  $1 - x$  est donc saisie par la base, mais de deux façons, car le radical négatif en partie à l'état d'ion libre neutralise électriquement une quantité équivalente du radical positif de la base, et le reste est uni au radical positif pour former une molécule neutre ANa. La première portion est  $\alpha_1 (1 - x)$  et la seconde est par conséquent  $(1 - \alpha_1) (1 - x)$ ,  $\alpha_1$  désignant le degré de dissociation du sel ANa. La quantité du second acide saisie par la base est  $x$ ; la portion  $\alpha_2 x$  est à l'état d'ions négatifs A', tandis que la portion  $(1 - \alpha_2) x$  forme des molécules neutres A'Na,  $\alpha_2$  désignant le degré de dissociation du sel A'Na. En outre une fraction des deux acides est dissociée électrolytiquement et donne une quantité  $\gamma$  d'ions-H libres; mais comme d'après l'hypothèse les deux acides sont faibles et que la dissociation est encore fortement reculée par la présence du sel neutre,  $\gamma$  sera par comparaison avec  $x$  et  $1 - x$  une quantité négligeable.

Nous avons maintenant à appliquer l'équation de l'isotherme de dissociation aux quatre dissociations suivantes :



D'après le principe que les sels binaires formés d'ions univalents sont également dissociés, nous avons la même constante de dissociation  $K$  pour les deux premières équations, ce qui donne

$$\begin{array}{l} \text{I. } K (1 - x) (1 - \alpha_1) = \frac{[(1 - x) \alpha_1 + x \alpha_2] (1 - x) \alpha_1}{V}, \\ \text{II. } K x (1 - \alpha_2) = \frac{[(1 - x) \alpha_1 + x \alpha_2] x \alpha_2}{V}; \end{array}$$

$(1 - x) (1 - \alpha_1)$  et  $x (1 - \alpha_2)$  sont les quantités des molécules NaA et NaA' non dissociées;  $(1 - x) \alpha_1$  et  $x \alpha_2$  sont les quantités

des ions  $\bar{A}$  et  $\bar{A}'$ , et enfin  $(1 - x) \alpha_1 + x \alpha_2$  est la quantité des ions Na. La division de ces équations donne

$$\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ ou } \alpha_1 = \alpha_2,$$

c'est-à-dire que *les deux sels sont dissociés au même degré.*

L'application de la loi de l'action des masses aux réactions III et IV, fournit, en désignant par  $K_1$  et  $K_2$  les coefficients de dissociation des deux acides :

$$\text{III. } K_1 x = \frac{\gamma \alpha_1 (1 - x)}{V}$$

$$\text{IV. } K_2 (1 - x) = \frac{\gamma \alpha_2 x}{V},$$

d'où, par division, à cause de  $\alpha_1 = \alpha_2$ ,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1 - x)^2}{x^2}.$$

$\frac{1 - x}{x}$  est le quotient de répartition des deux acides, et on reconnaît tout d'abord qu'il est *indépendant* de la nature de la base (monoacide). Si  $1 - x > x$ , cela signifie qu'une plus grande partie de la base est prise par l'acide AH que par l'acide A'H, ce que nous pouvons exprimer en disant que le premier acide a pour la base une « *affinité* » plus grande, ou qu'il est plus « *fort* » que le second ; mais il ne faut pas vouloir par ces expressions dire plus que ne l'autorisent les considérations précédentes. L'« *affinité* » ou la « *force* » plus grande du premier acide consiste simplement en ce que, pour des concentrations correspondantes, le premier acide est dissocié électrolytiquement à un plus haut degré que le second ; par là et par l'utilisation du principe selon lequel les sels de constitution semblable sont également dissociés, on voit qu'à l'état d'équilibre une plus grande portion de l'acide le plus fortement dissocié est saisie par la base que de l'acide moins dissocié, et le rapport de répartition est égal à la racine carrée du rapport des deux constantes de dissociation.

Nous pouvons encore formuler ce résultat de la façon suivante : désignons le degré de dissociation des deux acides par  $a_1$  et  $a_2$ , quand chacun est dissous dans le volume V ; on a

$$K_1 V = \frac{a_1^2}{1 - a_1} \text{ et } K_2 V = \frac{a_2^2}{1 - a_2},$$

ou bien, puisque, vu la faible dissociation des acides,  $a_1$  et  $a_2$  peuvent être négligés vis-à-vis de 1, il vient

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1 - x)^2}{x^2} = \frac{a_1^2}{a_2^2},$$

et de là

$$\frac{1-x}{x} = \frac{a_1}{a_2} \text{ et } 1-x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}.$$

*Le quotient de répartition est donc égal au rapport des degrés de dissociation pour une dilution correspondante.*

Un moyen pour déterminer expérimentalement le quotient de répartition d'une base entre deux acides avait été donné dès 1854 par THOMSEN, bien avant que le phénomène de neutralisation n'eût été expliqué par la conception de la théorie de la dissociation. Si l'on mélange un équivalent de base avec un équivalent de chacun des deux acides séparément, on observe des dégagements de chaleur que nous désignerons par  $a$  pour le premier acide et par  $b$  pour le second ; si maintenant on mélange un équivalent de base avec le mélange d'un équivalent de chacun des deux acides, on trouve un autre dégagement de chaleur  $c$ . Si le premier acide s'emparait à lui seul de la base, laissant le second entièrement hors de jeu, on aurait  $c = a$ , et inversement si le second acide prenait toute la base, on aurait  $c = b$ . En réalité les deux acides participent à la neutralisation et, par conséquent (s'il n'y a aucune action secondaire perturbatrice, telle que la formation d'un sel acide, etc.),  $c$  sera compris entre  $a$  et  $b$ . La quantité du premier acide qui est retenue par la base sera  $\frac{c-b}{a-b}$  ; plus  $c$  est voisin de  $a$ , plus grande est cette fraction ; plus  $c$  est voisin de  $b$ , plus elle est petite. On a donc

$$1-x = \frac{c-b}{a-b} ; \quad x = \frac{a-c}{a-b} ; \quad \frac{1-x}{x} = \frac{c-b}{a-c}.$$

Cette conclusion est à l'abri de toute objection, aussi bien au nouveau point de vue qu'à l'ancien ; ce qui est changé c'est seulement l'idée de la manière dont l'acide est fixé par la base. Ce phénomène ne consiste pas simplement en la formation d'un sel au moyen d'une base et d'un acide, mais en même temps il y a une production, variable suivant les conditions, mais, en général, prépondérante des ions libres qui constituent le sel.

Au lieu des effets thermiques, on peut, comme l'a montré OSTWALD (1878), employer avec un succès égal ou meilleur, pour la détermination des quotients de répartition, les variations de volume ou de pouvoir réfringent spécifique qu'éprouvent les solutions par la neutralisation, et l'on arrive à des formules exactement semblables. La détermination des variations de volume, tout particulièrement, réunit la facilité et la certitude de l'exécution.

Le tableau suivant donne les résultats d'un certain nombre de déterminations (1) effectuées par cette méthode.

	1 — x obs.	1 — x calc.
Ac. nitrique : ac. dichloracétique . . . . .	0,76	0,69
Ac. chlorhydrique » . . . . .	0,74	0,69
Ac. trichloracétique » . . . . .	0,71	0,69
Ac. dichloracétique : ac. lactique . . . . .	0,91	0,95
Ac. trichloracétique : ac. monochloracétique . . . . .	0,92	0,91
» ac. formique . . . . .	0,97	0,97
Ac. formique : ac. lactique . . . . .	0,54	0,56
» ac acétique . . . . .	0,76	0,75
» ac butyrique . . . . .	0,80	0,79
» ac. isobutyrique . . . . .	0,79	0,79
» ac. propionique . . . . .	0,81	0,80
» ac. glycolique . . . . .	0,44 (?)	0,53
Ac. acétique : ac. butyrique . . . . .	0,53	0,54
» ac. isobutyrique . . . . .	0,53	0,54

On se représentera le plus clairement, de la façon suivante, la signification des valeurs observées de 1 — x : si l'on mélange quatre solutions équivalentes de ANa, A'Na, AH et A'H, dans les proportions de 1 — x volumes de ANa, x volumes de A'Na, x volumes de AH et 1 — x volumes de A'H, on ne trouve ni contraction ni dilatation ; il est d'ailleurs indifférent d'opérer avec de la soude plutôt qu'avec une autre base monovalente (ainsi que l'indique la théorie). Nous en concluons que *les acides et les sels se trouvent dans les rapports quantitatifs qui correspondent à l'équilibre dans le mélange* ; s'il n'en était pas ainsi, il se produirait une réaction consistant en une variation de l'état d'équilibre des quatre électrolytes, ce qui s'accuserait par une variation de volume. La valeur de 1 — x ainsi trouvée expérimentalement doit donc concorder avec celle qu'on déduit par les formules précédentes.

C'est ce qui a lieu effectivement, comme ARRHENIUS (2) l'a montré ; dans la seconde colonne du tableau précédent sont inscrites les valeurs de 1 — x, calculées d'après les rapports des degrés de dissociation des deux acides pour la dilution employée (les solutions étudiées étaient formées par le mélange de volumes égaux des trois solutions normales de la base et des deux acides) au moyen de la formule

$$1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2} .$$

(1) OSTWALD, Journ. pr. Chem. [2], 18, 1328 (878).

(2) Zeitschr. physik. Chem. 5, 1 (1890).

On constate une très bonne concordance entre les valeurs fournies par la variation de volume lors de la neutralisation et les valeurs calculées d'après la conductivité des acides purs ; il y a exception pour les deux premiers nombres relatifs à la concurrence d'acides très forts, pour lesquels, par conséquent, les conditions de la formule théorique ne sont pas remplies ; il y a également exception pour une autre valeur, mais celle-ci semble avoir été altérée par une erreur d'expérience. Comme  $1 - x$  est toujours plus grand que 0,5, c'est dans tous les cas examinés le premier acide qui est le plus fort (1).

Dans la concurrence de deux acides faibles et pour des dilutions où les sels des deux acides peuvent être considérés comme totalement dissociés, la réaction se fait selon le schéma



ou simplement



Alors la loi de l'action des masses exige

$$\frac{\text{Acide I} \times \text{Ion de l'ac. II}}{\text{Acide II} \times \text{Ion de l'ac. I}} = \text{const.}$$

LELLMANN et SCHLIEMANN (2) ont vérifié cette équation ; leur méthode était en principe celle de JELLET (p. 28), seulement ils employaient, pour l'analyse de l'équilibre, l'absorption au lieu de la rotation de la lumière.

Les relations dans le partage d'un acide entre deux bases doivent naturellement être analogues ; lorsqu'on emploie des acides polybasiques, comme, par exemple, l'acide sulfurique, l'étude théorique de l'état d'équilibre est rendue plus difficile par la formation de sels acides (3).

**Force des acides et des bases.** — Que les divers acides et les diverses bases participent avec des « intensités » ou des « forces » très différentes à celles des réactions qui dépendent de leur nature acide ou basique, c'est ce que l'expérience a fait connaître depuis longtemps. Mais malgré toutes les tentatives qui ont été faites

(1) THIEL, Zeitschr. physik. Chem. **61**, 414 (1907), a donné le développement théorique sans les hypothèses de simplification que nous avons faites, ainsi qu'une vérification expérimentale exacte des formules obtenues.

(2) Lieb. Ann. **270**, 208 (1892) ; voir aussi ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **10**, 671 (1892).

(3) Voir A.-A. NOYES, Über die Wasserstoffionenspaltung bei sauren Salzen. Zeitschr. physik. Chem. **11**, 495 (1893).

dans ce but, on n'a jamais réussi à exprimer cette force numériquement, c'est-à-dire à trouver pour chaque acide et chaque base un coefficient numérique qui donne la mesure de leur participation aux réactions spécifiques des bases et des acides. OSTWALD (1878-1887), qui, le premier après THOMSEN (1868), a attaqué le problème avec une ampleur méthodique, a réussi cependant à montrer d'une façon indubitable que la propriété des acides et des bases d'exercer leurs actions suivant la mesure de coefficients définis ne se manifeste pas seulement dans la formation des sels, mais dans un grand nombre de réactions très diverses. Lorsque, d'après les mesures thermochimiques de THOMSEN et ses propres déterminations volumétriques, OSTWALD eut pu ranger les acides en série au point de vue de la force avec laquelle ils se concurrençaient vis-à-vis d'une même base, il compara cette série avec celle où se rangent les acides d'après leur faculté de dissoudre l'oxalate de calcium, ou bien la vitesse avec laquelle ils transforment l'acétamide en acétate d'ammonium, décomposent catalytiquement l'acétate de méthyle en alcool et acide acétique, intervertissent le sucre de canne, ou accélèrent la réaction de l'acide iodhydrique sur l'acide bromique ; dans toutes ces actions si différentes, il arriva toujours à *la même gradation pour la force des acides*, quel que fût le phénomène chimique employé. Mais il est à remarquer que toutes les actions chimiques que nous venons d'énumérer se font en solution aqueuse étendue, et que, par conséquent, l'échelle précédente ne se rapporte qu'à la capacité de réaction dans ces conditions. La série des acides s'est montrée assez indépendante de la température.

Mais tandis que les recherches d'OSTWALD fournissaient d'une façon certaine la gradation de la force des acides, la détermination des rapports quantitatifs offrait de grandes difficultés, et les coefficients numériques calculés d'après des réactions particulières présentaient souvent de grandes variations, bien qu'ils eussent parfois une concordance surprenante. En particulier les coefficients variaient très fortement avec la concentration, et dans les cas où la concentration de l'acide variait sensiblement dans le cours de la réaction, le calcul devenait naturellement incertain. Des relations analogues ont été trouvées dans l'étude des bases, qui, toutefois, n'a été faite que dans une moindre étendue.

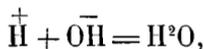
Ces relations, en apparence si compliquées, ont été éclaircies tout d'un coup par l'application de la loi de l'action chimique des masses, dans le sens où on doit l'employer pour la façon exceptionnelle dont se comportent les substances en solution aqueuse,

reconnue pour la première fois par VAN'T HOFF (1885) et rapportée par ARRHENIUS (1887) à la dissociation électrolytique. Les formules à employer ici pour le calcul des relations d'équilibre découlent naturellement de la loi de l'action des masses; les particularités que présente et que, selon les conceptions d'ARRHÉNIUS, doit présenter l'action des acides et des bases, particularités qui ont leur expression dans l'ancienne distinction des solutions neutres, d'une part, et des solutions acides et basiques, d'autre part, et la considération d'un contraste polaire entre ces dernières, ces particularités, dis-je, doivent être examinées à la lumière de la théorie de la dissociation électrolytique de la manière suivante.

Les réactions caractéristiques des acides en solution, communes à tous les acides mais appartenant à eux seuls, tiennent à ce que cette classe de corps fournit par sa dissociation une même espèce de molécules, les ions hydrogène ( $\overset{+}{\text{H}}$ ) chargés positivement; *les propriétés chimiques spéciales aux acides sont donc dues aux ions hydrogène*, de la même façon, par exemple, que les actions chimiques communes à tous les chlorures sont dues à l'ion chlore.

De même les réactions caractéristiques des bases en solution tiennent à ce que ces corps, par leur dissociation, donnent naissance à des ions hydroxyle ( $\overline{\text{OH}}$ ) chargés négativement; *les actions spécifiques des bases sont donc celles des ions hydroxyle*.

Une solution a une réaction acide ou basique selon qu'elle contient les ions hydrogène ou les ions hydroxyle en excès. Si nous mélangeons une solution acide et une solution alcaline, il y aura *neutralisation réciproque* suivant l'équation



parce que les ions positifs H et les ions négatifs OH ne peuvent exister en présence l'un de l'autre, et que, ainsi qu'il résulte de l'extraordinairement faible conductivité de l'eau, ils se combinent pour donner des molécules électriquement neutres (p. 89). Par là s'explique simplement le contraste polaire entre les solutions acides et basiques; il repose essentiellement sur ce que l'ion particulier aux acides et l'ion particulier aux bases sont les deux constituants du dissolvant dans lequel nous étudions la faculté de réaction.

Maintenant l'idée de « force » d'un acide ou d'une base se comprend facilement. Si nous comparons des solutions équivalentes des divers acides, chacune exercera les actions spécifiques des acides avec d'autant plus d'énergie qu'elle contient plus d'ions

hydrogène libres ; c'est une conséquence immédiate de la loi de l'action des masses. *Le degré de la dissociation électrolytique définit donc la force des acides.* Les mêmes considérations nous montrent aussi que *la force des bases dépend du degré de leur dissociation électrolytique.*

Le degré de la dissociation électrolytique varie avec la concentration de la façon régulière expliquée (p. 79). Pour les très grandes dilutions, les solutions équivalentes des acides les plus divers contiennent le même nombre d'ions H, ou, en d'autres termes, ont même force ; et ceci est également vrai pour les ions OH des bases. Par concentration croissante la dissociation diminue, mais avec une vitesse différente pour les diverses substances ; la force relative des acides et des bases doit donc varier avec la concentration, comme cela a été trouvé empiriquement par OSTWALD. Maintenant, puisque la constante de dissociation est la mesure de la variabilité du degré de dissociation avec la concentration, *nous pouvons considérer cette grandeur comme la mesure de la force des acides et des bases.* Ainsi dans ce cas spécial nous sommes ramenés au résultat que nous avons obtenu précédemment en général, que *les coefficients de dissociation donnent la mesure de la capacité de réaction de toutes les substances, particulièrement des acides et des bases.*

La série des acides établie par OSTWALD sur la base de l'étude des réactions les plus variées doit donc correspondre à la série de leurs constantes de dissociation, et comme l'abaissement du point de congélation augmente avec le degré de dissociation électrolytique, elle doit correspondre aussi à la série des dépressions du point de congélation des solutions équivalentes. L'expérience confirme parfaitement cette conclusion.

Le degré de dissociation  $\alpha$  d'un acide à une concentration déterminée, pour laquelle la conductivité est  $\Lambda$ , est donné par (T. I, p. 413).

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} .$$

$\Lambda_{\infty}$ , la conductivité pour une très grande dilution, est, d'après la loi de KOHLRAUSCH (T. I, p. 417),

$$\Lambda_{\infty} = u + v$$

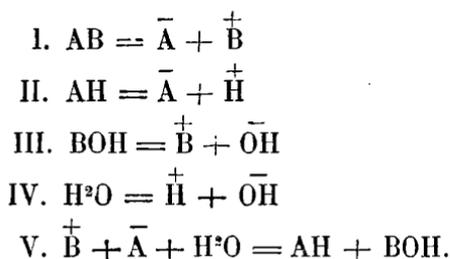
Maintenant comme  $u$ , la mobilité moléculaire de l'hydrogène, est le plus souvent plus de dix fois plus grande que  $v$ , mobilité du radical négatif de l'acide,  $\Lambda_{\infty}$  a pour les divers acides la même valeur approchée (à au moins 10 0/0), et ainsi *la conductivité des acides en concentrations équivalentes correspond, au moins à peu*

près, au degré de leur dissociation électrolytique ou de leur force. En somme la série des conductivités est identique à la série suivant laquelle les acides exercent leurs réactions spécifiques. Ce remarquable parallélisme, reconnu par ARRHENIUS et OSTWALD (1885), fut un facteur important pour la découverte de la dissociation électrolytique.

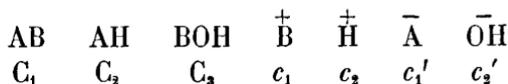
Comment au moyen des coefficients de dissociation des acides et des bases on peut, dans un cas donné, calculer numériquement la part que prennent ces substances aux diverses réactions, nous le verrons lorsque nous étudierons ces réactions en particulier.

**Dissociation hydrolytique.** — Un cas très important dans lequel l'eau comme dissolvant prend part à la réaction, c'est ce que l'on nomme la « dissociation hydrolytique » ou plus brièvement l'« hydrolyse », c'est-à-dire la décomposition d'un sel en base et en acide avec absorption des constituants de l'eau.

La théorie de l'hydrolyse se déduit très simplement de ce qui précède : soient des quantités quelconques d'un acide AH et d'une base BOH dissoutes dans une grande quantité d'eau; alors les cinq réactions suivantes pourront, par un changement des proportions, se produire dans un sens ou dans l'autre :



I — IV sont des cas de dissociation électrolytique, V est l'équation de la dissociation hydrolytique.  $K_1$  à  $K_5$  désignant les coefficients de réaction, et les concentrations des espèces de molécules réagissantes, qui sont en partie des molécules neutres et en partie des ions, étant



la quantité totale du radical A

$$C_1 + C_2 + c_1' = m$$

et celle du radical B

$$C_1 + C_3 + c_1 = n$$

sont données par les conditions de l'expérience ; de plus, on doit avoir

$$c_1 + c_2 = c'_1 + c'_2,$$

c'est-à-dire que la solution contient les ions positifs et les ions négatifs en quantités égales. La masse active du dissolvant, c'est-à-dire des molécules H<sup>2</sup>O (que l'eau à l'état liquide ait cette grandeur moléculaire ou une autre, il n'importe pas) est à peu près constante (p. 34). L'application de la loi de l'action des masses à I — V donne :

$$\begin{aligned} \text{I. } K_1 C_1 &= c_1 c'_1 \\ \text{II. } K_2 C_2 &= c'_1 c_2 \\ \text{III. } K_3 C_3 &= c_1 c'_2 \\ \text{IV. } K_4 &= c_0^2 = c_2 c'_2 \\ \text{V. } K_5 c_1 c'_1 &= C_2 C_3. \end{aligned}$$

$K_1$  est la constante de dissociation du sel, qui d'après (p. 80) a la même valeur pour tous les sels formés par la combinaison des deux ions univalents (voir plus loin) ;  $K_2$  et  $K_3$  sont les constantes de dissociation pour la base et l'acide :  $K_2$  est connu d'après p. 91.

Multiplions II et III, il vient

$$C_2 C_3 = \frac{c'_1 c_2 \cdot c_1 c'_2}{K_2 \cdot K_3},$$

et en tenant compte de IV

$$C_2 C_3 = c'_1 c_1 \frac{K_4}{K_2 K_3}$$

Comparons cette formule avec V, nous avons

$$K_5 = \frac{K_4}{K_2 K_3}.$$

La constante d'équilibre de la dissociation hydrolytique peut donc être calculée au moyen des constantes de dissociation des molécules réagissantes, c'est-à-dire qu'on peut prévoir le degré de l'hydrolyse si l'on connaît les forces de l'acide et de la base du sel.

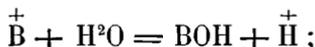
Toutefois dans l'application pratique de l'équation précédente il faut tenir compte de ce que pour les électrolytes presque totalement dissociés, c'est-à-dire pour tous les sels neutres, pour tous les acides forts et les bases fortes, les valeurs de  $K$  ne sont pas constantes (p. 80). Ici dans l'emploi des formules précédentes on procédera le plus simplement de la façon suivante : on traitera ces substances d'abord comme si elles étaient complètement dissociées, et ensuite on calculera la petite correction qu'il faut apporter parce que la dissociation n'est pas absolument totale.

Nous devons attendre la plus forte hydrolyse lorsque la base et l'acide sont tous deux faibles. Il peut alors arriver que les sels soient complètement décomposés, notamment lorsque l'acide ou la base est insoluble et qu'ainsi la quantité décomposée est rendue en majeure partie inactive. Ainsi le borate d'argent blanc se décompose par la chaleur avec dépôt d'oxyde d'argent; de même l'acétate ferrique en solution diluée se décompose par l'ébullition d'une façon pratiquement totale en hydrate ferrique et acide libre. Un exemple où les sels se décomposent complètement à froid à toute dilution possible nous est fourni dans l'action des sels des métaux trivalents sur les carbonates; l'hydrate est immédiatement précipité, parce que l'hydrolyse des carbonates de ces métaux est à peu près complète.

Sur l'invitation d'OTSWALD, WALKER (1) a étudié quantitativement l'hydrolyse des chlorures de quelques bases très faibles (par exemple, l'aniline) en déterminant la quantité des ions hydrogène par la vitesse d'inversion de l'acétate de méthyle (voir le chap. suivant). Dans ce cas, l'hydrolyse se fait principalement selon l'équation



ou simplement



mais à cause de la forte dissociation de l'acide chlorhydrique la concentration des ions hydrogène est presque égale à celle de l'acide libre, et aussi, en raison de la forte dissociation du sel, la concentration des ions-B est égale à la concentration du sel; de plus, vu la très faible dissociation de la base, nous pouvons faire la concentration de BOH égale à celle de la base, et nous obtiendrons les équations

$$\frac{[BOH] [\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{B}]} = \frac{\text{Base} \times \text{Acide}}{\text{Sel}} = \text{const.},$$

que WALKER a trouvées effectivement vérifiées.

Dans les cas étudiés par WALKER, l'hydrolyse, malgré la force de l'acide, était notable, parce que la base était excessivement faible; inversement SHIELDS (2) a déterminé l'hydrolyse d'un certain nombre de sels de base forte mais d'acide très faible. Il

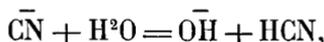
(1) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 349 (1889).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **12**, 467 (1893).

mesurait la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle qu'on ajoutait au sel étudié, vitesse qui est directement proportionnelle à la quantité des ions hydroxyle libres (voir le chap. suivant), laquelle, en raison de la force de la base employée, coïncidait presque avec la concentration totale de la base libre. Le degré de la dissociation hydrolytique pour les sels suivants, en solution 1/10 normale, à 25° a été trouvé :

Cyanure de potassium . . . . .	1,12°/o
Carbonate de sodium . . . . .	3,17°/o
Phénolate de potassium. . . . .	3,03°/o
Borax . . . . .	0,5°/o
Acétate de sodium . . . . .	0,008°/o

Dans les cas précédents la base étant très forte et l'acide très faible, la réaction se fait essentiellement suivant le schéma



et si l'on emploie un sel pur, c'est-à-dire si l'on évite un excès d'acide ou de base, les quantités d'acide libre sont égales et la loi de l'action des masses donne :

$$\frac{\text{Acide} \times \text{Base}}{\text{Sel}} = \text{const.}, \text{ ou la Base est proportionnelle à } \sqrt{\text{Sel}},$$

c'est-à-dire *le degré de l'hydrolyse est proportionnel à la racine carrée de la concentration du sel non décomposé*; cette dernière grandeur, pour une hydrolyse faible, n'est que peu différente de la concentration totale du sel.

De ce fait que la solution 0,1 normale d'acétate de sodium est hydrolysée à 0,008 0/0, nous pouvons calculer la dissociation de l'eau. Comme l'acide acétique en présence de ces sels est très peu dissocié, et que la base libre (NaOH) l'est à peu près complètement, les concentrations de l'acide acétique et des ions hydroxyle sont

$$[\text{CH}^3\text{COOH}] = [\text{OH}] = 0,000008 \frac{\text{Mol}}{\text{Litre}}.$$

La quantité des ions  $[\text{H}^+]$  libres se déduit de l'équation

$$\text{K} [\text{CH}^3\text{COOH}] = [\text{CH}^3\text{COO}][\text{H}^+],$$

où K, la constante de dissociation de l'acide acétique, est 0,0000178 (p. 80), et la concentration des ions négatifs de l'acide acétique est très voisine de celle de l'acétate (0,1). Nous trouvons ainsi

$$[\text{H}^+] = \frac{0,0000178 \cdot 0,000008}{0,1} = 1,42 \times 10^{-9},$$

et

$$c_0 = \sqrt{[\text{H}^+][\bar{\text{O}}\bar{\text{H}}]} = \sqrt{1,42 \cdot 0,8 \cdot 10^{-14}} = 1,1 \cdot 10^{-7},$$

c'est-à-dire que l'eau pure à 25°, aussi bien par rapport aux ions hydrogène qu'aux ions hydroxyle, est 0,11 millionnièmes normale. — Au moyen des valeurs de K données (p. 85), WALKER calcule de la même façon (*l. c.* p. 85) l'hydrolyse pour le cyanure de potassium, le phénolate de potassium et le borax, et trouve 0,96, 3,0 et 0,3, en concordance satisfaisante avec les nombres de SHIELDS. — Voir le travail de KANOLT mentionné (p. 94),

**Théorie des indicateurs (1).** — Beaucoup de ces réactions dites « réactions colorées » s'expliquent par une variation de la dissociation électrolytique causée soit par la dilution, soit par addition d'une substance étrangère. Nous avons déjà vu (T. I, p. 445) que chaque ion possède pour la lumière un pouvoir absorbant défini, et que celui-ci varie lorsque l'ion s'unit à un autre. Ainsi le chlorure cuivrique a une couleur verte qui est due à la présence de molécules non dissociées, et c'est seulement pour une grande dilution qu'apparaît la couleur bleue de l'ion cuivre que présente chaque sel cuivrique dissous dans beaucoup d'eau. Si à une solution étendue de chlorure cuivrique on ajoute de l'acide chlorhydrique, la dissociation recule et la solution redevient nettement verte.

La détermination quantitative des changements de teinte progressifs constitue une élégante méthode pour l'étude de l'équilibre chimique, dont l'introduction dans la science est due à GLADSTONE (1855). Plus tard elle a été utilisée par SALET (T. I, p. 400), MAGNANINI (2), LELLMANN (p. 98) et autres.

C'est sur des phénomènes de ce genre qu'est basée la théorie des « indicateurs » si souvent employés dans l'analyse quantitative, c'est-à-dire de ces substances qui ont une couleur différente en solution acide ou basique. *Peut servir pour cela tout acide ou base faible dont le radical à l'état d'ion a une couleur différente de celle qu'il a dans une molécule électriquement neutre*; l'acide ou la base doit être faible, afin qu'un très léger excès d'ions hydrogène ou hydroxyle produise un grand changement de coloration. Ainsi le paranitrophénol est un indicateur acide; la molécule non dissociée de cet acide est incolore, son ion négatif est jaune intense. Si un acide est ajouté à la solution, la très faible dissociation de l'indicateur recule et la solution devient incolore. Si, au contraire, on ajoute une base, il se forme un sel fortement dissocié du paranitrophénol et la solution devient jaune intense. De même, d'après sa nature chimique, la phtaléine du phénol est un indicateur acide qui, non dissocié, donc en présence d'une

(1) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem., 2 Aufl. 1891, p. 799; Grundlagen der analyt. Chem. Kap. 6, IV Aufl., Leipzig, 1904.

(2) Zeitschr. physik. Chem. 8, 1 (1891).

trace d'ions hydrogène, est incolore. Mais dès que la solution devient alcaline, il se forme le sel plus fortement dissocié de la phtaléine, et la couleur rouge intense de l'ion apparaît. Le méthylorange est un exemple d'un indicateur basique; en solution acide il est rouge intense, tandis qu'il est jaunâtre en solution alcaline (1).

Les considérations qui précèdent nous font aussi connaître quand un indicateur est utilisable, c'est-à-dire quand il produit un changement de teinte net, ou quand il ne l'est pas. Est-il, par exemple, un acide fort ou même moyen, la dissociation ne sera reculée que par un grand excès d'ions hydrogène. D'un autre côté, il ne faut pas non plus qu'il soit un acide trop faible, sans quoi, même en présence d'un excès de base, le sel formé par la base et l'indicateur serait fortement hydrolysé, et le changement de couleur serait lavé. Cette dernière circonstance aura d'autant plus d'effet que la base ajoutée sera plus faible. La phtaléine du phénol, par exemple, est un acide si faible que son sel ammoniacal est très fortement hydrolysé; si donc on veut titrer l'ammoniaque avec la phtaléine du phénol comme indicateur, la couleur rouge des ions pâlit avant que l'acide ajouté ait neutralisé toute l'ammoniaque. Le paranitrophénol est un acide beaucoup plus fort; son sel d'ammoniaque est peu hydrolysé, et ici le changement de teinte reste net. On peut donc titrer des bases faibles avec le paranitrophénol, mais non avec la phtaléine du phénol, comme indicateur. Dans le titrage des bases fortes la phtaléine du phénol donne des résultats un peu plus précis que le paranitrophénol, parce que la teinte jaune des ions négatifs du paranitrophénol plus fortement dissocié apparaît déjà avant que l'alcali ajouté ait produit une neutralisation complète, tandis qu'avec la phtaléine du phénol, beaucoup plus faiblement dissociée, la couleur rouge de ses ions négatifs n'apparaît que lorsqu'il y a un excès extrêmement minime de la base forte. — Les mêmes réflexions sont naturellement applicables aux indicateurs basiques, comme le méthylorange, de sorte que nous pouvons pour l'emploi des indicateurs formuler cette règle : *A cause de l'hydrolyse il convient d'éviter la rencontre d'une base faible avec un acide faible*; les indicateurs qui sont des acides faibles ne s'emploieront pas pour les bases faibles et les indicateurs qui sont des bases faibles ne s'emploieront pas pour les acides faibles. Comme liqueurs titrées on se servira toujours d'acides forts ou de bases fortes (acide chlorhydrique, hydrate de baryum). — Si l'indicateur est un acide ou une base pas trop faible, le changement de teinte est encore utilisable pour le titrage des acides faibles ou des bases faibles, mais avec un peu moins de sensibilité.

Chez les acides polybasiques, dont les valences peuvent avoir des forces différentes, il peut arriver qu'un indicateur, suivant sa nature, ne puisse convenir que pour quelques-uns des degrés de la dissociation. Ainsi on ne peut titrer l'acide carbonique avec le méthylorange; avec la phtaléine du phénol il n'agit que comme monobasique; l'acide phosphorique se comporte avec le méthylorange comme un acide monobasique, et avec la phtaléine comme un acide

(1) Voir à ce sujet F.-W. KUSTER, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 136 (1897), qui a démontré que la fonction acide du méthylorange est sans importance pour le changement de teinte.

bibasique. — Pour d'autres particularités, voir l'étude de JULIUS WAGNER sur les indicateurs (*Zeitschr. anorg. Chem.* **27**, 138 (1901)).

Des recherches récentes (voir J. STIEGLITZ, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **25**, 1112, 1903, et aussi HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 3017, 1907; **41**, 1187, 1908) ont montré que le recul de la dissociation de l'indicateur entraîne une isomérisation, et que c'est celle-ci qui produit le changement de teinte; voir le Chap. suivant, paragr. « Tautomérie ». Ceci ne change rien aux raisonnements qui précèdent; une seule condition s'ajoute, c'est que pour qu'un indicateur soit utilisable, il faut que la transformation qui donne le changement de teinte se fasse assez rapidement, condition qui n'est pas toujours remplie.

Mais l'observation qu'il y a des indicateurs chez lesquels le changement de teinte se fait avec une vitesse mesurable prouve bien qu'il ne s'agit pas seulement d'un simple recul de la dissociation électrolytique.

**Sensibilité des indicateurs.** — D'après ce que nous venons de voir, on comprend qu'en plus de la nature du changement de coloration, la concentration des ions hydrogène pour laquelle se fait le changement soit un facteur important de la sensibilité. Pour tout indicateur, acide ou basique, il faut qu'il y ait un excès d'ions hydrogène ou hydroxyle; si l'indicateur est, par exemple, un acide de force moyenne, il aura besoin d'un certain excès d'ions hydrogène pour que sa dissociation recule suffisamment; s'il est, au contraire, un acide extrêmement faible, il faudra un excès d'ions hydroxyle pour reculer l'hydrolyse de telle sorte que l'anion de l'acide (c'est-à-dire le sel de l'indicateur) se forme en quantité sensible. En principe il est avantageux que le changement de teinte se fasse aussi près que possible du véritable point de neutralité, c'est-à-dire pour l'égalité de concentration des ions hydrogène et hydroxyle.

Pour la recherche quantitative de ces relations, deux méthodes ont été employées à mon instigation; SALESSKY (1) déterminait au moyen d'une électrode d'hydrogène (voir livre IV, chap. 8), la concentration des ions hydrogène lors du changement de teinte; FELS (2), par addition d'acide acétique à l'acétate de sodium ou d'ammoniaque au chlorure d'ammonium, formait des solutions dont la teneur en ions hydrogène était très faible et connue (pour l'exécution du calcul, voir l'exemple p. 105). Les deux méthodes ont donné des résultats assez concordants. Le tableau suivant contient les principaux de ces résultats :

(1) *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1904, p. 205.

(2) *Ibid.*, p. 208.

Indicateur	Couleur		Concentration en ions — H lorsque la solution a la teinte indiquée
	en sol.alcal.	en sol.acide	
Tropéoline ooo	rouge	orangé	$10^{-11,2}$ rouge orangé mixte
Phtaléine du phénol	rouge	incolore	$10^{-7,8}$ rouge $10^{-7,6}$ incolore
Tournesol	bleu	rouge	$10^{-6,97}$ bleu rouge mixte
p. Nitrophénol	jaune	incolore	$10^{-6,7}$ jaune $10^{-6,1}$ incolore
Méthylorange	jaune	rouge	$10^{-5,2}$ jaune $10^{-4,1}$ orange
Rouge Congo	rouge	bleu	$10^{-3,3}$ rouge $10^{-4,4}$ rouge faible
Violet méthyle	violet	bleu	$10^{-3,8}$ bleu faible $10^{-2,4}$ violet $10^{-2,05}$ bleu

RUPP et LOOSE (1) ont découvert récemment un indicateur alcalin qui paraît très sensible (rouge de méthyle, ac. p. diméthyl-amino-azobenzène-o-carbonique).

Le véritable point de neutralité se trouve (p. 92) à  $10^{-6,9}$ ; avec le tournesol et aussi avec la phtaléine du phénol, le changement de teinte en est très près. La concentration des ions hydroxyle est naturellement

$$[\text{OH}] = \frac{10^{-13,8}}{[\text{H}]}$$

**Formation d'hydrates.** — Ce fait que l'eau possède la propriété particulière de dissocier électrolytiquement les substances dissoutes, nous incline à penser que dans la division en ions il se fait avec l'eau des combinaisons chimiques qui jouent un certain rôle. Nous avons déjà fait remarquer (T. I, p. 308) que les déterminations de poids moléculaires dans les solutions étendues ne peuvent nous donner aucune indication à ce sujet, et de même les applications que nous avons faites dans les paragraphes précédents de la loi de l'action des masses sont indépendantes d'une hydratation éventuelle des ions (voir aussi p. 34). Nous sommes donc en présence d'une question qui n'est pas résolue, et bien que nous possédions déjà des méthodes à l'abri de toute objection, semble-t-il, pour entreprendre le problème, nous sommes encore loin de la « théorie des hydrates » dont certains auteurs ont parlé.

**Influence réciproque de la solubilité des sels.** — Jusqu'ici nous nous sommes occupés de l'équilibre dans les solutions salines,

(1) Ber. deutsch chem. Ges. 41, 3905 (1908).

dans des systèmes par conséquent *homogènes* ; nous allons maintenant traiter le cas où des *sels solides* prennent aussi part à l'équilibre. La règle selon laquelle une substance solide se dissociant possède à une température donnée une solubilité définie, comme toute substance solide en général (p. 53), s'applique naturellement au cas où la dissociation est électrolytique, et les propositions que nous avons déduites précédemment s'étendent sans modification au cas actuel. Cette remarque nous met en état de traiter aussi, et complètement, le cas où les sels solides participent à l'équilibre ; les exemples suivants le feront voir clairement.

Considérons d'abord, pour plus de simplicité, un *électrolyte binaire* et cherchons comment varie sa solubilité en présence d'un second électrolyte binaire ayant un ion commun. On voit immédiatement la marche qualitative du phénomène. La solution saturée du premier électrolyte n'est naturellement jamais totalement dissociée, mais elle contient encore des molécules électriquement neutres. Nous pouvons appliquer à leur concentration la règle (p. 55), selon laquelle elle demeure invariable en présence d'autres substances dans la dissolution ; à la solution aqueuse saturée du premier électrolyte ajoutons-en un second ayant un ion commun, la dissociation du premier va reculer, comme nous l'avons trouvé (p. 86), et la quantité de ses molécules électriquement neutres augmentera ; cette quantité plus grande ne pourra plus être tenue en équilibre par la tension de dissolution, et une partie définie du sel dissous va se déposer, jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit rétabli. *La solubilité d'un sel diminue donc par la présence d'un second sel ayant un ion commun.*

Cette proposition est vérifiée qualitativement avec la plus grande facilité par l'expérience ; si à une solution saturée de chlorate de potassium on ajoute, soit un autre sel de potassium, soit un autre chlorate, comme le chlorate de sodium, le plus facilement sous forme de quelques gouttes d'une solution concentrée de ces substances, on observe au bout de quelques instants une abondante séparation de chlorate de potassium. Une solution saturée de chlorure de plomb donne immédiatement par quelques gouttes d'un chlorure un précipité blanc, etc.

L'influence réciproque de la solubilité est facile à traiter théoriquement au point de vue quantitatif. Soit  $m_0$  la solubilité de l'électrolyte solide dans l'eau pure et  $\alpha_0$  le degré de dissociation correspondant à cette concentration (exprimée toujours en mol. gr. par litre).  $m_0(1 - \alpha_0)$  est la masse non dissociée et  $m_0 \alpha_0$  est la masse dissociée de l'électrolyte. Désignons par  $m$  la solubilité en présence

du second électrolyte, dont les ions ont une concentration  $x$ ,  $\alpha$  étant le degré de dissociation correspondant ; alors la règle de la solubilité constante de la portion non dissociée donne,

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$

et l'application de l'isotherme de dissociation aux deux cas

$$\begin{aligned} Km_0 (1 - \alpha_0) &= (m_0 \alpha_0)^2 \\ Km (1 - \alpha) &= m\alpha (m\alpha + x) ; \end{aligned}$$

on aura donc la relation

$$(m_0 \alpha_0)^2 = m\alpha (m\alpha + x),$$

d'où l'on obtient

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}};$$

cette équation permet de calculer la solubilité après l'addition d'après la solubilité dans l'eau pure et la quantité du sel ajouté.

La loi de solubilité précédente, que j'ai déduite en 1889 et vérifiée expérimentalement (p. 55), a été soumise plus tard par A.-A. NOYES (1) à un examen minutieux, et ses conséquences ont été parfaitement confirmées. Ainsi NOYES a étudié entre autres la variation de la solubilité du bromate d'argent par la présence du nitrate d'argent.

*Solubilité AgBrO<sup>3</sup> en mols par litre.*

Quantité ajoutée	Solubilités		
	I	II	calc.
0	0,00810	0,00810	0,00810
0,00850	0,00510	0,00519	0 00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

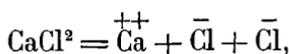
Les nombres inscrits sous I sont les solubilités avec addition de AgNO<sup>3</sup>; ceux inscrits sous II sont les solubilités avec addition de KBrO<sup>3</sup>; on voit par ce tableau que des quantités équivalentes de AgNO<sup>3</sup> et de KBrO<sup>3</sup> abaissent également la solubilité du bromate d'argent, et en réalité de la quantité calculée d'après la loi de l'action des masses. On voit de plus qu'une quantité relative-

(1) Zeitschr. physik. Chem. 6, 241 (1890); 9, 603 (1892); 26, 152 (1898).

ment faible de l'autre sel suffit pour réduire au quart la solubilité du premier. NOYES a trouvé aussi que des quantités équivalentes de chlorures de bases univalentes diminuent également la solubilité du chlorure de thallium, preuve nouvelle que ces substances en solutions équivalentes sont également dissociées (p. 79). De même l'addition de chlorures de métaux divalents, magnésium, calcium, baryum, manganèse, zinc, cuivre, produisent le même abaissement, d'où il est à conclure que ces substances en solution équivalentes sont aussi à peu près également dissociées. NOYES a trouvé de cette façon les valeurs suivantes pour le degré de dissociation de ces derniers chlorures :

Concentration	Degré de dissociation
0,0344	82,2 o/o
0,0567	77,6 »
0,1045	69,4 »
0,2030	61,5 »

Ces valeurs sont calculées comme si les sels étaient décomposés selon le schéma



mais il est certain qu'il y a aussi une dissociation telle que



quoique dans une faible proportion (p. 81). Par comparaison avec les sels précédents,  $\text{CdCl}^2$  est beaucoup moins dissocié. Dans l'étude de l'influence exercée sur la solubilité, en faisant un choix convenable de la substance peu soluble, on a un moyen de déterminer pour chaque espèce d'ion la quantité qui est contenue dans une solution.

Comme exemple de l'influence réciproque des *électrolytes ternaires* sur la solubilité NOYES a étudié la diminution de la solubilité du chlorure de plomb par les chlorures de magnésium, calcium, zinc et manganèse. Comme il était à prévoir, ces corps exercent la même action ; la grandeur de l'influence se calcule d'après cette règle que le produit des ions Pb par le carré des ions Cl doit être constant. Désignons comme précédemment par  $m_0$  la solubilité de  $\text{PbCl}^2$  dans l'eau pure, par  $m$  la solubilité après l'addition de  $x$  ions Cl, par  $\alpha_0$  la dissociation initiale et par  $\alpha$  la

dissociation après le mélange, la loi de l'action des masses exige

$$m_0(1 - \alpha_0) = m(1 - \alpha),$$

$$(m_0 \alpha)^3 = m \alpha (m \alpha + x)^3.$$

Comme le chlorure de plomb est aussi fortement dissocié que les chlorures ajoutés,  $x$  est égal à la quantité ajoutée de chlorure multipliée par  $\alpha$ . NOYES a trouvé ainsi

Quantité ajoutée	$\alpha$	$m$	
		trouvé	calculé
0,05	0,697	0,0502	0,0522
0,10	0,661	0,0351	0,0351
0,20	0,605	0,0218	0,0176

$$m_0 = 0,0777; \alpha_0 = 0,733.$$

Les valeurs de  $\alpha$  ont été empruntées au tableau précédent; l'accord entre le calcul et l'expérience est satisfaisant.

Pour précipiter aussi complètement que possible un sel peu soluble, il conviendra d'ajouter un excès de précipitant, pour diminuer ainsi la solubilité du précipité; toutefois pour les substances très peu solubles il suffit d'un très léger excès. Par exemple, la concentration d'une solution saturée de chlorure d'argent à la température ordinaire est environ 1/100000 de la concentration normale; ajoutons des ions Cl en excès pour précipiter Ag, seulement jusqu'à 1/1000 de la normale, alors la concentration ions A tombe à 1/10000000 de la normale, comme on le voit facilement par les formules établies ci-dessus (1). — Le sulfate de plomb se dissout d'une façon sensible; de là cette prescription de la chimie analytique de ne pas le laver avec de l'eau pure, mais bien avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, ce qui réduit la solubilité à une valeur négligeable.

Comme NOYES l'a en outre démontré expérimentalement et théoriquement, la solubilité d'un sel doit augmenter par addition d'un autre sel qui n'a pas d'ion commun avec le premier. Pour rester dans le cas déjà examiné, ajoutons au bromate d'argent un peu de nitrate de potassium, il va se former dans la solution un cer-

(1) Voir l'intéressante étude de C. HOITSEMA, Zeitschr. physik. Chem. 20 272 (1896).

tain nombre de molécules de nitrate d'argent et de bromate de potassium ; la conséquence sera une diminution des molécules de bromate d'argent qui seront remplacées par d'autres empruntées au sel solide. Dans ce cas, comme dans les cas analogues, l'accroissement de la solubilité est d'ailleurs faible, mais il peut devenir très grand si, par exemple, on ajoute de l'acide nitrique à une solution saturée d'acétate d'argent, parce qu'ici, en raison de la petitesse de la constante de dissociation de l'acide acétique, il se forme par suite de l'addition une quantité assez grande de molécules d'acide acétique non dissociées, et, pour que le produit des ions Ag par les ions  $\text{CH}_3\text{COO}$  conserve sa valeur première, il faut qu'une quantité notable d'acétate d'argent passe en solution (1). De même s'explique le fait bien connu que l'oxalate de calcium se dissout dans les acides forts ; le produit des concentrations des ions Ca et des ions  $(\text{COO})^2$  (ce qu'on nomme plus brièvement le *produit des ions*) est fortement diminué par la présence d'un acide fort, dont les ions hydrogène s'unissent aux ions oxaliques et abaissent ainsi leur concentration ; pour que l'équilibre se rétablisse, une quantité considérable d'oxalate de calcium doit se dissoudre. Pour citer encore un autre exemple analogue, le sulfure de zinc se dissout abondamment dans les acides forts, dont les ions H s'unissent en grand nombre aux ions S à double charge négative du sulfure de zinc ; les acides faibles ne dissolvent pas  $\text{ZnS}$  parce que leur concentration en ions H est trop minime. Donc si l'on ajoute de l'acétate de sodium à une solution acide d'un sel de zinc, grâce à la formation d'acide acétique peu dissocié, la concentration des ions hydrogène se trouve assez diminuée pour qu'on obtienne une précipitation abondante du zinc par l'hydrogène sulfuré.

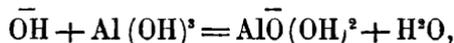
**Anomalies dues à la formation d'ions complexes.** — On connaît cependant des cas où la solubilité d'un sel est non pas diminuée, mais augmentée par l'addition d'un sel de même ion ; ainsi le nitrate de potassium et le nitrate de plomb augmentent mutuellement leur solubilité ; le chlorure mercurique est dissous en plus grande quantité dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure, etc. L'étude plus rigoureuse de ces cas a montré qu'il n'y a ici que des exceptions apparentes à la loi générale ; comme l'ont prouvé LE BLANC et NOYES (2), dans les cas cités et

(1) Un cas analogue a été très exactement étudié par NOYES et D. SCHWARTZ, *Zeitschr. physik. Chem.*, **27**, 279 (298).

(2) *Zeitschr. physik. Chem.*, **6**, 385 (1890).

dans beaucoup d'autres, il y a formation de nouvelles molécules complexes, c'est-à-dire que le produit des ions n'est pas augmenté par l'addition du sel ayant un même ion comme c'est le cas ordinaire, mais est diminué parce qu'il s'est formé une autre espèce d'ions (voir aussi p. 110).

De telles anomalies sont même de très grande utilité pour l'étude des sels complexes qui se trouvent en solution, question qui malgré son extraordinaire importance pour la chimie inorganique n'a pas encore été approfondie. — Comme exemple de la facilité d'obtenir par des expériences relativement simples des éclaircissements utiles, je citerai un travail de A. A. NOYES et W. R. WHITNEY (1). La lessive de potasse, comme celle de soude, non seulement n'abaisse pas la solubilité de l'hydrate d'aluminium, mais elles peuvent même retenir des quantités notables de cette substance peu soluble. Or il s'est trouvé que le point de congélation des solutions ne change pas par addition d'alumine ; il faut en conclure que lors de la dissolution il se fait la réaction



c'est-à-dire que par la dissolution de l'alumine le nombre des molécules en dissolution ne change pas. L'aluminate de potassium aurait ainsi en solution la formule  $\text{KAlO}(\text{OH})_2$  ou la formule  $\text{KAlO}_2$  (entre ces deux formules nous n'avons actuellement aucun moyen de faire un choix décisif, pas plus que d'établir si l'ammoniaque en solution aqueuse est  $\text{NH}^3$  ou  $\text{NH}^4\text{OH}$ . — Voir plus loin le paragraphe « Réactions normales et anormales »).

**Applicabilité de la loi de l'action des masses aux électrolytes fortement dissociés.** — Nous avons déjà fait observer que l'équation de l'isotherme de dissociation ne convient pas pour les électrolytes fortement dissociés, par exemple, pour les sels neutres. De même dans l'application de la théorie à l'influence sur la solubilité, on trouve certaines différences, toujours assez faibles en réalité, mais néanmoins très nettes, entre les valeurs observées et les valeurs calculées, et ces différences sont dans un sens tel que la solubilité est moins abaissée par l'addition d'un corps ayant un même ion, que ne l'exige la théorie (2). Cela pourrait aussi s'expliquer par l'existence, à côté des ions normaux, d'ions complexes en nombre moindre (T. I, p. 430 et T. II, p. 81).

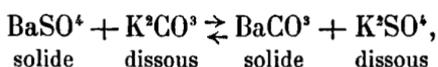
(1) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 694 (1894).

(2) Voir en particulier H. KARPLUS, Löslichkeitsbeeinflussung. Dissertation, Berlin, 1907.

D'ailleurs il ne s'agit jamais, ce qui a souvent été méconnu, que d'écart<sup>s</sup> relativement faibles de la loi de l'action des masses, écarts qui sont négligeables pour la plupart des applications pratiques, ainsi que le montrent les exemples présentés dans ce chapitre.

**Réaction entre un nombre quelconque de sels solides et leur solution.** — Ce cas général se résout aussi simplement grâce à cette règle, que *la masse active des corps solides est constante*.

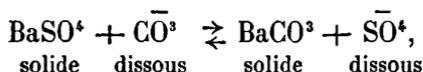
Un exemple de ce genre avait déjà été étudié par GULDBERG et WAAGE (1867), l'état d'équilibre entre les sulfate et carbonate de potassium en dissolution. Suivant l'ancienne conception on aurait eu la réaction



et par conséquent on aurait dû trouver que le rapport du carbonate au sulfate en dissolution est constant. GULDBERG et WAAGE, qui faisaient agir *a* équivalents de carbonate de potassium et *b* équivalents de sulfate de potassium sur un excès de sulfate de baryum solide et qui déterminaient ensuite la quantité *x* de carbonate de baryum formé au bout d'un temps assez long, trouvèrent, en effet, que le rapport précédent,  $\frac{a-x}{b+x}$ , est à peu près constant, comme le montre le tableau suivant :

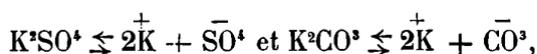
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	$\frac{a-x}{b+x}$
0	3,5	0,719	3,9
0	1	0,176	4,7
0,25	2	0,200	4,0
0,50	2	0,000	4,0

Mais la conception précédente conduit souvent à des résultats qui concordent mal avec l'expérience, parce qu'il faut précisément tenir compte de la dissociation électrolytique. D'après elle, la réaction est



et l'application de la loi de l'action des masses conduit à cette conclusion, que dans l'équilibre le rapport des ions  $\text{SO}^4$  et  $\text{CO}^3$  qui se trouvent en solution est constant. Dans le déplacement de

l'équilibre suivant l'équation précédente, il se fait en outre dans la solution les réactions secondaires



dont on peut rendre compte au moyen de l'équation de l'isotherme de dissociation. Mais si l'on remarque que ces deux électrolytes, semblablement constitués, ont, à concentration égale, la même dissociation et que, par conséquent, en solution commune se trouvent dans le même état de dissociation (p. 87), il en résulte que la quantité totale du sulfate qui est en dissolution doit être dans un rapport constant avec le carbonate. Ainsi c'est en quelque sorte d'une façon fortuite que l'ancienne conception conduit ici au résultat exact; dans d'autres cas elle tombe complètement en défaut (par exemple pour l'explication des observations rapportées p. 109-114), et les contradictions ne peuvent se résoudre qu'à l'aide de la théorie de la dissociation électrolytique.

Mais les nouvelles conceptions peuvent encore nous faire avancer d'un pas. Il résulte des lois de la solubilité, p. 110, qu'en présence du carbonate de baryum et du sulfate de baryum solides le produit des ions Ba par les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et celui des ions Ba par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  doit être constant, et d'après les mesures indiquées précédemment le rapport de ces produits est 4,0, en nombre rond. Comme de plus le carbonate et le sulfate de baryum ne sont certainement pas également dissociés, 4,0 est en même temps le rapport des quantités de carbonate et de sulfate non dissociés contenues dans les solutions saturées de ces substances. Enfin puisque les solutions saturées de ces deux sels sont, à cause de la faible solubilité, dissociées à un haut degré, 4,0 est encore, en vertu des règles p. 79, le rapport des carrés des concentrations totales des deux solutions saturées (1).

Si l'on verse une solution d'iodure de potassium sur du chlorure d'argent solide, l'iode qui est dans la solution devra être en grande partie remplacé par du chlore, tandis qu'une quantité équivalente de chlorure d'argent sera transformée en iodure d'argent, parce que celui-ci est *beaucoup plus difficilement soluble* que le chlorure; c'est ce que confirme l'expérience. Des solubilités du chlorure et de l'iodure d'argent, on peut déduire l'état d'équilibre vers lequel tend le système pour une concentration donnée de l'iodure de potassium. A.-A. NOYES et КОНН (Zeitschr. physik. Chem. **42**, 336, 1902) ont étudié un équi-

(1) Dans la vérification de cette déduction de la théorie il faut tenir compte de ce qu'une solution saturée de carbonate de baryum dans l'eau pure est visiblement hydrolysée; voir l'étude de GARDNER et GERASSIMOF, Zeitschr. physik. Chem. **43**, 359 (1904).

libre analogue entre l'oxyde et le chlorure d'argent dans des solutions d'hydrates et de chlorures.

Lorsqu'un sel dissous est hydrolysé suffisamment pour que la limite de solubilité d'un de ses constituants soit dépassée, il se forme un trouble ; par exemple, les sels de fer déposent de l'hydrate ferrique, les silicates, de la silice. Pour obtenir de telles solutions limpides, il faut reculer l'hydrolyse par un excès d'acide ou de base, selon le cas.

Si l'on ajoute de l'acétate de sodium à une solution limpide, c'est-à-dire fortement acide, de chlorure ferrique, la concentration des ions hydrogène se trouve considérablement diminuée, celle de l'hydrolyse est augmentée dans une proportion correspondante, et l'on observe une séparation d'hydrate ferrique (colloïdal). — De même de la silice se sépare lorsqu'on ajoute à la solution toujours très alcaline de verre soluble du chlorure d'ammonium qui écarte la plus grande partie des ions hydroxyle pour former de l'ammoniaque.

Pour résumer faisons enfin la remarque suivante sur la manière de traiter théoriquement la question de l'équilibre entre une solution saline et autant de sels solides qu'on voudra. Pour chaque espèce de molécules qu'on peut former par la combinaison des ions, il existe une constante de dissociation qui donne le rapport de la concentration de cette espèce de molécules au produit de celles des ions qui entrent dans sa composition ; une telle espèce moléculaire possède de plus une solubilité définie, c'est-à-dire qu'il existe pour elle une valeur déterminée de la concentration qui ne peut être dépassée (en excluant le cas de la sursaturation) sans que la substance se dépose sous forme solide, et cette valeur demeure constante aussi longtemps que le sel solide est en contact avec la solution. Si l'on connaît les valeurs des constantes de dissolution et des solubilités de toutes les espèces de molécules, l'équilibre est complètement déterminé dans la solution, et si les quantités totales de chaque radical sont connues, *on peut calculer la quantité de chaque radical qui est à l'état d'ions libres, celle qui forme des molécules électriquement neutres dans la solution et celle qui est à l'état de sel solide en contact avec la solution.*

Ainsi les coefficients de dissociation déterminent le nombre des molécules électriquement neutres de la solution, et les coefficients de solubilité, le nombre de celles qui cristallisent. Tandis que nous possédons sur la grandeur des premiers une série de règles empiriques générales, nous en manquons totalement pour la grandeur des seconds ; ainsi tous les sels binaires à ions univalents ont la même dissociation (p. 81), mais ils sont loin d'avoir la même solubilité (1). Cette dernière est d'ailleurs différente pour les modifications polymorphes d'un même sel.

(1) On doit à F. KOHLRAUSCH une statistique des solubilités, de beaucoup de  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Quelquefois les sels ne cristallisent pas d'une solution à l'état pur, mais sous forme de mélanges isomorphes ; ici la règle est que la solubilité de chaque espèce moléculaire est moindre dans le mélange que si elle était seule. Les relations redeviennent simples lorsque c'est une *solution solide étendue* qui se sépare par cristallisation ; alors les principes précédemment développés sur l'équilibre entre des phases de composition différente s'appliquent immédiatement à ce cas (voir aussi le paragr. suivant).

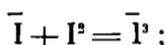
**Réactions normales et réactions anormales (1).** — Les développements qui précèdent nous donnent aussi la raison de ce fait depuis longtemps connu, que les réactions de la chimie inorganique, c'est-à-dire des solutions salines, sont remarquables par leur netteté et leur généralité. On connaît pour la plupart des radicaux ce qu'on nomme des *réactions typiques* : tous les acides rougissent le tournesol, toutes les bases le bleuissent ; tous les chlorures sont précipités par les sels d'argent, etc. Ce fait est une conséquence nécessaire de l'hypothèse de la dissociation des électrolytes, tous les acides contiennent le même ion hydrogène, toutes les bases le même ion hydroxyle, tous les chlorures le même ion chlore, etc. et ces réactions typiques de certaines classes de corps ne sont que les réactions spécifiques des ions qui leur sont communs. La façon de se comporter des électrolytes sous le rapport de leur faculté de réaction est, comme sous tous les autres rapports, nettement additive.

Naturellement tous les électrolytes qui contiennent un radical ne présentent pas de toute nécessité les réactions typiques de ce radical ; elles ne le font que si ce radical y est contenu à l'état d'ion libre en concentration suffisante (voir plus loin). Ainsi l'acétate de sodium ne donne pas la réaction de l'ion hydrogène, parce que l'hydrogène qui y est contenu n'est pas à l'état d'ion libre, mais est lié au complexe négatif du sel en solution. Le chloroplatinate de potassium et le monochloracétate de sodium n'ont pas les réactions du chlore parce que cet élément n'y forme pas des ions libres, car il y existe sous forme des complexes  $\text{PtCl}^{\ominus}$  ou  $\text{CH}^{\ominus}\text{ClCOO}$ , respectivement. Ainsi s'explique le contraste entre les *réactions normales* et les *réactions anormales* de certains radicaux ; les réactions anormales sont celles des ions complexes qui prennent naissance.

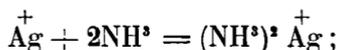
sels, qui sont, comme on le voit, si importantes ; Zeitschr. physik. Chem. **44**, 197 (1903).

(1) OSTWALD, Zeitschr. physik. Chem. **3**, 596 (1889).

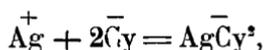
Nous avons déjà mentionné (p. 68) que le bromure de potassium peut s'unir au brome et former le sel  $\text{KBr}^3$  ; de même l'augmentation de la solubilité de l'iode dans les solutions d'iode de potassium s'explique par la formation de triiodure de potassium, c'est-à-dire qu'il se produit un complexe  $\bar{\text{I}}^3$  suivant l'équation



l'ammoniaque forme avec les ions argent le nouveau complexe (1)



le cyanure de potassium peut aussi fixer les ions argent ; il se forme un ion complexe selon l'équation



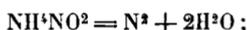
etc.

Naturellement les ions complexes sont plus ou moins fortement dissociés en leurs composants, et l'on trouve tous les degrés possibles. Ainsi la dissociation de l'ion  $\text{I}^3$  est très prononcée, et la solution de triiodure de potassium agit comme une solution d'iode libre. L'ion  $(\text{NH}^3)_2\text{Ag}^+$  est relativement moins dissocié, car une solution de nitrate d'argent additionnée d'ammoniaque ne donne pas de précipité par un chlorure, c'est-à-dire que le produit des concentrations des ions argent et des ions chlore demeure inférieur au produit des solubilités (env.  $10^{-10}$ , p. 113). Mais les iodures forment un précipité dans cette solution, c'est-à-dire que l'ion précédent libère assez d'ions argent pour que le produit des concentrations des ions argent et des ions iode soit plus grand que le produit de solubilité de l'iode d'argent (env.  $10^{-16}$ ). Les ions argent sont fixés très solidement dans les ions complexes  $\text{Ag}(\text{Cy})_2$ , car ici on n'obtient pas de précipité d'iode d'argent ; mais l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure d'argent qui est excessivement peu soluble. — Ces développements nous conduisent à une classification rigoureuse des *sels doubles*. Les *sels doubles proprement dits*, par exemples les aluns, sont les points singuliers de la série des mélanges que forment les composants (p. 73) ; ceux-ci se décomposent presque complètement en sels simples et leurs ions sont simplement ceux des composants. Il en est tout autrement de ces corps qu'on a quelquefois considérés faussement comme des sels doubles, tels que le chloroplatinate de potassium, le ferrocyanure de potassium, et autres ; ceux-ci se comportent en

solution comme des électrolytes *unitaires*, en donnant une seule espèce de molécules neutres et une série d'ions ; ces corps sont simplement les sels de l'acide platinochlorhydrique et de l'acide ferrocyanhydrique, etc., et par conséquent ils ne contiennent pas, ou du moins ils ne contiennent que très peu d'ions platine, fer, etc.

D'après l'expérience acquise jusqu'à ce jour, ce sont précisément les ions qui présentent absolument le caractère de combinaisons saturées (T. I, p. 451) qui sont doués à un haut degré de la propriété de former des combinaisons moléculaires. L'étude systématique des ions complexes promet donc de jeter un nouveau jour sur les combinaisons qui ne se soumettent pas au schéma des valences ; nous avons déjà indiqué quelques règles particulières à ces combinaisons.

Il ne faudrait cependant pas se laisser séduire par l'hypothèse que toutes les réactions caractéristiques seraient des réactions d'ions ; au contraire chaque espèce de molécule, que ce soit un ion ou une molécule neutre, a sa réaction particulière et par conséquent typique. ANGELI et BÆRIS (Acad. Linc. [1892], [5], 1. II, 70) nous en ont fourni un bel exemple. On sait qu'une solution aqueuse d'azotite d'ammonium se décompose par la chaleur en eau et azote, et d'autant plus facilement que la solution est plus concentrée ; dans les solutions très étendues, où il n'y a que les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_2^-$ , la réaction ne se fait plus du tout. On doit en conclure qu'ici ce sont essentiellement les molécules non dissociées  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  qui fournissent la réaction



les chimistes précités ont montré, en effet, que par addition d'un autre sel de même ion (par exemple, de chlorure d'ammonium ou d'azotite de sodium) la dissociation électrolytique de l'azotite d'ammonium est reculée et le dégagement d'azote est augmenté ; au contraire, les sels qui n'ont pas d'ion commun avec l'azotite d'ammonium n'exercent aucune action. — De même il semble bien que l'action oxydante de l'acide nitrique soit due, sinon exclusivement, du moins principalement aux molécules  $\text{HNO}_3$ , et peu ou point aux ions  $\text{H}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .

**Précipitation et dissolution des précipités.** — Dans la chimie analytique les réactions de précipitation sont, comme on sait, d'une importance toute spéciale ; la théorie de la formation des précipités et de leur dissolution a déjà été complètement développée dans les paragraphes précédents ; cependant il est bon d'en rassembler les points essentiels et de les éclaircir par des exemples.

Un précipité se forme dès que pour une espèce de molécules électriquement neutres (en admettant qu'il n'y ait pas de phénomènes de sursaturation) la valeur du produit des ions (p. 114) est dépassée ; il se redissout au contraire dès que pour ce précipité la valeur du produit des ions n'est plus atteinte.

Ce dernier phénomène ne peut se produire que si l'on ajoute

une ou plusieurs des espèces d'ions en question par le moyen d'espèces moléculaires qui sont ou électriquement neutres ou même à l'état d'ions. Nous signalerons les cas suivants :

1. Le précipité à dissoudre est un *acide* ; alors l'un des ions, l'ion hydrogène, peut être enlevé en grande partie par addition d'une base dont les ions hydroxyle forment de l'eau avec les ions hydrogène. Si la substance à dissoudre est une base, elle peut de même être dissoute par les acides (Exemples : l'acide benzoïque se dissout dans une solution de soude ; la chaux, dans l'acide chlorhydrique, etc.).

Si dans les cas précédents l'acide ou la base, ou bien les deux sont très faibles, l'action dissolvante est diminuée par l'hydrolyse ; on peut comme LÖWENHERZ (Zeitschr. physik. Chem. **25**, 385, 1899) l'a montré, déterminer par ce moyen la dissociation des acides ou des bases extrêmement faibles.

Dans certaines conditions, ainsi qu'il était à prévoir, l'eau elle-même, grâce à sa décomposition en ions, peut modifier la solubilité, particulièrement si la substance à dissoudre est hydrolysable. Mettons en contact avec l'eau, par exemple, du carbonate de baryum très peu soluble, les ions hydrogène de l'eau vont s'unir aux ions  $\text{CO}_3$  et former la combinaison  $\text{HCO}_3$  extrêmement peu dissociée, tandis que la concentration des ions hydroxyle augmentera dans la même proportion où les ions hydrogène sont fixés. (p. 417).

2. Les ions hydrogène, ainsi que les ions hydroxyle, peuvent aussi, dans les deux cas précédents, se fixer à des éléments ou radicaux si l'on ajoute des sels d'acides ou de bases très faibles, respectivement (par exemple des sels de l'acide acétique, de l'ammoniaque). Pour l'équilibre de dissolution de l'hydrate de calcium, on a l'équation

$$[\text{Ca}] [\text{OH}]^2 = \text{const.} ;$$

mais en présence des ions ammonium, il y aura fixation abondante des ions hydroxyle, puisque l'hydrate d'ammonium n'éprouve qu'une dissociation électrolytique extrêmement faible (1). — De même s'explique la grande solubilité relative de l'hydrate de magnésium dans les solutions de sels d'ammonium, ainsi que ce fait que les sels de magnésium ne sont que peu ou point précipités par l'ammoniaque (2).

3. Si le précipité à dissoudre est le sel d'un acide faible, ses anions sont fixés en grande quantité par les ions hydrogène ; exemple : l'acétate d'argent se dissout dans les acides. — De

(1) Étudiée par NOYES et CHAPIN, Zeitschr. physik. Chem. **28**, 518 (1899).

(2) Voir à ce sujet l'étude approfondie de J. M. LOVÉN, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 404 (1896).

même les sels des bases faibles sont redissous par les bases fortes.

4. Très souvent un précipité se redissout par suite de la formation d'ions complexes. Ainsi le chlorure d'argent se dissout dans le cyanure de potassium, etc.

Il va de soi que les mêmes réactifs qui dissolvent un précipité l'empêchent de se former lorsqu'on les ajoute avant la précipitation.

**Partage d'un électrolyte entre l'eau et une seconde phase.** — La loi générale de la répartition (p. 60) peut aussi s'appliquer à ce cas, mais il faut remarquer que dans ce partage les ions ne peuvent pas plus que dans la diffusion se séparer en quantités pondérables (T. I, p. 421).

La façon la plus simple d'appliquer ici la loi de répartition sera donc de supposer que les concentrations des espèces moléculaires électriquement neutres sont proportionnelles l'une à l'autre dans les deux phases. Les concentrations des ions dans l'espace gazeux ou dans les dissolvants non miscibles à l'eau n'ayant en outre que des valeurs insignifiantes, il résulte pour la répartition des ions que ceux-ci passent dans l'eau à peu près en totalité.

Quelques exemples (voir aussi le tableau p. 67) feront comprendre ce qui vient d'être dit. La pression partielle de l'acide chlorhydrique sur sa solution aqueuse est, d'après ce qu'on a vu, simplement proportionnelle au nombre des molécules non dissociées dans la dissolution ; si un électrolyte se partage entre l'eau et l'éther, la proportionnalité doit persister entre le nombre des molécules neutres dans l'eau et leur concentration dans l'éther. Maintenant, par dilution croissante, le nombre des molécules neutres dans l'eau diminue beaucoup plus rapidement que proportionnellement à la concentration, et par conséquent pour de très faibles concentrations la tension de vapeur des électrolytes, ainsi que leur solubilité dans un second dissolvant qui est en contact avec l'eau, doit devenir extrêmement faible. On peut donc, par exemple, enlever par distillation de l'eau pure à de l'acide chlorhydrique très étendu ; si l'on agite avec du benzène la solution suffisamment étendue d'un acide organique, ce dernier ne passe dans le benzène qu'en proportion infinitésimale, quand même il y serait beaucoup plus soluble que dans l'eau. L'acide cyanhydrique, qui n'est que très peu dissocié, est beaucoup plus volatil ; ses solutions très étendues ont déjà l'odeur caractéristique, de même que les solutions des sels de cet acide, qui d'après p. 103 sont fortement

hydrolysées, c'est-à-dire contiennent de l'acide cyanhydrique-libre.

Le tableau suivant contient d'après KOURILOF (p. 77) la répartition entre le benzène et l'eau de l'acide picrique, très fortement dissocié dans l'eau ;  $c_1$  et  $c_2$  sont les concentrations (en prenant comme unité la concentration normale) dans les deux dissolvants ;  $\alpha$  est le degré de la dissociation électrolytique.

$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\alpha$	$\frac{c_1}{c_2(1-\alpha)}$
0,09401	0,02609	3,6	0,9027	38
0,0779	0,02080	3,7	0,9104	41
0,06339	0,01963	3,2	0,9138	37
0,06184	0,01882	3,3	0,9164	39
0,0359	0,01320	2,7	0,9353	42
0,01977	0,00973	2,0	0,9463	38

Moyenne | 39

Bien que les molécules d'acide picrique non dissociées soient 39 fois plus solubles dans le benzène que dans l'eau, cet acide pour de très grandes dilutions, passe dans l'eau en presque totalité.

Le cas où les ions se partagent entre une phase liquide et une phase métallique se présente, par exemple, lorsqu'on agite le mercure avec une solution étendue de nitrate d'argent ; les ions mercure passent en partie dans la solution avec précipitation simultanée d'argent. L'état d'équilibre peut s'obtenir par application de la loi de l'action des masses (voir à ce sujet l'étude de Oge, Dissertation, Göttingen, 1898 ; Zeitschr. physik. Chem. 27, 285, 1898).

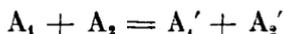
La situation tout à fait exceptionnelle de l'eau, qui se montre dans la propriété de dissocier électrolytiquement les corps dissous et de leur donner une grande faculté de réaction, nous apparaît maintenant sous un nouveau jour. Le pouvoir que possède l'eau de retenir avec une ténacité extraordinaire en présence des autres dissolvants les dernières traces des substances en dissolution, va de pair avec les propriétés précédentes. Au fond il revient au même de dire que l'eau possède la faculté de provoquer à un haut degré la dissociation électrolytique des substances qui y sont dissoutes, ou bien que les ions ont dans l'eau une solubilité particulièrement considérable.

## CHAPITRE V

### CINÉTIQUE CHIMIQUE

**Généralités.** — L'hypothèse de GULDBERG et WAAGE selon laquelle la marche d'une réaction qui se fait dans un milieu homogène serait donnée par la différence des deux vitesses avec lesquelles se font deux transformations inverses est, comme nous l'avons déjà dit (p. 8), le principe fondamental de la cinétique chimique. D'après cela la vitesse d'une réaction à un instant quelconque, c'est-à-dire la quantité de substance transformée pendant un temps très court suivant le sens de gauche à droite de l'équation de réaction et divisée par ce temps, est donnée par la constante de vitesse de transformation dans le sens de gauche à droite multipliée par la masse active des espèces moléculaires, représentées dans le premier membre de l'équation, diminuée de la constante de vitesse de transformation en sens inverse multipliée par la masse active des espèces moléculaires indiquées dans le second membre de l'équation de réaction.

Par exemple, soit une réaction homogène suivant le schéma simple



$c_1, c_2, c_1,$  et  $c_2,$  étant les concentrations des quatre espèces de molécules  $A_1, A_2, A_1'$  et  $A_2'$ ; désignons par  $-dc_1$  la diminution de  $c_1$  pendant le temps  $dt$ , celle de  $c_2$  étant évidemment la même; nous avons pour la vitesse de la réaction à un instant quelconque l'expression

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1 c_2 - k' c_1' c_2',$$

où  $k$  et  $k'$  représentent les coefficients de vitesse des deux réactions opposées; si une substance participe à la réaction par  $n$  molécules, on devra naturellement mettre dans l'équation  $c^n$  au lieu de  $c$ . Les coefficients de vitesse sont constants à température constante,

mais ils augmentent très rapidement avec la température ; l'application de l'équation précédente n'est donc admissible que *lorsque la réaction est isotherme, c'est-à-dire que si la chaleur dégagée ou absorbée dans la réaction ne change pas la température du système.*

Soient, au temps  $t = 0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_1'$ ,  $a_2'$ , les concentrations des quatre substances, et appelons  $x$  le nombre de molécules-gramme de  $a_1$  et aussi de  $a_2$  qui ont été transformées à l'époque  $t$  ; l'équation précédente devient

$$\frac{dx}{dt} = k (a_1 - x) (a_2 - x) - k' (a_1' + x) (a_2' + x);$$

connaissant  $k$  et  $k'$ , et tenant compte de cette condition initiale que pour  $t = 0$  on a aussi  $x = 0$ , on obtient par intégration la marche complète de la réaction ; on opérera de la même façon s'il y a un nombre quelconque d'espèces de molécules réagissantes. La détermination des rapports de concentration dans l'état d'équilibre ( $\frac{dx}{dt} = 0$ ) donne, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II de ce livre, le *rapport* des deux constantes de vitesse.

Une simplification essentielle se présente dans un cas que nous rencontrerons dans le plus grand nombre des réactions dont la marche a été étudiée jusqu'ici, celui où la réaction est *presque totale* dans l'un des deux sens de l'équation, par exemple, de gauche à droite ; ce qui signifie que l'une des deux vitesses de réaction partielles est très grande par rapport à l'autre, ou que  $k$  est très grand vis-à-vis de  $k'$ . Alors le second membre de l'équation différentielle se réduit au terme positif, et la vitesse de réaction à chaque instant est simplement proportionnelle au produit des masses actives des espèces de molécules qui figurent dans le premier membre de l'équation de réaction.

L'intégration de l'équation différentielle de la transformation chimique nous donne dans tous les cas ce résultat, que, rigoureusement parlant, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps infiniment grand ; c'est seulement pour  $t = \infty$  que l'on a  $\frac{dx}{dt} = 0$  ; un système chimique, de même qu'un pendule fortement amorti tend donc *apériodiquement* vers sa position d'équilibre. Suivant l'ensemble de nos conceptions des phénomènes chimiques, la variation ne peut dépasser la position finale d'équilibre ; s'il n'en était pas ainsi, cela indiquerait que dans certaines conditions le sens d'une réaction pourrait dépendre de l'*histoire antérieure* du système, qu'ainsi, par exemple, dans deux solutions absolument identiques la réaction pourrait se faire dans des directions inver-

ses, puisque l'une s'approcherait de l'équilibre tandis que l'autre le dépasserait. Jusqu'ici on n'a encore rien observé de semblable.

**L'inversion du sucre.** — Le sucre de canne en solution dans l'eau se décompose en présence des acides à peu près complètement en dextrose et lévulose ; la marche du phénomène est assez lente pour qu'on puisse la suivre quantitativement avec facilité ; on détermine l'état de la réaction avec précision et simplicité par l'analyse polaristrobométrique. La fraction non intervertie dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, tandis que le mélange des produits d'inversion le dévie à gauche ; si  $\alpha_0$  désigne l'angle de rotation (positif) au temps  $t = 0$ , correspondant à la quantité initiale de sucre  $a$ ,  $\alpha'_0$  l'angle de rotation (négatif) après l'inversion totale, et  $\alpha$  l'angle de rotation observé réellement à l'époque  $t$ , on a, puisque toutes les substances produisent une rotation proportionnelle à leur concentration :

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha'_0}.$$

Au temps  $t = 0$ , on a  $\alpha = \alpha_0$ , c'est-à-dire qu'alors  $x = 0$  ; au temps  $t = \infty$ , après l'inversion complète,  $\alpha = -\alpha'_0$ , c'est-à-dire  $x = a$ .

La marche de l'inversion du sucre a été étudiée par un grand nombre d'observateurs, WILHELMY (1850), LÖVENTHAL et LENNSEN (1862), FLEURY (1876), OSTWALD (1884), URECH (1884), SPOHR (1885, 1886 et 1888), ARRHÉNIUS (1889), TRÉVOR (1892), etc. ; elle joue un rôle prééminent dans l'histoire de la théorie de l'affinité, ce qui justifie un examen un peu plus approfondi. Cette réaction étant représentée par l'équation



la loi de l'action des masses nous indique que la vitesse d'inversion est à chaque instant proportionnelle au produit des concentrations de l'eau et du sucre de canne ; or, puisque l'eau est en grand excès et que sa concentration n'éprouve qu'une variation insignifiante par la réaction, on voit que *la vitesse d'inversion doit être simplement proportionnelle à la concentration du sucre*. On a donc

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x);$$

la condition initiale étant, pour  $t = 0$ ,  $x = 0$  ;  $k$  est le *coefficient d'inversion*. L'intégration de cette équation donne

$$- \text{Lg}(a - x) = kt + \text{const.};$$

la condition initiale est

$$- \text{Lg } a = \text{const.},$$

d'où il vient

$$k = \frac{1}{t} \text{Lg } \frac{a}{a-x} = \frac{t}{1} \text{Lg } \frac{\alpha_0 + \alpha'_0}{\alpha_0 + \alpha'_0}$$

Cette équation avait déjà été trouvée et vérifiée expérimentalement par WILHELMY avant l'établissement de la loi de l'action des masses ; en fait la supposition qui conduit à l'équation précédente est très plausible, c'est que pendant chaque instant c'est une fraction constante de la quantité de sucre existante qui est intervertie. La signification simple du coefficient d'inversion, c'est que son inverse multiplié par  $\text{Lg } 2$  représente le temps nécessaire pour l'inversion de la moitié de la quantité totale du sucre ; c'est ce que l'on voit immédiatement en faisant  $x = \frac{a}{2}$ .

Le tableau suivant montre que l'équation précédente est bien vérifiée par l'expérience ; on avait une solution à 20 0/0 de sucre en présence d'acide lactique  $\frac{1}{2}$  normal, à la température de 25°. Comme il ne s'agit que de vérifier la constance de l'expression indiquée dans la troisième colonne, nous avons pu prendre les logarithmes de BRIGGS au lieu des logarithmes naturels.

$t$ (en minutes)	$\alpha$	$\frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
0	34,50	—
1435	31,10	0,2348
4315	25,00	0,2359
7070	20,16	0,2343
11360	13,98	0,2310
14170	10,61	0,2301
16935	7,57	0,2316
19815	5,08	0,2291
29925	—1,65	0,2330
$\infty$	—10,77	—
	Moyenne	0,2328

**Action catalytique des ions hydrogène.** — L'inversion du sucre ne se fait avec une vitesse appréciable qu'en présence d'un acide, dont la quantité reste d'ailleurs invariable pendant la réaction ; de telles actions sont dites « *catalytiques* », p. 25.

Dans le cas que nous considérons, le principe fondamental nous en est encore inconnu, mais on a pu obtenir sur les lois qui les régissent des notions fort importantes, car ARRHÉNIUS (1) a pu ranger sous des points de vue simples les résultats de très nombreuses observations. Comme la voie ici tracée est typique et que dans des cas analogues elle a été suivie avec un plein succès, nous allons communiquer brièvement les matériaux d'observation que l'on possède sur la dépendance du coefficient d'inversion et de la nature des acides et des sels, et nous en donnerons l'interprétation théorique.

Dans l'étude de la relation entre la vitesse d'inversion et la concentration, la nature de l'acide, la présence de sels neutres, on a obtenu d'une façon purement empirique les résultats suivants. Plus l'acide est concentré, plus rapide est l'inversion, sans cependant qu'il y ait proportion rigoureuse. Avec les acides forts l'action invertissante croît un peu *plus vite* que la teneur en acide ; le contraire a lieu avec les acides faibles. La vitesse d'inversion varie extraordinairement avec la nature de l'acide ; les acides minéraux puissants ont presque la même action, et ils invertissent le plus rapidement, tandis que les acides gras, par exemple, n'ont qu'une action beaucoup plus faible. Dans le tableau suivant sont inscrits quelques nombres obtenus par OSTWALD avec divers acides en concentration  $1/2$  normale et à la température de  $25^{\circ}$ . Ils sont rapportés à l'action de l'acide chlorhydrique = 1,000, et ils nous donnent une image frappante de la grande variabilité des coefficients d'inversion.

Ac. chlorhydrique . . . . .	4,000	Ac. trichloracétique . . . . .	0,751
Ac. azotique . . . . .	4,000	Ac. dichloracétique . . . . .	0,271
Ac. chlorique. . . . .	4,035	Ac. monochloracétique . . . . .	0,0484
Ac. sulfurique . . . . .	0,536	Ac. formique . . . . .	0,0153
Ac. benzènesulfonique. . . . .	1,044	Ac. acétique . . . . .	0,0040

*L'influence des sels neutres* est très remarquable. En présence d'une quantité équivalente du sel de potassium de l'acide employé, la vitesse d'inversion est augmentée d'environ 10 0/0 chez les acides forts ; chez les acides faibles, à partir de l'acide trichloracétique, elle est diminuée, et cela d'autant plus que l'acide est plus faible. Pour l'acide acétique, cette action ralentissante devient énorme ; par la présence d'une quantité équivalente du sel neutre, la vitesse d'inversion est, en effet, tombée à  $1/10$  de sa valeur primi-

(1) Zeitschr. physik. Chem. 4, 226 (1889).

tive (1). L'addition de non-électrolytes en quantité pas trop grande n'exerce aucun effet appréciable.

Pour acquérir une vue d'ensemble de ces relations, qui au premier abord sont loin de paraître simples, observons d'abord que la faculté d'invertir le sucre que possèdent tous les acides, mais seulement les acides, semble indiquer que nous avons affaire ici à *une action spécifique des ions hydrogène libres*, car dans une solution aqueuse d'acides, et non d'autres corps, existent des ions hydrogène libres. Si ce sont réellement ceux-ci qui produisent la catalyse, nous pouvons penser que, d'après la loi de l'action des masses, l'effet catalytique des acides devra être proportionnel au nombre des ions H, c'est-à-dire qu'un acide devra invertir d'autant plus énergiquement que sa dissociation électrolytique est plus grande. Le tableau précédent montre que cette présomption est parfaitement vérifiée ; les acides y sont, en effet, rangés dans l'ordre de leur dissociation électrolytique décroissante.

Mais nous ne trouvons une proportion numérique entre la quantité des ions H et la vitesse d'inversion que dans une première approximation ; cela résulte d'abord de ce que cette vitesse croît plus vite que la concentration de l'acide, tandis que d'après les lois de la dissociation c'est le contraire qui a lieu pour les ions H. Ainsi l'acide chlorhydrique 0,5 normal intervertit 6,07 fois plus vite que le même acide 0,1 normal, tandis qu'il ne contient que 4,64 fois autant d'ions H que l'acide 0,1 normal. Une autre influence se fait donc sentir, et ARRHÉNIUS l'a formulée en disant que *l'activité catalytique des ions H est augmentée par la présence d'autres ions*. Par ce phénomène encore assez énigmatique au point de vue théorique s'explique d'une part cette circonstance, que dans les acides forts la vitesse d'inversion augmente plus rapidement que la concentration, parce que par concentration croissante la quantité aussi croissante des ions négatifs de l'acide élève l'activité des ions H ; en second lieu s'explique de même l'augmentation de l'action invertissante de l'aide fort par la présence de son sel neutre.

Toujours est-il que cette action, pourtant intéressante, des sels neutres présente plutôt le caractère d'une action secondaire ; celle des ions hydrogène est bien plus décisive, et ainsi l'action invertissante d'une solution est une réaction très sensible pour indiquer la présence des ions hydrogène (2). Maintenant nous avons pour

(1) SPOHR, J. pr. Chem. [2], **32**, 32 (1885).

(2) Ainsi que TREVOR (Zeitschr. physik. Chem. **10**, 321, 1892) l'a montré, on peut, par cette méthode, constater à une température plus élevée (100°) où la

les acides faibles un moyen simple de reculer à volonté la dissociation et de diminuer la quantité des ions H libres ; en effet, d'après les lois de la dissociation, ainsi qu'il a été expliqué (p. 79), la dissociation recule d'une façon facilement calculable par addition de l'un des produits de la dissociation. Effectivement les expériences ont montré une diminution énorme de la vitesse d'inversion des acides faibles par la présence de leurs sels neutres, et ARRHÉNIUS, en tenant compte des actions secondaires d'une façon qui, à la vérité, n'est pas tout à fait simple, a pu montrer que les relations *quantitatives* exigées par la théorie sont satisfaites en réalité (voir p. 79). Toutefois chez un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, la dissociation recule aussi, quoique peu, par l'addition d'un chlorure, et il devrait en résulter une légère diminution de la vitesse d'inversion ; l'augmentation importante qu'au contraire on observe, s'explique parce que l'action inverse résultant de l'influence des sels neutres l'emporte sur la diminution.

Une recherche très exacte de W. PALMAER (Zeitschr. physik. Chem. **22**, 492, 1894) a conduit à ce résultat important, que dans les solutions très diluées où l'action du sel « neutre » ci-dessus mentionnée a cessé, la vitesse d'inversion est rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions hydrogène. — Si l'on emploie des solutions concentrées de sucre de canne, le coefficient de vitesse  $k$  augmente sensiblement avec la concentration, tandis que selon la théorie il devrait en être indépendant. Ainsi que l'a montré E. COHEN, ce phénomène s'explique parce que le volume de réaction a diminué et qu'ainsi le nombre des collisions entre les molécules de sucre et les ions H a augmenté, ce qui entraîne nécessairement une augmentation de la vitesse de réaction (voir Zeitschr. physik. Chem. **23**, 442, 1897).

La *diminution de la multirotation des diverses espèces de sucre avec le temps* se fait aussi conformément à la formule des réactions unimoléculaires ; l'addition de sels l'accélère en général ; les ions H agissent fortement, mais les ions OH agissent avec une intensité particulièrement surprenante ; voir à ce sujet les travaux de P. Th. MÜLLER (1894), LÉVY (1895), TREY (1895), et la monographie indiquée T. I, p. 382 de LANDOLT (p. 238 et suiv.), et tout spécialement OSAKA, Zeitschr. physik. Chem. **35**, 661 (1900). Au sujet de la multirotation du sucre de lait, voir plus loin.

**Catalyse des éthers.** — Un phénomène analogue sous divers points de vue à l'inversion du sucre, c'est la catalyse des éthers sels, c'est-à-dire l'action accélératrice de la présence des acides sur la division en alcool et en acide d'un éther en solution aqueuse étendue. D'après ce qui a été expliqué p. 22 et suiv., la décomposition, en vertu de

vitesse d'inversion est beaucoup plus grande, déterminer avec certitude des quantités minimales d'ions hydrogène.

la loi de l'action des masses, doit être totale en présence d'un grand excès d'eau, et l'on obtient pour le coefficient de vitesse de la réaction de l'éther et de l'eau qui forme un alcool et un acide la même expression que dans l'inversion du sucre,

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

en observant qu'ici encore la concentration de l'eau n'éprouve aucune variation sensible ;  $a$  désigne toujours la quantité de substance qui existe au temps  $t = 0$ , et  $x$  la quantité de substance transformée à l'époque  $t$ . La marche de la réaction s'obtient par simple titrage ; la vitesse de décomposition est extrêmement lente à la température ordinaire, mais elle s'accélère considérablement par la présence d'un acide, sans que ce dernier paraisse prendre part à la réaction. Comme pour le cas de l'inversion du sucre, les nombreux faits d'observation, qui semblent indiquer des relations très complexes, peuvent, grâce à OSTWALD (1), être rapportés aux principes suivants :

1. La vitesse avec laquelle un éther se dédouble à un instant quelconque est proportionnelle à sa concentration, c'est-à-dire que le coefficient de vitesse demeure constant conformément à la théorie de GULDBERG et WAAGE.

2. L'action catalytique d'un acide augmente avec le degré de dissociation et le coefficient de vitesse est, dans une première approximation, proportionnel au nombre des ions hydrogène.

3. En outre l'activité catalytique des ions hydrogène éprouve un accroissement sensible par la présence de sels neutres.

La mesure de la vitesse de décomposition des éthers nous fournit donc un moyen pour déterminer la quantité d'ions hydrogène qui se trouvent dans une solution. Ce moyen a été employé d'une façon très ingénieuse par WALKER (p. 104) pour l'étude de la « dissociation hydrolytique » des sels ; sa grandeur pouvait au moins être appréciée par la détermination de la vitesse avec laquelle était catalysé de l'acétate de méthyle ajouté à la solution, ce qui fournit la mesure de la quantité d'acide libre formée par le sel et en même temps de la force de la base du sel considéré (chlorure).

D'après les recherches étendues de R. LÖWENHERZ (Zeitschr. physik. Chem. **15**, 389, 1894) la vitesse de saponification des divers éthers par les ions hydrogène est assez indépendante de la nature des alcools formant les éthers ; par con-

(1) J. prakt. Chem. [2], **28**, 449 (1883) ; voir aussi TREY, *ibid.* [2], **34**, 353 (1886).

tre, elle dépend beaucoup de la nature des acides. — Tout à fait semblable à l'inversion du sucre est la transformation par les acides de la salicine, qui se dédouble en dextrose et en saligénine avec absorption d'une molécule d'eau (A. A. NOVES et W. J. HALL, Zeitschr. physik. Chem., **18**, 240, 1893).

**Formation de l'hydrogène sulfuré au moyen des éléments.** — Le nombre des réactions qui se font à l'état gazeux sans perturbations accessoires, telles que l'absorption ou les actions chimiques dues aux parois du vase, paraît être assez restreint, et l'étude de ces réactions est entourée de grandes difficultés expérimentales. BODENSTEIN (1), dans ces derniers temps, a eu le grand mérite d'avoir étudié systématiquement les réactions gazeuses au point de vue de la cinétique chimique et, après avoir découvert une série de sources d'erreurs, d'élaborer des méthodes exactes pour ces études.

Entre autres choses, ce savant a observé qu'en présence d'un excès de soufre la formation de l'hydrogène sulfuré obéit aussi à l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

$a - x$  désignant la quantité d'hydrogène libre encore existante à l'époque  $t$ . Le soufre présent sous la forme liquide se vaporise assez rapidement pour que sa masse active (comme celle de l'eau dans les exemples précédents) puisse être considérée comme pratiquement constante. Les nombres suivants, obtenus à 310°, montrent la constance satisfaisante de  $k$  ( $a = 1,000$ )

$t$	$x$	$k$
720	0,1680	0,000117
1440	0,3049	0,000116
2160	0,4145	0,000114
2880	0,5258	0,000123
4320	0,6610	0,000118
5760	0,7572	0,000118
7200	0,8289	0,000122
8640	0,8494	0,000121
10080	0,9012	0,000123
	Moyenne	<u>0,000118</u>

Ce qui est surprenant, c'est que dans les réactions gazeuses les influences *catalytiques* interviennent d'une façon particulièrement

(1) Gasreaktionen in der chem. Kinetik; Zeitschr. physik. Chem. **29**, 147, 295, 315, 429, 663; **30**, 113 (1899).

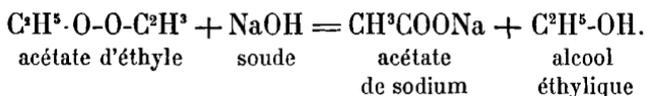
fréquente ; ainsi la formation de l'hydrogène sélénié, dont la marche est aussi « unimoléculaire », n'a lieu que grâce à l'action catalytique du sélénium solide (voir plus loin).

**Réactions unimoléculaires.** — La même formule pour le coefficient de vitesse et la même marche de réaction que nous avons trouvées pour l'inversion du sucre, etc., se retrouvent dans tous les cas où dans le système *une seule espèce de molécules éprouve par suite de la transformation un changement essentiel de concentration*. Ainsi, d'après les expériences faites dès 1865 par HARCOURT et ESSON, le permanganate de potassium, en présence d'un *grand excès* d'acide oxalique, disparaît par suite de son action oxydante avec une vitesse conforme à la formule logarithmique ; la même chose a lieu, selon les expériences de VAN'T HOFF (1), pour la décomposition de l'acide dibromosuccinique en acide bromomaléique et acide bromhydrique, pour la transformation de l'acide monochloracétique en acide glycolique et acide chlorhydrique, etc. Avec VAN'T HOFF nous dirons que de telles réactions sont *unimoléculaires* ; leur marche obéit à l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

De même nous appellerons réactions *plurimoléculaires* (*n.* moléculaires) celles dans lesquelles varient les concentrations de *n* espèces de molécules.

**Réactions bimoléculaires ; saponification des éthers.** — L'exemple classique du cas où dans le cours de la réaction la concentration de deux espèces de molécules varie notablement est celui de la *saponification des éthers*. Si l'on met une base et un éther en présence, en solution aqueuse, il se forme peu à peu l'alcool correspondant et le sel composé du constituant positif de la base et du constituant négatif de l'éther ; la réaction se fait, par exemple, selon le schéma



*a* et *b* désignant les concentrations initiales de la base et de l'éther, *x* la quantité transformée à l'époque *t*, que l'on peut déterminer avec facilité et précision par le titrage de la base encore

(1) Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884.

existante, on a pour la vitesse de réaction à un instant quelconque

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

ou, par une transformation facile,

$$\frac{dx}{a - b} \left( \frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x} \right) = kdt.$$

L'intégrale de cette équation est

$$-\frac{1}{a - b} \left[ \text{Lg}(b - x) - \text{Lg}(a - x) \right] = kt + \text{const.};$$

pour  $t = 0$ ,  $x = 0$ , de sorte que

$$-\frac{1}{a - b} (\text{Lg } b - \text{Lg } a) = \text{const.},$$

d'où, par soustraction on obtient enfin :

$$k = \frac{1}{(a - b)t} \text{Lg} \frac{(a - x)b}{(b - x)a}.$$

La saponification a d'abord été étudiée au point de vue de la loi de l'action des masses par WARDER (1), et plus tard, d'une façon plus approfondie par VAN'T HOFF (2), REICHER (3), OSTWALD (4), ARRHENIUS (5), SPOHR (6), etc. Il s'est trouvé que la formule précédente représente très bien les nombres obtenus avec les bases fortes. Ainsi dans l'action de la soude en léger excès sur l'acétate d'éthyle à 10°, on a aux temps indiqués (en minutes) trouvé pour le titre basique  $c$  du mélange réagissant les valeurs suivantes :

$t$	$c$	$k$
0	61,95	—
4,89	50,59	2,36
10,37	42,40	2,38
28,18	29,35	2,33
$\infty$	14,92	—

Les valeurs  $c$  désignent le nombre de cmc. d'une solution acide  $\frac{1}{23,26}$  normale qu'il a fallu pour neutraliser 100 cmc. du mélange

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1361 (1881).

(2) Etudes, p. 107.

(3) Lieb. Ann. **128**, 257 (1885).

(4) J. pr. Chem. **35**, 112 (1887).

(5) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 410 (1887).

(6) Ibid. **2**, 194 (1888).

réagissant ; pour ramener les nombres précédents à notre mesure habituelle de la concentration, c'est-à-dire en molécules-gramme par litre, il faut les multiplier par  $\frac{1}{23,26 \cdot 100}$ .

Aux quantités  $a$ ,  $b$ ,  $x$  contenues dans la formule précédente correspondent ici respectivement le titre initial 61,95, le titre initial diminué du titre final 61,95 — 14,92 = 47,03, et 61,95 —  $c$  ; on obtient ainsi

$$k = \frac{2,303 \cdot 2326}{14,92 \cdot t} \log_{10} \frac{c \cdot 47,03}{61,95 (c - 14,92)}.$$

Le facteur 2,303 est introduit par la réduction des logarithmes naturels en logarithmes de BRIGGS. Les valeurs de  $k$  inscrites dans la troisième colonne ne s'écartent de leur moyenne que dans les limites des erreurs d'observation. La signification de la grandeur  $k$ , en exprimant le temps en minutes et la concentration en molécules-gramme par litre, est la suivante : *elle donne le nombre de molécules-gr. d'éther qui seraient saponifiées en une minute si l'on avait dans un litre une molécule-gr. d'éther et une molécule-gr. d'acide réagissant l'un sur l'autre, si l'on avait le moyen d'éliminer continuellement les produits de la réaction et de remplacer les quantités d'éther et de base transformées.*

Si l'on emploie des quantités équivalentes d'éther et de base, la vitesse de réaction est à un instant quelconque

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2 ;$$

l'intégration donne

$$k = \frac{x}{t (a - x) a}.$$

La variation de la vitesse de réaction avec la nature de l'éther et de la base a été étudiée systématiquement par REICHER, qui est arrivé aux résultats suivants :

1. Saponification de l'acétate d'éthyle par différentes bases, à 9°,4 :

	$k$		$k$
Soude . . . . .	2,307	Strontiane. . . . .	2,204
Potasse. . . . .	2,298	Baryte. . . . .	2,144
Chaux . . . . .	2,285	Ammoniaque . . . . .	0,011

2. Saponification de l'éther acétique de divers alcools par la soude à 9°,4 :

	$k$		$k$
Alc. méthylique . . . . .	3,493	Alc. isobutylique . . . . .	1,618
Alc. éthylique. . . . .	2,307	Alc. isoamylique . . . . .	1,645
Alc. propylique . . . . .	1,920		

### 3. Saponification des éthers éthyliques de divers acides par la soude à 14°4 :

	$k$		$k$
Ac. acétique . . .	3,204	Ac. isobutyrique. .	1,731
Ac. propionique . .	2,816	Ac. isovalérique .	0,614
Ac. butyrique. . .	1,702	Ac. benzoïque . .	0,830

On voit que pour les bases fortes la vitesse de réaction est presque la même ; elle est d'une façon générale d'autant plus faible que le nombre des atomes contenus dans les éthers est plus grand. Les nombres précédents montrent en outre que l'influence de la nature de l'alcool est beaucoup moindre que celle de la nature de l'acide ; ce résultat s'est manifesté d'une façon plus frappante encore dans des expériences plus récentes (1).

L'influence de la nature de la base a été étudiée dans une vaste étendue par OSTWALD, qui a trouvé tous les degrés entre l'action de la soude et de la potasse, qui saponifient le plus rapidement, et celle de l'ammoniaque et de l'allylamine, qui saponifient le plus lentement, et il a observé un phénomène remarquable. Pour les bases faibles, en effet, la formule précédente est en défaut ; ainsi dans la saponification de l'acétate d'éthyle par l'ammoniaque, il a obtenu aux époques indiquées les valeurs suivantes nullement comparables aux précédentes) du coefficient de vitesse :

$t$	$k$
0	—
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

qui sont loin d'être constantes. OSTWALD a reconnu que la cause en est l'action retardatrice exceptionnellement considérable exercée sur la marche de la réaction, par le sel neutre formé (sel d'ammonium), ce qui explique le ralentissement de la saponification. Les autres conditions restant les mêmes, on a ajouté au commencement de l'acétate d'ammonium en quantité équivalente à celle de l'ammoniaque employée ; alors on a obtenu pour  $k$  les valeurs suivantes :

$t$	$k$
0	—
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

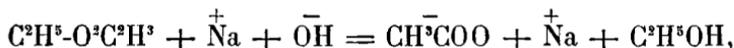
(1) HEMPTINE, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 361 (1894) ; LÖWENHERZ, *ibid.* **51**, 393 (1894).

Par cette addition la vitesse de réaction est donc considérablement diminuée, mais le coefficient de vitesse est devenu beaucoup plus constant ; ceci s'explique parce que la concentration de l'acétate d'ammonium varie relativement moins.

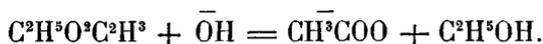
Cette influence remarquable qu'exerce la présence des sels neutres a été ensuite étudiée, d'après un grand nombre de données d'observation, par ARRHENIUS, qui est arrivé aux conclusions suivantes : 1. La vitesse de saponification des bases fortes, pour une grande dilution, n'est que peu modifiée (de moins de 1 0/0) par la présence de quantités équivalentes de sels neutres. 2. La vitesse de saponification de l'ammoniaque est fortement abaissée par la présence de sels d'ammonium ; des quantités équivalentes des divers sels ont sensiblement le même effet. Dans la réaction d'une solution  $\frac{1}{40}$  normale d'ammoniaque sur une quantité équivalente d'acétate d'éthyle, la relation du coefficient de vitesse  $k$  et de la quantité  $S$  d'un sel d'ammoniaque quelconque d'un acide monobasique est donnée, pour la température de 21°7, par la formule (purement empirique) :

$$k = \frac{0,1561}{1 + 1241 S - 11413 S^2}$$

**Théorie de la saponification.** — Les relations que nous venons d'exposer et qui au début paraissaient inexplicables sont *une conséquence nécessaire de la loi de l'action des masses et de la dissociation électrolytique*. Examinons le phénomène de saponification à la lumière de cette théorie ; il consiste dans l'action des ions hydroxyle sur la molécule d'éther selon l'équation



ou plus simplement



Le constituant positif de la base ne joue qu'un rôle indifférent (1). Des bases qui sont dans le même état de dissociation doivent, d'après cela, agir de la même façon sur les éthers, ce qui est, en effet, le cas pour la soude et la potasse, mais l'action doit être d'autant plus faible que la base est moins dissociée ; c'est ce que montre la lenteur de la saponification par l'ammoniaque, ou plu-

(1) Par conséquent la saponification par la baryte n'est pas une réaction trimoléculaire ( $Ba(OH)^2 + 2 C^2H^5-O^2C^2H^3 = \dots$ ), mais, dans le sens de l'équation précédente, est une réaction bimoléculaire ( $\bar{O}H + C^2H^5-O^2C^2H^3 = \dots$ )

tôt par l'hydrate d'ammonium qui n'est que très peu dissocié en ses ions, et c'est aussi ce que confirment d'une manière frappante les recherches d'OSTWALD.

D'après le mécanisme de la réaction, dans le cas où les ions hydroxyle seuls réagissent avec une vitesse appréciable, ce n'est pas la base non dissociée qu'il faut considérer comme masse active, *mais seulement la quantité de cette base qui est dissociée*. En désignant par  $\alpha$  le degré de dissociation, la formule précédente doit être transformée en celle-ci :

$$\frac{dx}{dt} = k' \sigma (a - x) (b - x),$$

Le degré de dissociation de la base est donné par sa constante de dissociation, sa concentration et la quantité de sel neutre existante. Pour les bases fortes, qui sont à peu près également dissociées, de même que le sel neutre formé dans la réaction,  $\alpha$  demeure sensiblement constant pendant toute la durée de la réaction ; car dans un mélange de deux électrolytes également dissociés et possédant un ion commun la dissociation pour une même concentration totale est indépendante du rapport quantitatif (p. 88), et ce dernier demeure même constant pendant la réaction. Si donc nous faisons  $k' \alpha = k$ , l'équation reprend sa forme primitive, qui est d'accord avec l'expérience.

Mais une base devra se comporter autrement dont le degré de dissociation est très différent de celui du sel neutre formé, c'est-à-dire est beaucoup plus faible, comme c'est le cas pour l'ammoniaque et l'acétate d'ammonium. Alors, par suite de ce que dans la réaction il se forme un nombre relativement grand d'ions ammonium, le degré de dissociation de la base recule fortement et la vitesse de saponification doit diminuer beaucoup plus que ne l'exigerait la diminution de la concentration ; c'est ce qui a été effectivement observé ; de même s'explique l'action retardatrice de l'addition initiale d'acétate d'ammonium.

A l'aide de la constante de saponification de la potasse on peut même calculer de la façon suivante celle de l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux (1). La constante de saponification de la potasse, est dans le premier système de mesures, 6,41 à 24°7 et pour une concentration 1/40 normale (elle est d'ailleurs à peu près indépendante de la concentration, comme l'indiquent la théorie et l'expérience) ; celle de l'ammoniaque, pour la même con-

(1) ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. 2, 284 (1888).

centration, en la présence ou en l'absence de sels ammoniacaux, doit, selon la théorie être d'autant plus petite que dans les mêmes conditions l'ammoniaque est moins dissociée que la potasse, dont 97,2 0/0 sont dans ces conditions décomposés en ions, ainsi qu'on le voit par la mesure de la conductivité électrique. Le degré de dissociation de l'ammoniaque 1/40 normale, déterminé aussi par la conductivité, est 2,69 0/0, et en présence d'une quantité S d'un sel binaire d'ammonium, qui, pour les grandes dilutions dont il s'agit, peut sans erreur sensible être considéré comme entièrement dissocié, elle se calcule par les équations suivantes, obtenues par application de l'isotherme de dissociation à l'ammoniaque pure, puis à l'ammoniaque additionnée de sel d'ammonium :

$$\left(\frac{0,0269}{40}\right)^2 = K \frac{1 - 0,0269}{40},$$

$$\frac{\alpha}{40} \left(\frac{\alpha}{40} + S\right) = K \frac{1 - \alpha}{40};$$

$\alpha$  représente le degré de dissociation cherché et K la constante de dissociation de l'ammoniaque. Nous obtenons donc pour la vitesse de saponification  $k$  en présence de la quantité S du sel neutre

$$k = \frac{\alpha}{0,972} 6,41,$$

et pour l'ammoniaque pure

$$k = \frac{0,0269}{0,972} 6,41 = 0,177.$$

Dans le tableau suivant se trouvent, d'une part, les valeurs de  $k$  calculées de cette façon, et, d'autre part, les valeurs fournies par la formule empirique d'ARRHÉNIUS (p. 138), qu'on peut considérer comme le résultat de l'observation directe.

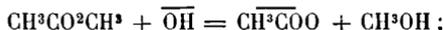
S	$\alpha$	$k$ calc.	$k$ obs.
0	2,69 0/0	0,177	0,156
0,00125	1,21	0,080	0,062
0,0050	0,71	0,047	0,039
0,0175	0,118	0,0078	0,0081
0,0250	0,082	0,0054	0,0062
0,0500	0,042	0,0028	0,0033

Si l'on se rappelle que la base de ce calcul est la valeur si grande du coefficient de saponification de la potasse, la concordance des deux dernières colonnes a quelque chose de surprenant, et elle

montre avec évidence qu'*effectivement la vitesse de saponification, toutes choses égales d'ailleurs, est très approximativement proportionnelle à la quantité des ions OH libres. Nous sommes donc à même, pour une base quelconque, de calculer la vitesse de saponification d'après son degré de dissociation.*

La mesure de la vitesse de saponification d'un éther en dissolution est, par conséquent, un moyen de déterminer la quantité des ions hydroxyle contenus dans une solution. SHIELDS en a fait usage (p. 104) pour déterminer l'hydrolyse des sels de bases fortes. — Comme E. KOELICHEN l'a montré, la condensation de l'acétone en alcool diacétonique en solution aqueuse est accélérée par les ions hydroxyle, et l'étude quantitative de cette réaction peut encore servir à calculer la concentration de ces ions (Zeitschr. physik. Chem., **33**, 129, 1900).

Des résultats extrêmement remarquables ont été fournis par une étude de Wius (p. 91), qui a déterminé *la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle par l'eau pure*. La marche de ce phénomène est évidemment la suivante : Si l'on suppose l'éther dans l'eau pure, il se forme de l'acide acétique et de l'alcool méthylique par l'action saponifiante des ions hydroxyle :



le nombre des ions hydroxyle va donc diminuer et celui des ions hydrogène va augmenter. Mais les ions hydrogène possèdent aussi la propriété de saponifier (p. 132), bien que dans une plus faible mesure que les ions hydroxyle ; la comparaison des vitesses de saponification par les acides et par les alcalis nous montre, en effet, que ceux-là saponifient environ 1400 fois plus vite que ceux-ci. Ainsi ces considérations nous conduisent à ce résultat que la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle dissous dans l'eau pure commence d'abord par diminuer rapidement à cause de la diminution des ions OH, mais que plus tard, lorsqu'il s'est formé beaucoup d'acide acétique et que, par conséquent, l'eau est devenue fortement acide, elle augmente de nouveau, parce que l'action catalytique des ions H acquiert une grande intensité. Il existe donc un minimum de vitesse de saponification, dont la position est donnée par le calcul suivant :

Imaginons que l'expérience soit conduite de telle sorte que la concentration de l'éther demeure constante, la vitesse de réaction sera

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{OH}] + k_2 [\text{H}], \quad (1)$$

expression où  $k_1$  et  $k_2$  représentent les coefficients de vitesse de saponification par les ions respectifs OH et H, pour la concentration correspondante maintenue constante de l'éther.

L'équation (p. 90)

$$[\text{H}][\text{OH}] = c_0^2$$

donne par différenciation

$$[\text{H}] \frac{d[\text{OH}]}{dt} + [\text{OH}] \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0. \quad (2)$$

Pour trouver la position du minimum nous avons encore à différencier l'équation (1) par rapport à  $t$  et faire l'expression égale à zéro :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_1 \frac{d[\text{OH}]}{dt} + k_2 \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0. \quad (3)$$

L'équation (3) est satisfaite, comme le montre la comparaison avec (2), lorsque

$$[\text{H}] : [\text{OH}] = k_1 : k_2,$$

ce qui détermine la position du minimum ; comme les ions OH saponifient 1400 fois plus vite que les ions H, le minimum aura lieu lorsque la concentration des ions H est devenue 1400 fois plus grande que celle des ions OH ; on peut aussi calculer facilement que la vitesse minimum est 18,6 fois plus faible que la vitesse initiale.

Pour vérifier ces relations par l'expérience, on a étudié quantitativement la vitesse de décomposition de l'éther par la détermination de la conductivité électrique, et on a trouvé qu'*effectivement la vitesse de réaction, conformément à la théorie, commence d'abord par diminuer, passe par un minimum et augmente ensuite*. Pour le calcul de la dissociation électrolytique de l'eau, c'est précisément ce minimum de vitesse qui convient le mieux, et les nombres donnés (p. 91) ont été ainsi obtenus, en calculant les concentrations des ions hydrogène et hydroxyle d'après les vitesses effectivement observées. La condition introduite ci-dessus, que la concentration de l'éther demeure constante, est facilement réalisée, parce que les quantités d'éther transformées pendant le stade initial étudié ne sont qu'une très faible fraction de la quantité totale.

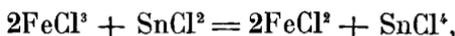
**Réactions trimoléculaires et multimoléculaires.** — Si les trois espèces de molécules qui disparaissent d'un système par la réaction trimoléculaire sont prises en quantités équivalentes, on obtient pour la vitesse de réaction

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3,$$

d'où, en tenant compte de ce que pour  $t = 0$ , on a aussi  $x = 0$ ,

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2}.$$

Ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a trouvé des exemples de ce cas, entre autres l'action du chlorure ferrique sur le chlorure stannéux



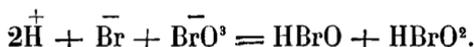
étudiée par A.-A. NOYES. Il s'est trouvé avantageux, pour éviter les perturbations secondaires, d'ajouter un peu des produits de la réaction (chlorure stannique et chlorure ferreux).

(1) Zeitschr physik. Chem. **16**, 546 (1893).

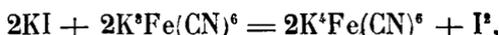
	0,025 norm. SnCl <sup>2</sup>	0,025 norm. FeCl <sup>2</sup>	
	0,025 norm. SnCl <sup>4</sup>	0,025 norm. FeCl <sup>3</sup>	
	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>k</i>
2,5	0,00351	0,02149	113
3	0,00388	0,02112	107
6	0,00663	0,01837	114
11	0,00946	0,01554	116
15	0,01106	0,01394	118
18	0,01187	0,01313	117
30	0,01440	0,01060	122
60	0,01716	0,00784	122

De même, selon A.-A. NOYES et R.-S. WASON (1), la réduction du chlorate de potassium par le chlorure ferreux, en solution acide, est une réaction trimoléculaire ; il en est encore ainsi de la réduction des sels d'argent par le formiate de sodium.

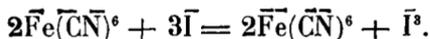
W. JUDSON et J.-W. WALKER (3) ont trouvé un bel exemple de réaction quadrimoléculaire dans la réaction de l'acide bromique sur l'acide bromhydrique ; vraisemblablement la réaction se fait selon la formule :



Enfin, d'après DONNAN et ROSSIGNOL (4), la réaction



en solutions neutres, serait quintimoléculaire, car le phénomène principal dans cette transformation est vraisemblablement exprimé par la formule



D'ailleurs les réactions trimoléculaires et, à plus forte raison, les réactions d'ordre plus élevé sont très rares, ce qui s'explique par les considérations cinétiques développées page 7 (5) ; la probabilité de la rencontre simultanée d'un certain nombre de molécules est excessivement faible, et les vitesses des réactions multimoléculaires ne peuvent être un peu considérables que dans des conditions tout à fait exceptionnelles. D'après cette conception

(1) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 210 (1897).

(2) A.-A. NOYES et G. COTTLE, *ibid.* **27**, 579 (1898).

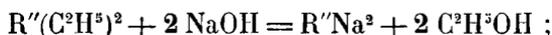
(3) Journ. Chem. Soc. 1898, p. 410.

(4) Trans. chem. Soc. **83**, 703 (1903).

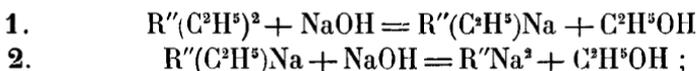
(5) Voir aussi VAN'T HOFF, Leçons de Chimie physique, t. I, Dynamique chimique, trad. française, p. 202.

parfaitement vérifiée par l'expérience, les réactions en apparence multimoléculaires se font en réalité par degrés successifs, c'est-à-dire par des réactions intermédiaires plus simples (unimoléculaires, dimoléculaires, rarement trimoléculaires).

Un bel exemple nous en est fourni par une recherche de O. KNOBLAUCH (1) sur la vitesse de saponification des éthers des acides polybasiques. Désignons par R'' le radical d'un acide bibasique ; son éther éthylique est saponifié par la soude selon l'équation



mais il s'est trouvé que la marche de la réaction n'est nullement trimoléculaire, et que celle-ci se fait en deux phases :



il y a donc deux réactions bimoléculaires successives. Pour le calcul numérique du phénomène, il faut, par conséquent, appliquer la loi de l'action des masses à ces deux équations, c'est-à-dire introduire pour chacune de ces deux réactions, qu'on peut considérer comme totales une constante de vitesse particulière.

A cette occasion faisons remarquer la différence de principe qui existe entre les formules de la statique chimique et celles de la cinétique chimique ; ces dernières peuvent seules nous renseigner sur le mécanisme de la réaction, tandis que les formules de la statique chimique sont entièrement indépendantes de la voie par laquelle s'établit l'équilibre. Par exemple, il est facile de se convaincre que les formules pour l'équilibre de la réaction précédente sont les mêmes, peu importe que l'éther de l'acide bibasique se soit formé directement ou par degrés successifs, tandis que la marche de la réaction doit être tout à fait différente dans les deux cas.

**Marche et mécanisme d'une réaction.** — Dans ce qui précède nous avons vu que, selon le nombre des espèces de molécules qui, au cours de la réaction dans le système homogène considéré, éprouvent une variation notable, la marche de la réaction présente des différences nettement caractéristiques ; c'est ce que montre la comparaison des formules qui permettent de calculer les coefficients de vitesse pour des quantités équivalentes de substan-

(1) Zeitschr. physik. Chem. 26, 96 (1898).

ces réagissantes ; ces coefficients sont, en effet, donnés par les expressions suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Réaction unimoléculaire} & \frac{1}{t} \operatorname{Lg} \frac{a}{a-x} \\ \text{» bimoléculaire} & \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \\ \text{» trimoléculaire} & \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x^2)}, \text{ etc.} \end{array}$$

Ces formules sont assez différentes pour que si une réaction, par application de l'une d'elles, donne un coefficient de vitesse constant, il n'en soit plus du tout ainsi par application des autres. On le reconnaît clairement comme suit : si nous faisons  $x = \frac{a}{2}$ , c'est-à-dire si nous calculons le temps nécessaire pour la transformation de la moitié de la quantité de la substance réagissante, on trouve que dans le premier cas, il est indépendant de la concentration initiale  $a$  ; dans le second cas, il est en raison inverse de  $a$  ; dans le troisième, il est en raison inverse du carré de  $a$ , et d'une façon générale, pour une réaction  $n$ -moléculaire, il est en raison inverse de la puissance  $n - 1$  de la concentration initiale. Ainsi on peut donc facilement déterminer le nombre d'espèces de molécules qui prennent part à une réaction ; il suffit, dans deux expériences faites avec des proportions équivalentes de substances réagissantes, mais avec une concentration différente, de mesurer le temps employé chaque fois pour la transformation de la moitié de la quantité de la substance susceptible de réagir.

Le mérite d'avoir montré que d'après la marche d'une réaction on peut se faire une idée de son mécanisme, appartient à VAN'T HOFF, qui en avait déjà fait quelques applications dans son remarquable travail, *Etudes de dynamique chimique* (1884).

Comme le fait observer VAN'T HOFF (1), la marche d'une réaction unimoléculaire dans un système gazeux prouve que toutes les molécules du gaz ne sont pas dans le même état, sans quoi aucune ne serait décomposée ou bien toutes le seraient en même temps. L'éventualité de tous les degrés dans la vitesse de réaction dépose en faveur des considérations cinétiques, et en particulier de l'idée de MAXWELL (t. I, p. 233), d'après laquelle les températures des diverses molécules d'un gaz oscillent de part et d'autre d'une valeur moyenne.

Souvent une réaction, qui au début a une marche simple et uni-

(1) *Dynamique chim.*, p. 491 (trad. fr.).

Nernst, II.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

forme, est par la suite troublée par des réactions secondaires, lorsque la quantité des produits de réaction formés atteint une proportion sensible. Dans ce cas, on peut encore, de la relation de la vitesse initiale à la concentration initiale des substances réagissantes, tirer des conclusions certaines au sujet du nombre des molécules. Pour une concentration équivalente  $c$  des constituants réagissants, la vitesse initiale est, en effet,

$$v = kc^n,$$

si  $n$  espèces de molécules réagissent simultanément ; observons les vitesses initiales  $v_1$  et  $v_2$  pour deux concentrations différentes  $c_1$  et  $c_2$ , il vient

$$n = \frac{\text{Lg } \frac{v_1}{v_2}}{\text{Lg } \frac{c_1}{c_2}}$$

Toutefois, comme la vitesse initiale est difficile à déterminer directement, on n'obtiendra de cette façon que des résultats approximatifs, qui, puisque  $n$  est toujours un nombre entier, sont néanmoins suffisants pour trancher la question dans la plupart des cas. Ainsi dans l'action du brome sur l'acide fumarique en solution aqueuse étendue, qui dans son stade initial forme de l'acide dibromosuccinique, VAN'T HOFF (1) a trouvé

$$n = 1,87 \text{ (au lieu de 2),}$$

valeur suffisamment voisine de celle qu'on espérait.

On trouve d'autres applications de cette importante méthode dans VAN'T HOFF (*Dynam. chim.*, p. 197), NERNST et HOHMANN (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 375, 1893), A.-A. NOYES (*ibid.* **18**, 118, 1895). — En pratique on opère comme je l'ai montré dans mon travail précité fait en collaboration avec HOHMANN ; on calcule pour la phase initiale les expressions

$$\frac{1}{t} \text{Lg } \frac{a}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}, \text{ etc.}$$

et l'on examine si leurs valeurs sont indépendantes du volume du mélange réagissant, ou si elles sont inversement proportionnelles à la première, à la seconde puissance, etc., de ce volume.

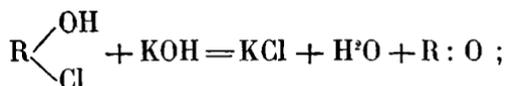
Après ce que nous avons déjà dit à plusieurs reprises, il est à peine besoin de faire remarquer que par aucune de ces méthodes nous ne pouvons décider si une espèce moléculaire qui se trouve en grand excès, par exemple le dissolvant, participe ou non à la

(1) *Etudes*, p. 89.

réaction ; ici le cas est le même que précédemment (p. 34), où nous avons constaté que l'hydratation des substances dissoutes est sans influence sur les abaissements du point de congélation.

**Vitesse de réaction et constitution.** — *Le principe de la réaction intramoléculaire* (t. I, p. 333) reposait sur la recherche de la facilité avec laquelle les produits de décomposition se forment aux dépens d'une combinaison, et il a été souvent appliqué particulièrement dans les questions d'ordre stéréochimique (t. I, p. 342 et 344). Nous connaissons maintenant des méthodes qui nous permettent de remplacer l'idée certainement trop vague de « facilité » par une grandeur bien définie, exprimable numériquement, celle de la vitesse de réaction. L'application pratique de cette notion est encore en grande partie l'affaire de l'avenir ; cependant elle a déjà fourni de bons résultats.

Ainsi, par exemple, EVANS (1) a reconnu une relation entre la constitution chimique des chlorhydrines et la vitesse avec laquelle elles forment de l'acide chlorhydrique suivant l'équation



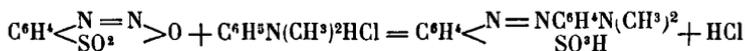
la marche de la réaction en solution diluée était déterminée par le titrage du chlorure de potassium formé. Dans la discussion des nombres obtenus, EWANS part de cette idée que la distance du chlore et de l'hydroxyle dans la molécule exerce une influence prédominante sur la vitesse de formation de l'oxyde, que celle-ci doit être d'autant plus grande que ces deux radicaux sont plus rapprochés l'un de l'autre. L'espace nous manque pour approfondir les conclusions obtenues sur la constitution des sept chlorhydrines étudiées.

**Application de la cinétique chimique à la détermination de la marche des réactions chimiques.** — Nous avons déjà vu une telle application (p. 146) ; c'est surtout HEINRICH GOLDSCHMIDT et ses élèves qui ont fait un grand usage du principe. Comme exemple, examinons avec quelques détails une recherche de GOLDSCHMIDT et MERZ (2) sur la formation des couleurs azoïques. L'acide diazosulfanilique et le chlorhydrate de diméthylaniline réagissent avec une vitesse

(1) Zeitschr. physik. Chem. 7, 337 (1894).

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 670 (1897).

mesurable pour former le méthylorange, suivant l'équation brute



le travail indiqué résout la question de savoir laquelle des trois formes possibles du chlorhydrate de diméthylaniline est celle qui réagit réellement. Ces trois formes sont :

1. Le cation  $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}(\text{CH}^3)_2\text{H}^+$  ;
2. Le sel non dissocié  $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}(\text{CH}^3)_2 \cdot \text{HCl}$  ;
3. L'amine libre dissociée hydrolytiquement  $\text{C}^6\text{H}^3\text{N}(\text{CH}^3)_2$ .

De la loi de l'action des masses on peut pour chaque forme déduire la concentration en fonction de la quantité totale de l'amine déterminable par l'analyse. La vitesse de la transformation doit être proportionnelle à cette concentration, et dans le cas 1 (puisque la dissociation électrolytique est très avancée) assez exactement proportionnelle à la concentration totale, un peu diminuée toutefois par l'acide chlorhydrique en excès, qui recule la dissociation ; dans le second cas, il en est à peu près de même, mais seulement la vitesse est un peu augmentée par l'acide chlorhydrique. Aucune de ces conclusions n'est confirmée par l'expérience. Mais si l'on calcule la vitesse dans l'hypothèse 3, on obtient

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\xi,$$

équation où  $(a-x)$  est la concentration de l'acide diazoïque et  $\xi$ , celle de l'amine hydrolytiquement décomposée ; cette valeur se calcule facilement, car

$$\frac{\text{Base libre} \times \text{Acide libre}}{\text{Sel} \times \text{Eau}} = \text{const.},$$

ou bien

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = K,$$

$b$  exprimant l'acide chlorhydrique qui a pu être ajouté en excès, et  $a$  la concentration initiale de l'amine. Or  $\xi$  est très petit vis-à-vis de  $a$  et de  $x$  ; donc

$$\frac{\xi(b+x)}{a-x} = K \text{ et}$$

$$\frac{dx}{dt} = kK \frac{(a-x)^2}{b+x}$$

Cette équation a été exactement vérifiée par les mesures : l'excès d'acide chlorhydrique ( $b$ ) retarde la réaction ; la proportion transformée (comme dans la réaction du premier ordre) est

indépendante de la concentration, et les valeurs numériques de  $kK$  sont assez concordantes, ainsi que le montre le tableau suivant :

$a = 0,0282$	$b = 0,0282$	$kK = 0,0056$
0,0282	0,0564	0,0058
0,0282	0,0846	0,0055
0,0200	0,0200	0,0050
0,0350	0,0350	0,0058

**Marche des réactions incomplètes.** — Disons enfin quelques mots du cas général, où une réaction s'arrête bien avant qu'elle soit totale. Ceci a lieu dans la formation des éthers (p. 22) ; si l'on mélange, par exemple, un mol d'alcool et un mol d'acide acétique, l'équilibre s'établit lorsqu'il s'est formé les  $\frac{2}{3}$  de la quantité d'éther qui pourrait se former. La vitesse de réaction à l'époque  $t$ , où la quantité d'éther existante est  $x$ , est donnée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^2 - k'x^2,$$

où  $k$  et  $k'$  désignent les constantes de vitesses des deux réactions inverses. Introduisons dans l'équation le rapport

$$\frac{k}{k'} = 4$$

déduit de l'état d'équilibre du système, on obtient par intégration (1)

$$k = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{2 - x}{2 - 3x} = \frac{4}{3} (k - k')$$

La vitesse de formation des éthers dans les conditions précédentes a été mesurée par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES à la température ordinaire.

$t$	$x$ obs	$x$ calc.
0 jours	0,000	0,000
10 »	0,087	0,054
19 »	0,121	0,098
41 »	0,200	0,190
64 »	0,250	0,267
103 »	0,345	0,365
137 »	0,421	0,429
167 »	0,474	0,472
190 »	0,496	0,499
∞ »	0,677	0,667

(1) Pour l'effectuation de ces calculs, voir, p. ex., NERNST et SCHENFLIESS, Einführung in die math. Behandl. der Naturwissenschaften, II Aufl., p. 144 et suiv., München, 1898.

Les valeurs de  $x$  inscrites dans la troisième colonne ont été calculées par la formule théorique (1) où l'on a fait

$$k = 0,00575.$$

Excepté au commencement de la réaction, où il semble avoir existé des influences, l'accord entre le calcul et l'expérience est excellent. Nous reviendrons sur ce calcul à la fin du chapitre.

Si à une solution concentrée d'eau dans l'alcool on ajoute une petite quantité d'acide, on peut considérer la concentration de l'eau et de l'alcool comme constante et l'on a, par conséquent, pour la vitesse de réaction

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2 x; \quad (1)$$

$a$  est la quantité d'acide employée et  $x$  la quantité d'éther formée au temps  $t$ . La même équation s'applique naturellement lorsqu'on ajoute une petite quantité d'éther à un mélange d'eau et d'alcool, en désignant par  $a$  l'éther ajouté et par  $x$  la quantité décomposée au temps  $t$ ; seulement la réaction se fait dans le sens inverse. Introduisons dans l'équation précédente la constante d'équilibre

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

et intégrons, il vient

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{Ka}{K a - (1 + K) x}. \quad (2)$$

La validité de cette équation a été vérifiée dans un grand nombre d'expériences par W. KISTIAKOWSKY (2), qui a en outre apporté la preuve qu'on obtient pour  $k_1 + k_2$  la même valeur, soit dans la formation, soit dans la décomposition des éthers.

Un autre exemple de la marche d'une réaction incomplète a été trouvé par P. HENRY (3) dans l'étude de la transformation de l'acide oxybutyrique en lactone; comme pour accélérer la réaction on ajoute une grande quantité d'ions hydrogène (sous forme d'acide chlorhydrique), on peut considérer l'acide oxybutyrique plus faible comme n'étant pas du tout dissocié, et prendre pour la marche de la réaction les équations (1) et (2).

(1) GULDBERG et WAAGE, J. pr. Chem. [2], 19, 69 (1879); Classiques d'Ostwald, n° 104.

(2) Wied. Beibl. 1894, p. 295; Transformation chimique dans les systèmes homogènes; Saint-Pétersbourg, 1895; voir aussi O. KNOBLAUCH, Zeitschr. physik. Chem. 22, 268 (1897).

(3) Zeitschr. physik. Chem. 10, 96 (1892).

Dans une expérience la concentration initiale de l'acide était  $\frac{1}{5,66}$  équiv.-gr. par litre, un volume enlevé avec une pipette exigeait 18,23 cmc. d'une solution de baryte, abstraction faite de l'acide chlorhydrique ajouté. Après un certain temps, le titre devenait constant et égal à 13,28 ; donc

$$K = \frac{13,28}{18,23 - 13,28} = 2,68,$$

et la série d'expériences a donné pour la température de 25° :

$t$	$x$	$k_1 + k_2$
21	2,39	0,0411
50	4,98	0,0408
80	7,14	0,0444
120	8,88	0,0400
220	11,56	0,0404
320	12,57	0,0398
47 heures	13,28	—

Les valeurs  $t$  sont exprimées en minutes,  $x$  représente les quantités de lactone formées exprimées en cmc. de la solution de baryte,  $a = 18,23$  en la même unité. La constance de la valeur de  $k_1 + k_2$  calculée par l'équation précédente est satisfaisante.

Ainsi que l'a montré KÜSTER (1), la même formule de réaction convient pour la transformation réciproque des deux hexachloro-éto-R-pentènes ; un mélange de ces deux isomères tend vers un état d'équilibre assez variable avec la température. Faisons observer que le cas étudié par KÜSTER est celui d'un mélange liquide de deux espèces de molécules transformables l'une en l'autre sans la présence d'aucun dissolvant.

Pour l'autoracémisation, on a

$$k = k_1 = k_2, K = 1,$$

et il résulte de l'équation (2) .

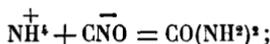
$$2k = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{a}{a - 2x} = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} - x} . \quad (3)$$

Remarquons que la moitié de  $a$  seulement se transforme ; nous

(1) Zeitschr. physik. Chem. 18, 161 (1895).

voyons alors que l'équation (1) se confond avec celle de la réaction unimoléculaire.

D'après WALKER et KAY (Journ. chem. Soc. 1897, p. 489 ; Zeitschr. physik. Chem. 24, 372, 1897), la formation de l'urée aux dépens du cyanate d'ammonium se fait selon l'équation



si  $a$  représente la quantité initiale de cyanate d'ammonium et  $\alpha$  le degré de dissociation au temps  $t$ , on a

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha^2(a-x)^2 - k'x.$$

**Multirotaion du sucre de lait.** — Que dans ce phénomène il s'agisse d'une réaction qui se fait incomplètement, c'est ce qu'a démontré C.-S. HUDSON (1), qui a ainsi expliqué pour ce cas le processus de la multirotaion dont nous avons déjà parlé (p. 131). L'hydrate du lactose et la lactone de ce sucre en solution récemment préparée changent peu à peu leur pouvoir rotatoire, parce que, dans chaque cas, il s'établit un équilibre suivant l'équation



comme on peut déterminer le pouvoir rotatoire de chacune de ces deux substances en solution fraîchement préparée, on saura déterminer par la méthode strobométrique la composition de la solution à chaque instant de la réaction et finalement l'état d'équilibre. Si l'on dissout  $a$  mols de l'hydrate dans beaucoup d'eau, on a l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x,$$

où  $x$  désigne la quantité de lactone formée. Si  $r_0$  désigne la rotation de  $a$  mols d'hydrate, on obtient par intégration, comme p. 150,

$$k + k' = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty},$$

$r$  étant la rotation variable, et  $r_\infty$ , la rotation pour l'état d'équilibre. HUDSON a trouvé les conséquences de cette équation vérifiée sous tous les rapports.

**Tautomérie.** — Considérons un mélange de deux isomères qui, comme dans le cas étudié par KÜSTER et mentionné (p. 151), sont capables de transformation réciproque, et admettons que l'équili-

(1) Zeitschr. physik. Chem. 44, 487 (1903).

bre s'établit très rapidement entre ces deux isomères ; si nous tentions, par une méthode quelconque de séparation, d'enlever à ce mélange l'un des composants, l'autre composant, par suite de la destruction de l'état d'équilibre, se transformerait partiellement en le premier, c'est-à-dire que le système réagirait comme s'il n'était formé que du premier composant. Si, au contraire, nous employons un réactif qui n'agit que sur le second composant, le mélange se comportera comme s'il n'était formé que de ce second composant. Un tel mélange serait donc capable de réagir suivant deux formules de constitution, c'est-à-dire que nous aurions le phénomène que nous avons appelé *tautomérie* (t. I, p. 336).

Selon cette conception souvent exprimée dans ces derniers temps (1), l'acide cyanhydrique, par exemple, serait un mélange des molécules NCH et CNH, qui, à la température ordinaire, peuvent se transformer si rapidement l'une en l'autre, qu'il serait impossible ou au moins fort difficile de les séparer ; de même aux hautes températures, dans le mélange étudié par KÜSTER, la séparation n'est pas possible parce que le passage d'une forme isomérique à l'autre se fait trop rapidement. D'après cette manière de voir, l'abaissement de la température serait un moyen d'isoler les deux formes tautomères.

Cette conception de la tautomérie, ainsi que KNORR (2) l'a remarqué le premier, nous fait comprendre pourquoi le phénomène ne se présente *que chez les liquides*, car les corps solides doivent toujours posséder une structure déterminée.

Ce qui est surtout péremptoire en faveur de notre idée de la tautomérie, c'est que dans beaucoup de cas on a pu séparer les isomères et étudier leur transformation réciproque. Ainsi CLAISEN (3), pour le tribenzoylméthane et autres substances analogues, et W. WISLICENUS (4), pour l'éther formylphénylacétique, ont pu isoler les formes énolique et cétonique. Celles-ci ne se distinguent pas seulement par leur point de fusion mais encore par leur allure chimique, par exemple, l'acidité de la forme énolique et la neutralité de la forme cétonique. Ce qui est particulièrement caractéristique, ce sont les colorations intenses de la forme énolique par le chlorure ferrique, qui ont fourni à WISLICENUS le moyen de suivre la marche de la transformation et de mettre en évidence l'éta-

(1) On trouve déjà des idées analogues chez VAN LAAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 648 (1885).

(2) Lieb. Ann. **306**, 345 (1899).

(3) Lieb. Ann. **291**, 25 (1896).

(4) Lieb. Ann. **291**, 147 (1896).

blissement de l'équilibre. Il faut encore remarquer que la vitesse de réaction dépend beaucoup du dissolvant ; comme pour beaucoup d'autres réactions, elle est la plus grande dans l'alcool méthylique, puis dans l'alcool éthylique et dans l'éther, et enfin elle est moindre dans le chloroforme et dans le benzène.

HANTZSCH (1) a fait de très intéressantes observations sur le passage des formes tautomères l'une en l'autre dans le nitrophénylméthane et autres corps analogues, et il a montré avec quelle netteté on peut suivre la transformation par la mesure de la conductivité électrique. Ces composés réagissent comme véritables corps nitrés ou comme corps isonitrés :



Phénylnitrométhane vrai. Neutre. Stable à l'état libre ; en solution alcaline, il passe à la seconde forme.



Isonitrophénylméthane. Acide. Instable à l'état libre, stable à l'état de sel.

Le passage de la seconde substance, acide, à la première, neutre, se reconnaît par la diminution de la conductivité, qui, finalement, disparaît totalement. La transformation inverse a lieu quand on dissout la première forme dans un alcali. On observe aussi une diminution progressive de la conductivité, qui provient de ce que par l'alcali libre et le phénylnitrométhane neutre il se forme le sel alcalin de l'isonitrophénylméthane, par conséquent, qu'à la place de l'ion hydroxyle il se forme l'ion beaucoup moins mobile de cet acide. Au contraire de la formation des sels par les acides libres, la neutralisation se fait ici en un temps mesurable, nécessaire pour la transformation de la substance neutre en acide. HANTZSCH désigne de telles combinaisons, qui primitivement ne sont pas des acides, sous le nom de *pseudo-acides*. Ces corps sont caractérisés par un coefficient de température de la conductivité considérable et croissant avec la température, ainsi que par une constante de dissociation exceptionnellement grande et variable avec la température, et aussi, dans certaines conditions, par des changements de coloration provoqués par la variation de température.

Dans son étude sur les modifications de l'acétaldéhyde, HOLLEMANN (2) a donné un très bel exemple de l'équilibre entre les diverses modifications d'une substance et DIMROTH (3) en a fourni pour la vitesse de telles transformations.

D'après ces recherches on peut admettre d'une façon générale

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 129 (1903).

(3) Lieb. Ann. **335**, 1 (1904).

que la tautomérie (et toute « isomérisation d'équilibre » en général) n'est qu'une sorte d'isomérisation où la vitesse de transformation réciproque est très considérable (1).

**Influence du milieu.** — En toute rigueur, on ne peut espérer la constance du coefficient de vitesse pendant le cours d'une réaction que dans les systèmes où la *nature du milieu* n'éprouve aucun changement essentiel par suite de la transformation chimique qui s'accomplit; cette condition n'est certainement qu'imparfaitement réalisée dans l'éthérisation que nous avons précédemment considérée, pendant laquelle la nature du milieu se modifie sensiblement, mais selon toute probabilité elle l'est parfaitement dans les systèmes gazeux et certainement dans les réactions qui se font en solution étendue. Effectivement, c'est dans ces dernières que nous trouvons les vérifications les plus insignes de la loi de l'action des masses dans son application à la cinétique chimique.

La question de la variation de la vitesse de réaction avec la nature du milieu dans lequel s'opère la transformation n'a été abordée jusqu'ici que dans des cas particuliers. Pour ce qui concerne les systèmes gazeux, de ce fait qu'un équilibre dans un tel système, par exemple la dissociation d'un gaz, n'est pas déplacé par le mélange avec un autre gaz indifférent, il résulte indubitablement que les deux vitesses de réaction inverses qui se compensent dans l'équilibre sont influencées de la même façon, si toutefois elles le sont; l'hypothèse la plus vraisemblable, c'est que *ces deux vitesses demeurent inaltérées*, c'est-à-dire que les gaz indifférents sont sans influence sur la vitesse de réaction. En fait, E. COHEN (2) a constaté que la vitesse de décomposition de l'hydrogène arsénié n'est pas modifiée par la présence de l'hydrogène ou de l'azote.

Le problème, si intéressant pour diverses raisons, qui consiste à déterminer comment varie avec la nature du dissolvant la vitesse de réaction d'un processus chimique qui s'accomplit au sein d'une solution, a été abordé pour la première fois d'une façon méthodique par MENCHOUTKINE (3), qui a choisi pour cela la réaction de formation de l'iodure de tétréthylammonium par la triéthylamine et l'iodure d'éthyle :



(1) Un exposé détaillé des idées sur la tautomérie et des résultats d'expérience a été donné par RABE Lieb Ann. **313**, 129 (1900).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 483 (1898).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 41 (1890).

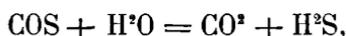
Un volume du mélange des deux substances était toujours dilué dans 15 volumes d'un dissolvant et maintenu à 100°, en tube scellé, pendant un temps déterminé, après quoi on titrait la base, ce qui donnait le progrès de la réaction. Celle-ci, dans tous les 23 dissolvants étudiés, se faisait toujours complètement et conformément à la formule des réactions bi-moléculaires, mais les valeurs du coefficient de vitesse  $k$  variaient considérablement avec la nature du dissolvant, comme le montre le tableau suivant :

Dissolvant	$k$	Dissolvant	$k$
Hexane . . . . .	0,000180	Alcool méthylique . .	0,0516
Heptane . . . . .	0,000235	Alcool éthylique. . .	0,0366
Xylène. . . . .	0,00287	Alcool allylique. . .	0,0433
Benzène . . . . .	0,00584	Alcool benzylique . .	0,133
Acétate d'éthyle . . . .	0,0223	Acétone. . . . .	0,068
Ether éthylique. . . . .	0,000757		

La présence d'un groupe hydroxyle, ainsi que celle de liaisons non saturées, dans la molécule est favorable à la vitesse de réaction ; dans les séries homologues, cette vitesse, en règle générale, diminue quand le poids moléculaire augmente.

Un fait qui semble des plus remarquables, c'est que les dissolvants qui possèdent vis-à-vis des substances dissoutes une grande « *force dissociante* » (voir t. I, p. 308 et t. II, p. 33) sont précisément, au moins d'une façon générale, ceux qui donnent au corps dissous la plus grande vitesse de réaction ; comme MENCHOUTKINE n'a pas manqué de le faire observer, il est certainement impossible de rapporter les énormes différences dans les constantes de vitesse à une simple action physique du dissolvant, telle que celle qui consisterait à changer le nombre des collisions des molécules.

Des substances indifférentes ajoutées au dissolvant peuvent aussi changer la « nature du milieu » et modifier sensiblement la vitesse de réaction ; peut-être l'action des sels neutres, mentionnée p. 130, se ramènerait-elle en partie à telle influence. D'après une recherche approfondie de БУСЬВÖCK (1) sur l'effet de l'addition d'une substance étrangère sur la transformation de l'oxysulfure de carbone en solution dans l'eau,



il semble qu'il y ait une relation avec le frottement intérieur.

(1) Zeitschr. physik. Chem. 23, 123 (1897).

D'après les expériences que nous possédons jusqu'ici, la vitesse de réaction dans l'état gazeux, au moins aux températures ordinaires, est, à peu d'exceptions près, extrêmement faible ; l'état gazeux est donc un milieu qui, en raison de sa force dissociante extrêmement minime, ne donne aux substances qui s'y trouvent qu'une très faible faculté de réaction. Si du gaz tonnant, par exemple, réagit uniquement au contact des parois du vase, nous pouvons encore exprimer ce fait en disant que les gaz adsorbés ou dissous par les parois du vase constituent un « milieu de grande faculté de réaction » ; la vitesse de réaction du gaz tonnant est, comme on sait, encore plus grande à la surface du platine. De même de nombreux *phénomènes catalytiques* peuvent sinon s'expliquer, du moins se ramener aux influences de milieu examinées dans ce paragraphe.

Ainsi A. STOCK et M. BODENSTEIN (2) ont prouvé d'une façon concluante que la décomposition de l'hydrogène antimonié ne se fait que dans la mince couche gazeuse adsorbée par l'antimoine métallique ; comme l'épaisseur de la couche adsorbée croît plus lentement que la concentration, on a l'équation

$$-\frac{dC}{dt} = kC^\varepsilon,$$

où C est la concentration de l'hydrogène antimonié dans la phase gazeuse ;  $\varepsilon < 1$  (ici  $\varepsilon = 0,6$ ).

**Catalyse (3).** — Dans ce qui précède, particulièrement dans l'étude de la décomposition des éthers et de l'inversion du sucre de canne, nous avons rencontré ce fait remarquable que beaucoup de réactions se font beaucoup plus rapidement en présence de certaines substances, principalement des acides. BERZÉLIUS a donné à ce phénomène le nom de catalyse. Nous appellerons ainsi *l'augmentation de la vitesse de réaction due à la présence de certaines substances dont la quantité ne varie pas (ou ne varie que très peu) pendant la durée de la réaction, celle-ci pouvant d'ailleurs se faire en l'absence de ces substances.* Les acides et les bases paraissent exercer une action catalytique dans toutes les réactions qui se font

(1) D'autres expériences sur l'influence du milieu ont été faites par C. TUBANDT, Lieb. Ann. **354**, 259 (1907), qui a mesuré la vitesse d'inversion de la menthone.

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 570 (1907).

(3) OSTWALD a donné un résumé des phénomènes catalytiques dans une conférence à la Société des naturalistes à Hambourg, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 995 (1891).

avec absorption ou élimination d'eau, et leur effet est en réalité proportionnel à la concentration des ions hydrogène et hydroxyle, respectivement ; BREDIG et ses élèves ont montré que la décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée catalytiquement par les ions I (1), et la condensation de deux molécules de benzaldéhyde en benzoin, par les ions CN (2). Une des catalyses les plus anciennement connues et les plus importantes dans l'industrie, c'est l'oxydation de l'anhydride sulfureux par l'oxygène avec formation d'acide sulfurique en présence des oxydes de l'azote. Un autre exemple de catalyse bien connu, c'est l'augmentation extraordinaire de la vitesse de combustion de l'hydrogène et de l'anhydride sulfureux en présence du platine finement divisé. Enfin mentionnons encore les intéressantes expériences de DIXON (3) et de BAKER (4), qui ont conduit à ce résultat, qu'un grand nombre de réactions gazeuses, telles que la combustion de l'oxyde de carbone, la dissociation de la vapeur de sel ammoniac, l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels des métaux lourds, ne se font pas du tout en l'absence de vapeur d'eau.

La catalyse « négative », c'est-à-dire le ralentissement d'une réaction par l'addition d'un autre corps, qui a été parfois observée, paraît basée sur la destruction des catalyseurs « positifs » par la substance retardatrice (5).

Un catalyseur ne peut naturellement pas influencer l'affinité d'un phénomène ; car ceci serait contraire au second principe de la thermodynamique, d'après lequel l'affinité, mesurable par le travail maximum dans un phénomène isotherme, ne dépend que de l'état initial et de l'état final. L'action d'un catalyseur ne s'étend donc pas à la force impulsive d'une réaction, mais seulement à la résistance qui s'oppose à sa progression, ainsi que cela a été reconnu depuis longtemps.

Comme le catalyseur ne participe pas lui-même à la réaction, la constante d'équilibre ne change pas par sa présence. Celle-ci, d'après ce que nous avons vu p. 10, est égale au rapport des constantes des vitesses de réaction dans les deux sens opposés. *Un catalyseur doit donc toujours modifier aussi la vitesse de la réaction inverse.* Si par addition d'un catalyseur la vitesse de formation

(1) Zeitschr. physik Chem **47**, 185 (1905).

(2) Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 582 (1905).

(3) Trans. Roy. Soc. **175**, 617 (1884). Journ. Chem. Soc. **49**, 94 et 384 (1886).

(4) Journ. Chem. Soc. 1894, 603-610.

(5) Voir à ce sujet TITOFF, Zeitschr. physik. Chem. **45**, 641 (1903).

(6) Voir p. ex. HELMHOLTZ, Conservation de la force.

d'une substance est augmentée, la même addition devra également augmenter la vitesse de décomposition. Un exemple est ce fait connu que la formation des éthers, aussi bien que leur saponification, est plus rapide en présence des acides. L'observation de BAKER, qu'en l'absence de vapeur d'eau, d'une part, le chlorure d'ammonium gazeux ne se dissocie pas, et, d'autre part, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique secs ne se combinent pas, s'explique de ce point de vue.

Il n'existe pas actuellement de théorie générale des phénomènes catalytiques. Pour les expliquer on a souvent invoqué la formation de produits transitoires, qui prennent naissance aux dépens du catalyseur et de la substance réagissante ; ces produits, dont l'existence a pu être démontrée dans beaucoup de cas, se décomposent ensuite en le catalyseur et le produit final de la réaction. Ainsi dans la préparation de l'acide sulfurique on a cherché à expliquer le rôle des oxydes de l'azote par la formation d'acide

nitrosylsulfurique  $\text{SO}^2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO} \end{matrix}$  aux dépens du mélange d'anhydride

sulfureux, d'oxydes d'azote et d'air ; ce corps se décompose ensuite par l'eau en acide sulfurique et acide nitreux. Si les vitesses de ces réactions intermédiaires sont plus grandes que la vitesse de la transformation totale, on peut instituer des expériences de vérification de la théorie ; mais jusqu'ici on n'a pu donner une preuve certaine de cette théorie de la catalyse que dans un petit nombre de cas ; cependant elle paraît plausible dans la plupart des cas.

Dans les catalyses en systèmes hétérogènes, notamment dans l'accélération des réactions gazeuses par la platine, il est très vraisemblable que le phénomène dépende de la dissolution ou de l'adsorption des gaz par le métal.

Les solutions métalliques colloïdales agissent, d'après les observations de BRÉDIG (1), comme le métal lui-même. L'action sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène est encore sensible pour une dilution de la solution colloïdale de platine allant jusqu'à  $\frac{1}{70.000.000}$  de mol par litre. Par son activité catalytique, la solution colloïdale de platine, à divers points de vue, rappelle les ferments organiques (voir plus loin), et c'est pourquoi BRÉDIG l'a appelée un « ferment inorganique ». Cette analogie apparaît d'une façon particulièrement frappante dans la variation de son action avec le

(1) Anorganische Fermente. Leipzig 1900. — Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 258 (1899).

temps et la température, et dans la possibilité de l'« empoisonner », c'est-à-dire de la rendre inactive par des substances telles que l'hydrogène sulfuré, l'acide cyanhydrique, etc., qui sont des poisons pour les organismes.

**Autocatalyse.** — On trouve une action catalytique des acides dans la transformation des oxyacides en lactones, dont la vitesse a été étudiée par HJELT (1), et particulièrement sous le rapport de la catalyse par HENRY (p. 150) et COLLAN (2). Ainsi, par exemple, l'acide  $\gamma$ -oxyvalérique en solution aqueuse se transforme en valérolactone avec élimination d'eau, et, comme il est de règle dans de tels phénomènes, la présence d'un acide étranger accélère la réaction ; ce sont naturellement les ions hydrogène qui sont à proprement parler l'agent catalyseur. Maintenant l'acide lui-même est en partie dissocié électrolytiquement, c'est-à-dire que dans la solution d'acide oxyvalérique il existe déjà, avant l'addition d'acide étranger, des ions hydrogène libres, et il est à penser que ceux-ci exercent également une action catalytique, c'est-à-dire que l'acide est *autocatalysé* (3). Cette présomption est facile à vérifier par l'expérience. Si à l'acide on ajoute un de ses sels neutres, d'après les lois de la dissociation, celle-ci recule, c'est-à-dire que le nombre des ions H libres diminue considérablement. L'addition du sel de sodium, par exemple, doit donc ralentir fortement la transformation de l'acide en lactone. Effectivement, en présence de son sel de sodium l'acide conservait son titre presque non altéré pendant des jours entiers. Une autre conséquence de cette supposition qui est également bien vérifiée par l'expérience, c'est que la transformation de l'acide en lactone ne se fait pas selon l'équation de la réaction unimoléculaire, mais que la vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle au produit des concentrations de l'acide non dissocié et des ions hydrogène.

**Réactions de fermentation.** — Les ferments ou enzymes sont des substances de constitution inconnue tirées des organismes animaux ou végétaux, qui accélèrent de nombreuses transformations, en général avantageuses à l'organisme ; dans le cas contraire ils peuvent agir comme poisons (toxines). Parmi les phénomènes catalytiques, ces réactions de fermentation occupent une position spéciale sous certains rapports : à chaque transformation

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 1236 (1891).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **10**, 130 (1892).

(3) OSTWALD, Sachs. Akad. Ber. 1890, p. 189.

correspond en général un ferment particulier qui l'accélère (tandis que les ions hydrogène, par exemple, accélèrent des classes entières de réactions chimiques); de plus les ferments sont à un haut degré sensibles aux influences extérieures, en particulier aux fortes concentrations des substances réagissantes ou des produits de la réaction, et aussi aux températures élevées; c'est pourquoi il y a souvent un optimum de réaction relativement à la composition de la solution, et toujours relativement à la température.

Cependant ces particularités ne sont pas essentielles et ne doivent pas empêcher de ranger les ferments dans la catégorie des catalyseurs. Les ferments accélèrent toujours des réactions qui se produisent spontanément et tendent vers un état d'équilibre qui dépend des concentrations des substances réagissantes; on a même observé des cas où le même ferment accélère l'établissement de l'équilibre en favorisant indifféremment l'une ou l'autre des deux transformations inverses. Ainsi, selon E. PORTEVIN (1), le ferment pancréatique n'est pas seulement capable de décomposer les graisses en acides gras et glycérine, mais encore de reformer la graisse par l'union de ses composants.

SEMPER (2) a trouvé que la catalyse du peroxyde d'hydrogène par l'hémase a la marche d'une réaction unimoléculaire; mais en général on trouve des relations assez compliquées, parce que les enzymes, en raison de leur très grande sensibilité, possèdent une force catalytique variable.

**Cinétique des systèmes hétérogènes.** — La vitesse de la réaction dans les systèmes hétérogènes ne présente pas le même intérêt théorique que dans les systèmes homogènes, car elle dépend dans une large mesure de la grandeur et de la constitution de la surface de séparation des phases réagissantes, ainsi que d'autres circonstances secondaires, telles que la diffusion et l'agitation.

Pour la dissolution chimique des substances solides, par exemple dans les acides ou agents analogues, nous pouvons admettre les règles suivantes: la vitesse de transformation est à chaque instant proportionnelle: 1° à l'étendue  $S$  de la surface de contact du solide et du dissolvant; 2° à la concentration de l'acide. Dési-

(1) C. R. **136**, 1152 (1903). Voir aussi BODENSTEIN et DIETZ, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 1906.

(2) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 287 (1903).

(3) Voir en particulier les recherches de HENRI, Lois générales de l'action des diastases, Paris, 1903.

gnons par  $a$  le titre acide de la solution au commencement de la réaction, au temps  $t = 0$  ; au temps  $t$ , lorsque  $x$  équivalents du solide se seront dissous, ce titre sera  $a - x$  ; il résulte des règles précédentes que la vitesse de réaction est exprimée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = kS(a - x), \quad (1)$$

qui par intégration, en supposant que pendant la dissolution la surface est maintenue constante, donne

$$\text{Lg} \frac{a}{a-x} = kSt,$$

$k$  représentant le coefficient de vitesse.

BOGUSKI (1) a pu vérifier assez bien cette formule en mesurant la vitesse de dissolution du marbre de Carrare dans les acides. Une plaque de marbre pesée était plongée dans l'acide puis après un temps déterminé on la retirait, la séchait et on la pesait de nouveau ; la diminution de poids donnait les valeurs de  $x$  correspondant aux temps  $t$ . Des solutions équivalentes de HCl, HBr et HNO<sup>3</sup> agissaient avec la même vitesse sur le marbre. Plus tard SPRING a étudié spécialement l'influence de la température ; il a trouvé qu'à des élévations de température de 15° à 35° et de 35° à 55° correspondait une duplication de la vitesse, et que par conséquent la température exerce dans les systèmes hétérogènes une action accélératrice aussi considérable que celle qui a été constatée dans les systèmes homogènes. Le spath d'Islande a présenté une vitesse de dissolution un peu différente, selon que l'attaque avait lieu suivant l'une ou l'autre des deux directions cristallographiques principales (2) ; le rapport des vitesses de réaction dans les directions de la section transversale et de la section longitudinale était 1,13 à 15°, 1,15 à 35°, et 1,14 à 55°.

Pour pénétrer plus profondément dans l'étude théorique de tels phénomènes, nous allons d'abord considérer le cas le plus simple, celui de la dissolution d'un solide dans un liquide, par exemple de l'acide benzoïque dans l'eau. Si l'on désigne par  $c$  la concentration dans l'eau à l'époque  $t$ , et par  $c_0$  la concentration de saturation, l'équation (1) devient dans le cas actuel,

$$\frac{dc}{dt} = kS(c_0 - c)$$

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1646 (1876) ; voir aussi BOGUSKI et KAJANDER, *ibid.*, **10**, 34 (1877).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 209 (1887).

(3) SPRING, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 13 (1888).

NOYES et WHITNEY (1) ont pu non seulement vérifier très bien cette équation sur l'exemple indiqué, dans le cas où l'on avait soin d'agiter d'une façon constante, mais encore ils ont pu l'expliquer par une hypothèse simple et lumineuse ; ils admettent qu'à la surface limite du solide et de la solution la concentration est toujours celle de la saturation ; la vitesse de dissolution, d'après cela, serait déterminée uniquement par la vitesse de diffusion dans l'intérieur de la solution de la substance qui est en solution saturée dans la couche limite. Par l'agitation, l'épaisseur de la couche adhérente au cristal se trouve diminuée et le parcours de diffusion est raccourci.

Cette hypothèse, comme je l'ai montré (2), peut, par une généralisation très plausible, être utilisée pour l'étude théorique de toutes les réactions dans les systèmes hétérogènes. *Il est très vraisemblable que l'équilibre s'établit avec une vitesse infiniment grande pratiquement (par rapport à la vitesse de diffusion) dans chaque couche de séparation des deux phases.*

Si donc l'accomplissement des réactions chimiques dans les systèmes hétérogènes exige des temps assez considérables, cela s'expliquerait dans l'hypothèse précédente, parce que, s'il n'y a pas d'autres phénomènes lents, comme les faibles vitesses de réaction dans les systèmes homogènes, qui ralentissent la transformation, la marche de la réaction sera sous la dépendance des seules vitesses de diffusion, et ici, dans la dissolution chimique des solides dans les liquides, il ne s'agira en général que des vitesses de diffusion dans la phase liquide ; parfois cependant il y aura aussi lieu de tenir compte de la vitesse de diffusion dans la phase solide.

L'hypothèse précédente, comme l'auteur l'a montré (l. c.) et comme E. BRUNNER (3) l'a vérifié par une étude expérimentale approfondie, nous donne le moyen de traiter théoriquement la question de la vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes. Dans les conditions d'une agitation suffisamment énergique et maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience, on doit admettre que la solution a une composition homogène et qu'à la surface du solide est une couche adhérente d'épaisseur constante  $\delta$ , dans laquelle se fait la diffusion. Considérons, par exemple, la dissolution de la magnésie dans les acides ; d'après le principe précédent, il y a au contact de la magnésie elle-même un

(1) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 689 (1897).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 52 (1904).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 56 (1904).

faible titre alcalin et la concentration de l'acide libre y est par conséquent très petite ; dans ces conditions, pendant le temps  $dt$  la quantité

$$SD \frac{a-x}{\delta} dt$$

va diffuser vers la magnésie, et une quantité équivalente de magnésie va passer en solution ; D représente ici le coefficient de diffusion de l'acide. Le coefficient de réaction  $k$  de l'équation (1) est ici

$$k = \frac{D}{\delta} . \quad (2)$$

Si l'épaisseur  $\delta$  de la couche adhérente pour un mode et une vitesse d'agitation donnés a été déterminée par une première expérience, on peut calculer le coefficient de vitesse  $k$  en valeur absolue. Ainsi après avoir, par la mesure de la vitesse de dissolution de l'acide benzoïque, trouvé  $\delta = 0,03$  mm., BRUNNER a pu calculer la vitesse de dissolution de la magnésie dans divers acides.

Ce qui est déterminant dans l'attaque de la magnésie par les acides, ce n'est pas, comme on l'avait admis, la force de ceux-ci, mais seulement leur pouvoir diffusif ; ainsi l'acide acétique, plus diffusif, agit plus rapidement que l'acide benzoïque, bien que ce dernier soit notablement plus fort (p. 85).

Puisque dans les réactions chimiques qui ne se font qu'à la surface limite de deux phases, il s'agit principalement de phénomènes de diffusion, il n'est pas admissible de chercher à déduire l'ordre de telles réactions (p. 145) de l'observation de leur marche, ainsi qu'on l'a fait quelquefois dans ces derniers temps ; cette déduction n'est basée que sur la considération cinétique de la probabilité du choc dans les systèmes homogènes (p. 9), mais elle n'a plus aucun point d'appui dès qu'on veut l'étendre aux systèmes hétérogènes.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la vitesse de diffusion n'est déterminante pour la marche de la réaction que *si d'autres phénomènes retardateurs* (formation de minces couches de passage comme dans la dissolution du marbre par l'acide sulfurique, etc.) *n'interviennent pas*, et en particulier si aucun processus se passant lentement en solution homogène n'est lié au progrès de la réaction. Ainsi l'anhydride arsénieux se dissout dans l'eau beaucoup plus lentement qu'on ne pourrait l'espérer d'après sa vitesse de diffusion ; ici il est manifeste qu'un processus d'hydratation assez lent vient se superposer au phénomène de la simple dissolution

et que c'est de lui que dépend la vitesse de la transformation (1). — Au point de vue expérimental il y a d'ailleurs cette grande différence que, si c'est seulement la vitesse de diffusion qui est déterminante, l'influence de l'agitation est très grande ; mais dans l'autre cas, où viennent s'ajouter des phénomènes à marche lentes, l'influence de l'agitation disparaît ou est tout au moins fortement diminuée.

Même chez les catalyseurs, qui donnent à la réaction une vitesse pratiquement infinie, c'est encore simplement la vitesse avec laquelle les substances réagissantes se diffusent à la surface limite, qui est déterminante de la marche de la réaction ; naturellement il faut dans chaque cas particulier examiner si l'on a affaire à un tel catalyseur (NERNST, l. c. p. 53). Le platine bien platiné, par exemple, décompose en pratique instantanément le peroxyde d'hydrogène, de sorte que la vitesse de décomposition de cette substance ne dépend que de la vitesse avec laquelle elle arrive sur la surface du platine (2).

C'est la théorie que nous avons développée qui a permis de calculer pour la première fois en valeur absolue les vitesses des réactions chimiques.

BODENSTEIN et FINK (Zeitschr. physik. Chem., **60**, 1, 1907) ont développé avec succès des points de vue analogues pour la marche de la réaction de combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène à la surface du platine chauffé (*procédé de contact*). La vitesse à la surface du platine est très grande ; mais comme ce dernier se recouvre d'une pellicule adsorbante de trioxyde, il en résulte, puisque les substances doivent se diffuser à travers cette pellicule, un retard dont dépend la marche de la réaction. — Dans la décomposition de l'hydrogène antimonié, la réaction a lieu (comme il a déjà été dit p. 157) dans la pellicule adsorbante, qui constitue ici un milieu de grande vitesse de réaction (voir STOCK et BODENSTEIN, Ber. chem. Ges. **40**, p. 570, 1907). — Pour l'intelligence de ces phénomènes la loi de l'adsorption exposée p. 69 et suiv. est de haute importance.

La *vitesse linéaire de cristallisation*, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle la

(1) Les remarques précédentes, qui sont d'ailleurs développées dans le travail cité de BRUNNER, paraîtront évidentes au lecteur éclairé ; cependant je ne pouvais les passer sous silence, car on trouve dans la littérature récente des malentendus contre lesquels il est bon d'être prévenu. G. N. LEWIS, se basant sur ce que la théorie n'est pas applicable à de tels cas, où d'après les principes logiques les plus simples elle ne peut pas l'être, va jusqu'à y voir une « réfutation » de la théorie (voir Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, p. 899, 1906) ; je ne puis saisir la raison réelle de cette manière de voir.

(2) BREDIG, Zeitschr. f. Elektrochemie, **12**, 581 (1906). Des expériences de l'auteur, non encore publiées, ont montré que, si pour une agitation déterminée l'épaisseur de la couche adhérente a été établie par des essais particuliers, on peut calculer la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

formation de cristaux provoquée en un point s'avance dans un liquide sous-refroidi contenu, par exemple, dans un tube de verre, a été étudiée par GERNEZ (1882), MOORE (1893) et particulièrement d'une façon théorique et expérimentale approfondie par G. TAMMANN (FRIEDLANDER et TAMMANN, Zeitschr. physik. Chem. **24**, 152, 1897 ; TAMMANN, *ibid.* **25**, 444 ; **26**, 307, 1898 ; **29**, 51, 1899). La marche en général est telle que la vitesse augmente d'abord avec le degré du sous-refroidissement, atteint un maximum, et ensuite diminue pour un fort sous-refroidissement ; la diminution peut être telle que la vitesse de cristallisation tombe pratiquement à zéro et que le liquide sous-refroidi perd la faculté de cristalliser et prend une constitution vitreuse. La vitesse maximum de cristallisation est, par exemple, 60.000 pour le phosphore, 370 pour l'azobenzène, 55 pour le benzophénone, 4 pour le salol, 1 pour le bétol, en mm. par minute ; elle varie donc énormément d'une substance à une autre.

Selon TAMMANN, la signification des phénomènes remarquables ici observés est la suivante. A la surface limite entre le solide et le liquide règne la température de congélation et c'est donc (pour un sous-refroidissement qui n'est pas trop considérable) la vitesse de cristallisation correspondant à cette température que l'on mesure, vitesse qui est par conséquent indépendante, entre certaines limites, du degré de sous-refroidissement. Pour un faible sous-refroidissement (moindre qu'environ 15°) la vitesse devient moindre, en partie parce que les impuretés inévitables ont pour un faible sous-refroidissement une influence très sensible, et en partie parce que le nombre des germes de cristallisation est encore trop faible ; il résulte de là que la vitesse de cristallisation devient très petite pour les faibles sous-refroidissements, et qu'elle croît d'abord à peu près proportionnellement au sous-refroidissement et atteint ensuite un maximum. Par contre, pour un très fort sous-refroidissement, la chaleur de fusion ne suffit plus pour porter la surface de séparation du liquide et du solide à la température de congélation ; cet abaissement de la température produit alors la diminution considérable de la vitesse de congélation pour un fort sous-refroidissement. Une application de ces principes au phénomène de la *dévitrication* (cristallisation spontanée des substances amorphes) a été donnée par GÜRTLER, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 268 (1904).

Il était important d'établir ce fait, que de petites impuretés influencent fortement la vitesse de cristallisation (BOGOJAVLENSKY, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 585, 1898) ; on peut utiliser ce phénomène pour décider si un mélange liquide homogène qui se solidifie, comme  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , est considérablement dissocié ou non. Dans le premier cas, l'addition d'une petite quantité de l'un des composants n'influence que peu la vitesse de cristallisation, tandis qu'elle l'influence beaucoup dans le second cas. — Voir à ce sujet l'intéressante étude de F. A. LIDBURY, *ibid.* **39**, 453 (1902).

**Nature cinétique de l'équilibre physique et de l'équilibre chimique.** — A la fin de nos considérations sur la marche des phénomènes chimiques, revenons encore à l'explication des « états d'équilibre ». Nous avons déjà vu que, suivant la théorie moléculaire cinétique, tout état d'équilibre entre des substances capables de transformations inverses, que ce soit un équilibre de nature physique ou chimique, qu'il ait lieu dans un système homogène ou hétérogène, ne doit pas être considéré comme statique,

mais comme dynamique ; conformément à cette conception, nous n'admettons pas qu'à l'équilibre la transformation matérielle ait cessé, mais qu'elle se fait dans un sens avec la même vitesse que dans l'autre, et que pour cette raison on n'observe en somme aucune variation du système.

De cette façon nous avons rendu compte de l'équilibre entre l'eau et sa vapeur (T. I, p. 243), entre l'alcool et l'acide acétique d'une part et l'éther et l'eau, d'autre part (p. 7), entre un même gaz qui se trouve en solution et à l'état gazeux, entre deux dissolvants qui se partagent une même substance (p. 60), etc. Dans tous ces cas l'état d'équilibre était caractérisé parce qu'à chaque instant la transformation dans un sens de l'équation de réaction était de même grandeur que dans le sens opposé.

Maintenant une question s'élève : *quelle est la grandeur de cette transformation dans chaque cas particulier ?* Il est en tout cas évident que dans l'esprit de notre conception moléculaire cette question est parfaitement justifiée et que son objet a une signification physique définie, quand même il serait impossible de lui fournir une réponse expérimentale directe. Ainsi il est certainement intéressant de savoir combien, pendant l'unité de temps, il se forme d'éther et d'eau dans l'état d'équilibre entre ces substances et entre l'alcool et l'acide acétique ; la même quantité doit naturellement se transformer pendant le même temps en alcool et acide acétique.

En fait la réponse à cette question n'est possible que dans les cas où nous pouvons mesurer la vitesse de réaction d'une transformation qui ne se fait pas totalement, comme, par exemple, dans le cas que nous venons de mentionner ; désignons toujours par  $k$  et  $k'$  les coefficients qui correspondent aux vitesses de réaction partielles dans les deux directions opposées de l'équation de réaction ; la mesure de la vitesse effective fournit la différence

$$k - k',$$

et la mesure du rapport d'équilibre donne

$$\frac{k}{k'},$$

d'où l'on peut calculer  $k$  et  $k'$ , et par suite la transformation réciproque à l'état d'équilibre.

De la vitesse d'éthérification mesurée expérimentalement pour des quantités équivalentes d'alcool et d'acide, nous avons trouvé

$$k - k' = \frac{3}{4} \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{2-x}{2-3x},$$

et cette valeur, en comptant la quantité transformée  $x$  en équivalents et le temps  $t$  en jours (p. 149), était

$$\frac{4}{3}(k - k') = 0,00575.$$

De plus (p. 24)

$$\frac{k}{k'} = 4,$$

d'où

$$k = 0,00575.$$

Comme il y a lors de l'équilibre  $\frac{1}{3}$  d'équivalent d'alcool et d'acide libres, il en résulte que la vitesse de transformation (précédemment désignée comme « partielle ») est dans l'état d'équilibre

$$v = 0,00575 \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0,0064.$$

Donc en un jour, dans un système en équilibre constitué par  $\frac{1}{3}$  mol d'alcool +  $\frac{1}{3}$  mol d'ac. acétique +  $\frac{2}{3}$  mol d'éther +  $\frac{2}{3}$  mol d'eau, il s'unit seulement

0,00064 mols

d'alcool et d'acide acétique, et la même quantité se reforme naturellement pendant le même temps. La faiblesse de ce nombre montre que l'on ne doit pas se figurer cet échange réciproque comme tumultueux ; à la vérité la vitesse augmente avec la température (le nombre indiqué se rapporte à la température ordinaire) dans la même mesure que  $k - k'$ , c'est-à-dire très rapidement.

Insistons encore sur ce que la loi de l'action des masses doit être considérée comme *un fait d'expérience solidement établi* et par conséquent indépendant de toute spéculation moléculaire théorique ; quand même celle-ci se montrerait un jour insuffisante et en particulier que la conception cinétique de l'équilibre physique et chimique se trouverait être inadmissible (1), les lois de la transformation de la matière développées dans ce Livre resteraient absolument intactes. Bien plus, toute théorie nouvelle doit assumer la tâche de rendre compte à sa façon du fait expérimental de l'action chimique des masses. Nous verrons dans le Livre IV jusqu'à quel point la loi de l'action chimique des masses peut être établie *par la thermodynamique*, c'est-à-dire indépendamment de toute hypothèse moléculaire.

(1) Ceci est d'ailleurs d'autant moins probable (4) que c'est précisément la cinétique chimique (p. 144 et 146) qui a fourni les confirmations les plus surprenantes.

## LIVRE IV

### Les transformations de l'énergie (Théorie de l'affinité II).

---

#### CHAPITRE PREMIER

##### THERMOCHEMIE I. APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE DE LA CHALEUR

**Généralités.** — Dans le Livre précédent nous avons étudié les transformations de la matière dans leur dépendance des rapports quantitatifs des substances réagissantes ; nous avons supposé que le déplacement de l'équilibre et la marche de la réaction s'effectuaient d'une façon isotherme ; excluant les élévations de température, l'apport d'énergie électrique et l'action de la lumière, nous avons considéré les transformations chimiques au seul point de vue de la matière sans avoir égard aux changements d'énergie qui les accompagnent.

En plus des rapports quantitatifs, l'état d'équilibre et la vitesse de réaction sont encore sous la dépendance d'un certain nombre d'autres facteurs, dont l'action sur le système considéré peut être supposée ramenée à des apports ou à des enlèvements d'énergie ; ces facteurs sont principalement la température, la pression, l'électricité et la lumière. Inversement, une transformation chimique est accompagnée de changements d'énergie qui se manifestent par la variation d'un ou de plusieurs de ces facteurs.

De beaucoup les plus importantes et les plus générales sont les actions de la pression et de la température sur la transformation chimique, d'une part, et le dégagement de chaleur et la production de travail extérieur dans les phénomènes chimiques d'autre

part ; l'étude de ces relations forme l'objet de la *Thermochimie*, à laquelle seront consacrés les cinq premiers chapitres de ce livre ; dans les suivants nous exposerons les traits essentiels de l'électrochimie et de la photochimie.

**Effet thermique.** — Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous pouvons dans tout phénomène qui se produit dans la nature distinguer les variations d'énergie suivantes : 1. Emission ou absorption de chaleur ; 2. Production de travail extérieur ; 3. Variation de l'énergie interne. Considérons un système chimique et supposons pour plus de simplicité qu'après la transformation matérielle qu'il a éprouvée, il revienne à la température initiale qu'il avait avant le commencement de la transformation ; d'après la loi de la conservation de l'énergie, la quantité de chaleur dégagée  $q$ , augmentée du travail  $A$  produit par le système, est égale à la diminution de l'énergie intérieure du système.

La chaleur dégagée dans une réaction peut être mesurée sans difficulté en plongeant dans l'eau d'un calorimètre le vase contenant le mélange réagissant et en conduisant convenablement la réaction ; l'échauffement de l'eau du calorimètre et de la valeur en eau de ce dernier correspond à la chaleur dégagée. La production de travail liée au phénomène consiste dans presque tous les cas à vaincre la pression atmosphérique ; ce travail est donné en litres-atmosphère par la variation de volume évaluée en litres ; il peut être réduit en calories en le multipliant par 24,19 (t. I, p. 15).

*La somme de la quantité de chaleur dégagée et du travail extérieur produit dans une réaction, tous deux évalués en calories, sera appelé l' « EFFET THERMIQUE » (Wärmetönung) de la réaction considérée ; il peut être positif ou négatif, car dans une réaction il peut y avoir de la chaleur dégagée ou absorbée, et le travail extérieur peut être produit à l'encontre de la pression extérieure aussi bien que par cette pression extérieure elle-même ; l'effet thermique donne donc la variation de l'énergie totale du système. La chaleur dégagée et le travail produit sont naturellement, toutes choses égales d'ailleurs, tous deux proportionnels à la quantité de substance transformée ; lorsqu'il n'y aura pas d'indication contraire, l'effet thermique sera toujours rapporté à la transformation d'un équivalent-gramme.*

Ainsi, par exemple, on observe que dans la dissolution d'un atome-gramme de zinc (= 65,4 gr.) dans l'acide sulfurique étendu à 20°, il y a un dégagement de 34.200 cal. En même temps un mol

d'hydrogène (= 2 gr.) est mis en liberté et produit à l'encontre de la pression atmosphérique un certain travail ; maintenant comme un mol d'un gaz quelconque occupe à 0° un volume de 22,41 litres et à la température absolue T un volume de  $22,41 \frac{T}{273}$  litres (t. I, p. 48), le travail extérieur produit par le système est

$$22,41 \frac{T}{273} = 0,0821 T \text{ litres-atmosphère,}$$

ou, comme un litre-atmosphère équivaut à 24,19 cal.,

$$1,985 T \text{ ou, en nombre rond, } 2 T \text{ cal.}$$

Lors de la dissolution du zinc il y a donc eu production à l'encontre de la pression atmosphérique d'un travail de

$$2 (273 + 20) = 586 \text{ cal.}$$

L'effet thermique de la réaction, ou la différence entre les valeurs de l'énergie interne que le système possédait avant et après la dissolution du zinc, est donc

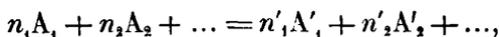
$$34\,200 + 586 = 34\,786 \text{ cal.}$$

On voit par cet exemple que même ici, où il y a dégagement de gaz et où par conséquent le changement de volume du système par suite de la réaction est considérable, le travail extérieur produit n'est vis-à-vis de l'effet total que de la grandeur d'un terme de correction ; dans les cas où les substances réagissantes et celles qui prennent naissance sont liquides ou solides, la variation de volume est encore beaucoup plus faible et le travail extérieur devient plus petit que les erreurs inévitables d'observation et doit être négligé.

Dans la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène avec formation d'eau liquide, il se dégage 68 400 cal. par mol d'hydrogène ; comme ici 1,5 mols de gaz disparaissent, la pression atmosphérique fournit un travail de  $586 \times 1,5 = 880$  cal., de sorte que la variation de l'énergie totale est

$$68\,400 - 880 = 67\,520.$$

**Notation thermochimique.** — Si une réaction se fait selon le schéma



elle entraîne un certain effet thermique ; soit U sa valeur pour l'union de  $n_1$  mols de la substance  $A_1$  avec  $n_2$  mols de  $A_2$  ; etc. ; d'après la loi de la conservation de l'énergie, l'effet thermique

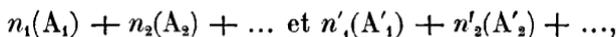
serait — U pour la réaction de  $n'_1$  mols de  $A'_1$  avec  $n'_2$  mols de  $A'_2$ , etc. La valeur de U correspond à la *différence d'énergie* entre les deux systèmes



L'énergie totale d'un système chimique est égale à la somme des énergies de ses constituants séparés ; désignons l'énergie d'un mol d'une substance A par le symbole

$$(A),$$

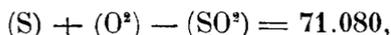
$n(A)$  sera l'énergie de  $n$  mols de la substance A. L'énergie totale des deux systèmes que nous venons de considérer sera donc représentée par les symboles



et l'effet thermique de la réaction qui se produit entre eux sera représenté par



parce que U est la différence des quantités d'énergie des deux systèmes. Si U est positif, c'est à-dire si, lorsque la réaction se fait dans le sens de gauche à droite de l'équation, il y a *dégagement de chaleur*, la réaction est dite *exothermique* ; la réaction inverse doit se faire avec *absorption de chaleur*, et elle est dite *endothermique*. Ainsi, par exemple, le symbole

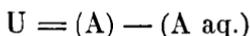


exprime que dans la combinaison de 32 gr. de soufre avec 32 gr. d'oxygène la chaleur dégagée est 71.080 cal. La formation de l'anhydride sulfureux en partant de ses éléments est donc une réaction exothermique.

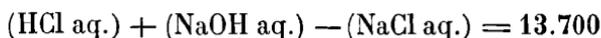
Souvent on mesure les effets thermiques de réactions qui se font en solution aqueuse étendue ; l'énergie d'une substance A dissoute dans *beaucoup d'eau* sera représentée par



(aq. = aqua) ; alors



représente la quantité de chaleur qui est dégagée dans la dissolution d'un mol de A dans beaucoup d'eau, ce qu'on nomme la *chaleur moléculaire de dissolution*. L'équation thermochimique



exprime que dans la neutralisation d'un équivalent d'acide chlorhydrique par un équivalent de soude *en solution étendue*, il se

dégage 13700 cal., ce qu'on nomme la *chaleur de neutralisation*.

On a l'habitude d'abrégier la notation précédente dans les cas où de la connaissance de l'état initial du système on peut déduire celle de l'état final. Dans un tel cas on représente la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final du système en écrivant les symboles des substances réagissantes, les séparant par une virgule et mettant le tout entre parenthèses. Ainsi au lieu de

$$(S) + (O^2) - (SO^2) = 71.080,$$

on écrit plus brièvement

$$(S, O^2) = 71.080 ;$$

au lieu de

$$(HCl \text{ aq.}) + (NaOH \text{ aq.}) - (NaCl \text{ aq.}) = 13.700\phi,$$

on écrit simplement

$$(HCl \text{ aq.}, NaOH \text{ aq.}) = 13.700,$$

et de même dans d'autres cas. Naturellement

$$- (HCl \text{ aq.}, NaOH \text{ aq.})$$

représente la quantité de chaleur qui serait *absorbée* (13.700 cal.) pour la décomposition d'une solution aqueuse de chlorure de sodium en une solution aqueuse de soude et d'acide chlorhydrique.

Les deux expressions

$$(A) + (B) - (AB) = U$$

et

$$(A) + (B) = (AB) + U$$

sont naturellement équivalentes ; comme les équations thermo-chimiques représentent simplement des sommes de grandeurs énergétiques, nous pouvons les soumettre aux transformations algébriques ordinaires ; de l'équation précédente, retranchons, par exemple, l'équation

$$(A) + (C) = (AC) + U',$$

nous avons comme conséquence immédiate

$$(B) + (AC) = (AB) + C + U - U',$$

équation qui exprime que la substitution de B à C dans la combinaison AC produit un effet thermique  $U - U'$ .

La valeur de (A) elle-même, c'est-à-dire l'énergie absolue d'un mol d'une substance n'est pas connue, bien que la théorie cinétique des gaz nous donne la notion (hypothétique) de sa grandeur ; ainsi d'après les conceptions de cette théorie, l'énergie de la

vapeur de mercure monoatomique, qui consiste exclusivement en l'énergie de translation de ses atomes, est (t. I, p. 231)

$$\frac{M}{2} u^2 = 183.900^2 \frac{T}{273} \text{ unités absolues.}$$

Mais la connaissance de la quantité d'énergie totale d'une substance est pratiquement sans importance, puisque nous n'avons jamais affaire qu'à des *différences d'énergie*, que nous pouvons connaître par la mesure thermochimique.

Enfin disons encore que pour plus de commodité souvent on emploie les formules thermochimiques atomistiques au lieu des formules moléculaires ; ainsi, par exemple,

$$(H^2, O) = 67\ 520$$

ne représente pas l'effet thermique absolument inconnu de la combinaison de l'oxygène atomique avec l'hydrogène, mais bien celle de la combinaison d'un atome-gr. (= 16 gr.) d'oxygène ordinaire. Mais il serait certainement plus exact d'écrire

$$(2 H^2, O^2) = 67\ 520 \times 2,$$

bien que dans ce cas et d'autres analogues il n'y ait pas d'erreur possible.

**Loi des sommes de chaleur constantes.** — Faisons subir à un système diverses transformations chimiques et ramenons-le finalement à son état initial, l'effet thermique de cette série de transformations doit en somme être nul, sans quoi il y aurait perte ou gain d'énergie, ce qui est contraire au premier principe. Amenons le système par deux voies différentes au même état final, le même effet thermique doit se produire dans les deux opérations, c'est-à-dire que *la différence d'énergie entre les deux états du système doit être la même, quelle que soit la voie par laquelle le système est passé d'un état à l'autre*. Il est curieux que cette proposition, qui naturellement n'est pas seulement vraie pour les systèmes chimiques mais est absolument générale, ait été dès 1840, avant la loi de la conservation de l'énergie, exprimée par Hess (1) avec la plus grande clarté comme *loi des sommes de chaleur constantes* et basée solidement sur l'expérience.

L'exemple suivant nous fera comprendre cette loi : considérons un système formé d'un mol d'ammoniaque (NH<sup>3</sup>), d'un mol d'acide chlorhydrique (HCl) et d'une grande quantité d'eau, dans deux

(1) *Classiques d'OSTWALD*, n° 9.

états différents : 1. les trois substances sont séparées l'une de l'autre ; 2. les trois substances forment une solution homogène de chlorure d'ammonium dans beaucoup d'eau. Nous pouvons passer du premier état au second par deux voies différentes, en combinant d'abord les deux gaz pour former du sel ammoniac solide qu'on dissout ensuite dans l'eau, ou bien en faisant absorber les deux gaz séparément par l'eau et neutralisant ensuite les deux solutions l'une par l'autre. Les effets thermiques sont :

Première voie	Seconde voie
$(\text{NH}^3, \text{HCl}) = + 42.100 \text{ cal.}$	$(\text{NH}^3, \text{aq.}) = + 8.400 \text{ cal.}$
$(\text{NH}^3\text{Cl}, \text{aq.}) = - 3.900 \text{ »}$	$(\text{HCl}, \text{aq.}) = + 17.300 \text{ »}$
	$(\text{NH}^3 \text{aq.}, \text{HCl aq.}) = + 12.300 \text{ »}$
$(\text{NH}^3, \text{HCl aq.}) = + 38200 \text{ cal.}$	$(\text{NH}^3, \text{HCl aq.}) = + 38.000 \text{ cal.}$

En fait la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est la même dans les deux cas, aux erreurs d'observation près.

Le principe de la constance de la somme des chaleurs est d'une importance exceptionnelle pour la thermochimie pratique, et ses applications sont nombreuses. Peu de réactions se prêtent à l'étude directe dans le calorimètre, parce que pour l'exactitude des mesures il faut absolument que la réaction s'établisse avec facilité, qu'elle s'effectue rapidement pour ne pas avoir de trop grandes pertes de chaleur par rayonnement, et qu'elle soit exempte de réactions secondaires qu'il est souvent difficile de calculer. Mais dans presque tous les cas où les conditions de rapidité, de totalité et de simplicité de la réaction ne sont pas réalisées, il est possible d'arriver au but par des moyens *indirects*, en amenant le système d'un état à un autre par des corps intermédiaires appropriés. Ainsi il est impossible de déterminer directement la différence d'énergie du charbon de bois et du diamant, parce qu'on ne sait pas réaliser le passage d'une modification à l'autre. Mais si nous transformons le charbon de bois et le diamant en la même combinaison en faisant intervenir un corps intermédiaire, la différence des quantités de chaleur mises en jeu nous donne la valeur thermique du passage d'une modification à l'autre.

Un tel corps auxiliaire très souvent employé est l'oxygène ; ainsi, par exemple, on a brûlé dans la bombe calorimétrique (voir plus loin) les différentes modifications du carbone et l'on a obtenu les quantités de chaleur :

	Différences
Carbone amorphe . . . . .	97.650
Graphite . . . . .	94.810
Diamant . . . . .	94.310
	2.840
	500

Ainsi dans la transformation de 12 gr. de charbon de bois en graphite, il y aurait un dégagement de 2840 cal., et de 530 cal. dans la transformation du graphite en diamant. On peut de la même façon obtenir la chaleur de formation des composés organiques d'après la chaleur dégagée par leur combustion dans l'oxygène, combustion qui les transforme en corps dont la chaleur de formation est connue ( $\text{CO}^2$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ , etc.). La différence d'énergie de  $(\text{H}^2, \text{I}^2)$  et  $2(\text{HI})$  n'est pas non plus accessible à la mesure directe, parce que l'hydrogène et l'iode ne s'unissent que très lentement; mais si nous dissolvons l'acide iodhydrique dans l'eau, que nous neutralisons par la potasse et que nous mettions l'iode en liberté par le chlore, que nous décomposons le chlorure de potassium en potasse et en acide chlorhydrique et ensuite ce dernier en chlore et hydrogène, nous passons à l'acide des corps intermédiaires  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{Cl}^2$  de l'acide iodhydrique gazeux à l'hydrogène et à l'iode libres, et cela par des réactions qui se font nettement et rapidement dans un sens ou dans l'autre et dont l'effet thermique est facilement mesurable pour chacune d'elles en particulier. C'est ainsi qu'on a effectivement déterminé la chaleur de formation de l'acide iodhydrique.

**Influence de la température sur l'effet thermique.** — Si nous effectuons la même réaction une première fois à une température  $t_1$ , une seconde fois à une autre température  $t_2$ , l'effet thermique sera différent dans les deux cas; soient  $U_1$  et  $U_2$  ses deux valeurs. Maintenant nous pouvons supposer réalisé le cycle suivant: Effectuons la réaction à la température  $t_1$ , ce qui dégage une quantité de chaleur  $U_1$ , puis élevons la température du système à  $t_2$ , ce qui exige un apport de  $c'(t_2 - t_1)$  cal., en appelant  $c'$  la capacité calorifique des *substances formées* par la réaction; si maintenant à  $t_2$  nous effectuons la réaction en sens inverse puis que nous refroidissons jusqu'à  $t_1$ , il y a d'une part la quantité de chaleur  $U_2$  qui est absorbée, et d'autre part la quantité  $c(t_2 - t_1)$  qui est dégagée, en appelant  $c$  la capacité calorifique des *substances réagissantes*; le système est alors revenu à son état initial. La loi de la conservation de l'énergie exige que les quantités de chaleur dégagée et absorbée soient égales, donc

$$U_2 + c'(t_2 - t_1) = U_1 + c(t_2 - t_1)$$

ou bien

$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c';$$

*l'excès de la capacité calorifique des substances réagissantes sur celle des substances formées nous fournit l'accroissement de l'effet thermique par degré d'élévation de la température.* Comme les chaleurs spécifiques des substances qui interviennent dans la réaction sont séparément accessibles à la mesure directe, le coefficient de température de l'effet thermique est déterminé par ce procédé indirect d'une façon bien plus précise qu'on ne pourrait le faire par la mesure directe des effets thermiques à deux températures différentes. L'équation précédente résulte d'ailleurs immédiatement de l'application de la proposition générale établie (t. I, p. 11).

Nous sommes arrivés (t. I, p. 195) à cette proposition que la chaleur spécifique des combinaisons solides est approximativement une propriété additive, en d'autres termes, que dans l'union de substances solides en une combinaison solide la capacité calorifique n'est presque pas altérée ; d'après ce qui précède on peut donc étendre cette loi et dire que *la chaleur de combinaison des corps solides est sensiblement indépendante de la température.* Le calcul effectué dans divers cas particuliers a montré que la valeur relative du coefficient de température de la chaleur de combinaison de corps tels que l'iode et l'argent doit en tout cas être inférieure à 0,0001.

**Méthodes thermochimiques.** — Les méthodes thermochimiques sont en général celles de la calorimétrie exposées dans les ouvrages de physique. On emploie le plus souvent le calorimètre à eau, cependant depuis ces derniers temps on se sert quelquefois du calorimètre à glace de BUNSEN, surtout quand il s'agit de mesurer de très petites quantités de chaleur. Les nombres obtenus avec ce dernier appareil sont naturellement relatifs à la température de 0° ; ils ne sont pas immédiatement comparables à ceux que fournit le calorimètre à eau et qui sont d'ordinaire relatifs à des températures voisines de 18°. Dans le calcul des diverses observations, il faut tenir compte des remarques faites (t. I, p. 13) au sujet de l'unité d'énergie ; dans tous les cas nous prendrons pour base *la calorie relative à l'eau à 18°.*

Comme il faut un certain temps, même avec les réactions qui se font rapidement, pour que la chaleur de réaction se communique uniformément au calorimètre, il faut faire une correction pour la chaleur perdue ou reçue par rayonnement pendant l'expérience ; pour cela on suit la marche du thermomètre pendant quelque temps avant le commencement et pendant quelque temps après

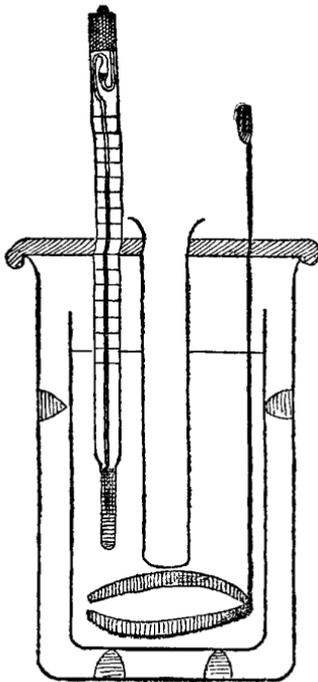
la fin de l'expérience proprement dite (1). Cette correction est nécessitée par une cause d'erreur considérable dans les mesures thermochimiques, et l'on doit disposer l'expérience de façon à rendre la correction aussi faible que possible. On y parvient en remplissant les deux conditions suivantes :

1. La réaction dont on veut déterminer l'effet thermique doit se faire le plus rapidement possible.

2. La capacité du calorimètre doit être très grande pour que l'élévation de température du calorimètre par la chaleur de réaction reste très faible.

La seconde condition exige donc l'emploi de thermomètres sensibles pour mesurer avec certitude la variation de la température (p. ex. à  $\frac{1}{1000}$  près de sa valeur). Un thermomètre convenable pour

Fig. 35.



cela est celui de BECKMANN, décrit t. I, p. 296, qui permet d'apprécier encore le millième de degré et ainsi d'effectuer des mesures exactes avec une élévation de température d'un degré. La figure 35 représente un modèle de calorimètre facile à établir avec des moyens simples et dont je me suis parfois servi (2) sur l'avis d'OSTWALD. A l'intérieur d'un vase de verre cylindrique (Becherglas) en est disposé un second un peu plus petit reposant sur des morceaux de liège fixés au moyen de cire à cacheter. A travers le couvercle de bois du grand vase passent un thermomètre de BECKMANN, un gros tube à essais à paroi mince, dans lequel se fera la réaction, et un agitateur en laiton ou mieux en platine terminé à sa partie supérieure par un petit manche formé d'une matière peu

conductrice (bois, ébonite, etc.). Si l'on veut mesurer une chaleur de dilution ou de dissolution, on met la substance dans le tube à essai dont on brise le fond avec une baguette de verre

(1) Pour plus de détails voir les traités de physique ou, p. ex., OSTWALD, Allg. Chem. 2 Aufl., p. 572 (1891).

(2) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 53 (1888).

lorsque la température s'est uniformisée. Un avantage de cet appareil, c'est sa transparence ; si le becherglas intérieur a une contenance d'environ un litre, la valeur en eau du verre, de l'agitateur, du thermomètre, etc., n'est que quelques centièmes de la capacité calorifique totale. Avec de légères modifications ce calorimètre peut servir à la mesure des chaleurs spécifiques, des chaleurs de fusion, etc. — Si l'on opère avec des solutions salines, la règle concernant leur capacité calorifique donnée t. I, p. 117, est de grande importance. — Un appareil pour l'étude thermo-chimique des solutions très étendues et permettant la mesure de quantités de chaleur extrêmement faibles a été indiqué par v. STEINWEHR (1).

Nous reviendrons plus loin sur la détermination des chaleurs de combustion ; dans le second et le troisième chapitre de ce Livre, nous verrons une méthode pour calculer théoriquement les chaleurs de réaction d'après le changement des états d'équilibre chimique.

Au point de vue historique, rappelons qu'après HESS, ANDREWS, GRAHAM, MARIGNAC, FAVRE et SILBERMANN, et autres, l'étude thermo-chimique des réactions les plus diverses a été entreprise par J. THOMSEN (depuis 1853) à Copenhague et par BERTHELOT (depuis 1865) à Paris, qui l'ont poursuivie d'une façon systématique (2).

**Gaz et solutions.** — Puisque l'énergie intérieure des gaz, comme nous l'avons vu t. I, p. 51, ne varie pas avec leur volume, la chaleur de réaction est indépendante de la densité des gaz réagissants ; et de même le mélange avec d'autres gaz est sans influence. Naturellement ces propositions ne sont vraies que s'il n'y a aucun travail extérieur produit, comme il y en aurait par déplacement de la pression atmosphérique, par exemple ; s'il n'en était pas ainsi, la chaleur de réaction serait diminuée d'une quantité équivalente au travail produit à l'encontre de la pression atmosphérique (p. 170).

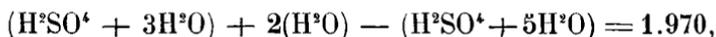
(1) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 485 (1901) ; voir aussi RÜMELIN, Dissertation, Göttingen, 1905.

(2) THOMSEN a rassemblé ses mesures dans l'ouvrage « Thermochemische Untersuchungen ». Leipzig 1882-1886, et BERTHELOT a consigné les siennes dans son Essai de mécanique chimique, Paris, 1879. — Voir aussi NAUMANN, Thermochemie, Braunschweig, 1882, et H. JAHN, Thermochemie, Wien, 1892. — On trouvera les données thermo-chimiques de divers observateurs dans le Chemikerkalender et autres publications. Les valeurs numériques citées dans ce qui suit sont empruntées pour la plupart à l'ouvrage critique et très complet d'OSTWALD, Allg. Chem. 2 Aufl., T. II, Leipzig. — Ou trouvera de nouvelles collections de données thermo-chimiques dans BERTHELOT, Thermochemie, 1897, et J. THOMSEN, « Thermochemische Untersuchungen », 1906.

Pour les gaz fortement comprimés qui se refroidissent par dilatation simple (sans production de travail extérieur), la proposition précédente, cela va sans dire, ne serait plus rigoureuse.

Les relations sont tout à fait analogues pour les solutions étendues ; l'énergie des substances dissoutes étant aussi indépendantes de la concentration (t. I, p. 164), celle-ci n'a aucune influence sur la chaleur de réaction d'une substance dissoute ; l'énergie de (Aaq.) est indépendante de la dilution de la solution, ce qui justifie l'introduction de ce symbole (p. 172). Si, par exemple, l'on détermine la chaleur de dissolution dans beaucoup d'eau, on trouve qu'elle est indépendante de la quantité d'eau employée ; si l'on détermine la chaleur de combinaison d'un métal avec un acide, on voit de même qu'elle est indépendante de la concentration de l'acide, si celui-ci est dissous dans beaucoup d'eau, etc. En règle générale ce n'est plus le cas pour les solutions concentrées, qui présentent des effets thermiques sensibles lorsqu'on les dilue ; ainsi, par exemple, la chaleur de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique concentré n'est pas la même que dans l'acide étendu.

Il a déjà été question des chaleurs de dilution, t. I, p. 125 ; rappelons seulement que, par exemple, l'équation :



exprime que par addition de  $2H^2O$  à une solution de composition  $H^2SO^4 + 3H^2O$ , il y a dégagement de 1.970 cal., et que la chaleur de dilution peut être, ou positive, comme pour l'acide sulfurique, ou négative, comme pour le nitrate de potassium.

**Variations de l'état d'agrégation.** — Quand une substance subit un changement dans son état d'agrégation, soit par vaporisation, congélation, sublimation, etc., soit qu'elle passe d'une modification à une autre, son énergie totale éprouve toujours une variation qui est naturellement égale à celle de la chaleur de réaction. En particulier dans les réactions où il se dépose des précipités, il faut tenir compte de la modification de ces derniers ; si, par exemple, l'on précipite une solution de chlorure mercurique par l'iodure de potassium, l'iodure mercurique se dépose d'abord sous sa modification jaune, qui se transforme aussitôt en la modification rouge plus stable, ce qui détermine un nouvel effet thermique.

Par exemple, la différence d'énergie de la vapeur d'eau à  $100^\circ$  et de l'eau liquide à la même température est :

$$(H^2O \text{ gaz.}) - (H^2O \text{ liq.}) = 536,4 \times 18 - 2 \times 373 = 8.910,$$

parce que la chaleur de vaporisation de 1 gr. d'eau a été trouvée égale à 536,4 cal. et que le travail extérieur produit par mol. est  $2T = 746$ . La différence d'énergie entre l'eau liquide et la glace est :

$$\text{H}^2\text{O liq.}) - (\text{H}^2\text{O sol.}) = 79 \times 18 = 1.422,$$

parce que 79 cal. deviennent livres par la congélation d'un gramme d'eau. Ici le travail extérieur est insignifiant à cause de la très faible variation du volume. La différence d'énergie entre 1 atome-gr. de soufre monoclinique et de soufre rhombique est, à 0° :

$$(\text{Sm}) - (\text{Sr}) = 32 \times 2,40 = 76,8.$$

*Il faut donc avec les données thermochimiques indiquer, dans tous les cas où il peut y avoir doute, sous quel état d'agrégation ou sous quelle modification se trouvent les substances réagissantes et les produits de la réaction.*

**Chaleurs de dissolution.** — Sous le nom de chaleur de dissolution on comprend, comme nous l'avons déjà indiqué, p. 172, la chaleur qui est dégagée par la dissolution d'une mol. d'une substance dans une grande quantité de dissolvant. Si l'on connaît la chaleur de dilution d'une substance, on peut naturellement calculer aussi la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on la dissout à un état de concentration aussi grand que l'on veut. La quantité de chaleur que l'on trouverait en dissolvant la substance à saturation est toujours plus ou moins différente de la chaleur de dissolution que nous avons définie, et quelquefois elle est même de signe contraire.

Les tableaux suivants indiquent les quantités de chaleur dégagée par la dissolution de quelques substances dans beaucoup d'eau, à 18-20° (1).

*Substances gazeuses*

Substances	Formules	Chaleur de dissolution
Chlore . . . . .	Cl <sup>2</sup>	+ 4.870
Anhydride carbonique . . . . .	CO <sup>2</sup>	+ 5.880
Ammoniaque . . . . .	NH <sup>3</sup>	+ 8.430
Acide fluorhydrique . . . . .	HF	+ 11.800
Acide chlorhydrique . . . . .	HCl	+ 17.310
Acide bromhydrique . . . . .	HBr	+ 19.940
Acide iodhydrique . . . . .	HI	+ 19.210

(1) D'après HORTSMANN, Theoret. Chemie, p. 502, Braunschweig, 1885.

*Substances liquides*

Substances	Formules	Chaleur de dissolution
Alcool méthylique . . . . .	CH <sup>4</sup> O	+ 2.000
Alcool éthylique . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O	+ 2.540
Alcool propylique . . . . .	C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O	+ 3.050
Oxyde d'éthyle . . . . .	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	+ 5.940
Acide acétique . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	+ 420
Acide sulfurique . . . . .	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	+ 17.850

*Substances solides*

Substances	Formules	Chaleur de dissolution
Hydrate de potassium . . . . .	KOH	+ 12.500
Hydrate de potassium hydraté (crist.) . . . . .	KOH + 2H <sup>2</sup> O	- 30
Chlorure de lithium . . . . .	LiCl	+ 8.440
Chlorure de sodium . . . . .	NaCl	- 1.180
Chlorure de potassium . . . . .	KCl	- 4.440
Bromure de sodium . . . . .	NaBr	- 190
Bromure de sodium (hydraté) . . . . .	NaBr + 2H <sup>2</sup> O	- 4.710
Sulfate de potassium . . . . .	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	- 6.380
Chlorure mercurique . . . . .	HgCl <sup>2</sup>	- 3.300
Acétate de sodium . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> Na	+ 4.200
Benzoate de sodium . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> Na	+ 800
Acide benzoïque . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO <sup>2</sup> H	- 6.700
Chlorure d'argent . . . . .	AgCl	- 15.800
Bromure d'argent . . . . .	AgBr	- 20.200
Iodure d'argent . . . . .	AgI	- 26.600
Sucre de canne . . . . .	C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup>	- 800

La chaleur de dissolution des gaz contient encore le travail extérieur; pour avoir l'effet thermique de la dissolution seule il faut des nombres indiqués retrancher + 580. Tous les gaz étudiés jusqu'ici se dissolvent avec *dégagement de chaleur*; pour les liquides c'est encore la règle générale, tandis que la dissolution des solides absorbe souvent de la chaleur. L'explication en est très simple : si l'on part de cette hypothèse très vraisemblable qu'une substance gazeuse a toujours une chaleur de dissolution positive, à l'état liquide cette substance se dissoudra avec absorption ou dégagement de chaleur, selon que sa chaleur de vaporisation est plus grande ou plus petite que sa chaleur de dissolution, et de même, pour le signe de la chaleur de dissolution d'un solide, c'est

la différence de la chaleur de sublimation et de la chaleur de dissolution à l'état gazeux qui est décisive. La façon d'être que nous venons d'indiquer pour la chaleur de dissolution dans les divers états d'agrégation montre aussi qu'en règle générale, la chaleur de dissolution pour l'état gazeux est plus grande que la chaleur de vaporisation, mais qu'elle est souvent plus petite que la somme des chaleurs de vaporisation et de fusion, c'est-à-dire que la chaleur de sublimation.

*En général, particulièrement dans la comparaison des substances difficilement solubles et analogues chimiquement, on trouve que la chaleur de précipitation (c'est-à-dire la chaleur de dissolution changée de signe) est d'autant plus grande que la substance est moins soluble (1).*

Nous verrons plus loin un moyen de déterminer la chaleur de dissolution des sels très peu solubles. La différence des chaleurs de dissolution d'une substance dans deux dissolvants permettrait évidemment de calculer les effets thermiques du partage d'une substance entre les deux dissolvants (p. 60).

**Chaleur de formation.** — *Sous le nom de chaleur de formation d'une combinaison chimique on comprend la quantité d'énergie qui est dégagée dans la formation de cette combinaison aux dépens de ses éléments constitutants. C'est la caractéristique thermochimique de la combinaison en question ; si l'on connaît la chaleur de formation de toutes les substances qui prennent part à une réaction chimique quelconque, on connaîtra aussi l'effet thermique de cette réaction. Nous pouvons supposer les substances figurées dans le premier membre de l'équation de réaction comme étant d'abord décomposées en leurs éléments, et ensuite ces éléments comme combinés en les produits figurés dans le second membre ; alors dans le premier stade de la réaction une certaine quantité de chaleur serait absorbée qui est égale à la somme des chaleurs de formation des substances du premier membre, et dans le second stade il y aurait une quantité de chaleur dégagée égale à la somme des chaleurs de formation des substances du second membre. Il n'importe évidemment pas que les choses se passent ainsi ou autrement, puisque la variation de l'énergie d'un système est indépendante de la voie par laquelle le système est passé d'un état à l'autre. Nous obtenons donc cette proposition :*

*L'effet thermique d'une réaction est égal à la somme des chaleurs*

(1) THOMSEN, Journ. prakt. Chem., 27, 13, 241 (1876).

de formation des molécules produites, diminuée de la somme des chaleurs de formation des molécules détruites.

Nous donnerons ici quelques chaleurs de formation qui trouveront leur application dans des calculs ultérieurs; les nombres sont rapportés au volume constant, c'est-à-dire sont corrigés du travail extérieur éventuel. Les remarques de la dernière colonne indiquent l'état des substances initiales ou finales.

De l'effet thermique d'une réaction et de la capacité calorifique  $C$  des produits formés on peut calculer l'élevation de température qui résulte de la chaleur de réaction (températures des flammes); on a en effet :

$$\int_{t_0}^t C dt = q,$$

$t_0$  et  $t$  désignant les températures initiale et finale;  $C$  doit naturellement être fonction de la température. Voir à ce sujet, par exemple NERNST et SCHOENFLIESS, Math. Behandl. der Naturwissensch., IV Aufl., p. 141; München, 1904.

Réaction	Effet thermique	Remarques
$2 \text{ H} + \text{ O} = \text{ H}_2\text{O}$	+ 67.520	Eau liquide
$\text{ C} + \text{ O}_2 = \text{ CO}_2$	+ 94.300	Diamant
$\text{ C} + \text{ O} = \text{ CO}$	+ 26.600	Diamant
$\text{ S} + \text{ O}_2 = \text{ SO}_2$	+ 71.080	Soufre rhombique
$\text{ H} + \text{ F} = \text{ HF}$	+ 38.600	Fluor gazeux
$\text{ H} + \text{ Cl} = \text{ HCl}$	+ 22.000	Chlore gazeux
$\text{ H} + \text{ Br} = \text{ HBr}$	+ 8.400	Brome liquide
$\text{ H} + \text{ I} = \text{ HI}$	- 6.100	Iode solide
$\text{ N} + 3 \text{ H} = \text{ NH}_3$	+ 12.000	—
$\text{ N} + \text{ O} = \text{ NO}$	- 21.600	—
$\text{ N} + \text{ O}_2 = \text{ NO}_2$	+ 7.700	Peroxyde dissocié
$\text{ N}_2 + 2 \text{ O}_2 = \text{ N}_2\text{O}_4$	- 2.600	Peroxyde bimoléculaire
$\text{ K} + \text{ F} = \text{ KF}$	+ 109.500	—
$\text{ K} + \text{ Cl} = \text{ KCl}$	+ 105.600	—
$\text{ K} + \text{ Br} = \text{ KBr}$	+ 95.300	—
$\text{ K} + \text{ I} = \text{ KI}$	+ 80.100	—

**Chaleur de combustion des composés organiques.** — Grâce aux efforts des chercheurs que nous avons cités, nous sommes à même de connaître l'effet thermique de toutes les réactions importantes de la chimie inorganique, soit que nous le trouvions directement dans les tableaux qui ont été dressés, soit que nous le calculions indirectement; mais nous sommes loin d'être dans une position aussi favorable vis-à-vis de beaucoup de combinaisons du carbone; la raison en est simplement que le nombre des réactions

qui se font rapidement et sans produits secondaires, les seules qui se prêtent à l'étude thermochimique, est ici beaucoup moins grand qu'en chimie inorganique. Il n'y a qu'une seule réaction qui dans tous les cas se fasse simplement et rapidement, c'est *la combustion de la combinaison dans l'oxygène en excès*, dans laquelle tout le carbone est oxydé à l'état d'acide carbonique et tout l'hydrogène à l'état d'eau ; c'est pourquoi la thermochimie organique se sert principalement de la même réaction que la chimie analytique emploie depuis longtemps pour l'analyse élémentaire, la combustion.

Pour ce qui est de la partie expérimentale, la méthode presque exclusivement employée aujourd'hui consiste à enflammer, au moyen d'un fil de fer rendu incandescent par un courant électrique, la substance placée dans un vase d'acier bien émaillé à l'intérieur, qu'on a rempli d'oxygène à une pression d'environ vingt atmosphères (bombe calorimétrique de BERTHELOT) ; l'appareil est plongé dans un calorimètre à eau qui prend la chaleur dégagée (1).

On obtient ainsi *la chaleur de combustion sous volume constant*, ou la chaleur de combustion simplement, qui correspond à la variation de l'énergie totale ; la chaleur de combustion à pression constante comprend en plus la valeur du travail extérieur éventuel, et on l'obtient en retranchant de la chaleur de combustion à volume constant autant de fois  $2T$  que l'indique la différence du nombre de molécules gazeuses formées et du nombre de molécules gazeuses disparues.

De la chaleur de combustion on peut calculer la chaleur de formation en retranchant la première de la somme des chaleurs de formation de l'eau liquide formée (67.500 par mol.), du gaz carbonique formé (94.300 par mol.) et, s'il y a lieu, du gaz sulfureux formé (71.100 par mol.) ; en utilisant ces nombres, on obtient la chaleur de formation à partir du diamant, de l'oxygène gazeux et éventuellement du soufre rhombique, à la température de l'expérience.

Comme les chaleurs de combustion et par suite les chaleurs de formation sont connues pour les composés organiques les plus importants, on peut calculer les effets thermiques de toutes les réactions entre ces combinaisons. Il n'est même pas nécessaire de calculer les chaleurs de formation, car on obtient évidemment

(1) Les recherches récentes de E. FISCHER et WREDE ont montré qu'il est possible avec cet appareil d'atteindre une précision extraordinaire (Sitzungsber. kgl. preuss. Akad. Wiss., Berlin, 1908, p. 429).

l'effet thermique d'une réaction quelconque en *retranchant de la somme des chaleurs de combustion des substances qui disparaissent la somme des chaleurs de combustion des substances qui sont formées*. Mais les résultats de tels calculs sont souvent peu précis, puisque la chaleur de réaction est obtenue comme la différence de deux grandeurs assez voisines et dans la détermination desquelles les erreurs d'observation atteignent une valeur relative assez considérable. Ainsi, par exemple, la chaleur de combustion de l'acide fumarique est 320.300 ; celle de son isomère géométrique, l'acide maléique, est 326.900 ; d'après cela la transformation de l'acide maléique en acide fumarique plus stable dégagerait 6.600 cal. Mais ce dernier nombre est extrêmement incertain, car si les erreurs d'observation dans la détermination des chaleurs de combustion atteignaient seulement 0,50 0/0, leur différence ne serait exacte qu'à 50 0/0 près.

Il a déjà été question (t. I, p. 366) de la relation entre la chaleur de combustion et la constitution. Nous donnons ici les chaleurs de combustion de quelques substances importantes, exprimées en grandes calories (= 1.000 cal.), pour éviter trois zéros de plus à chaque nombre.

Alcool éthylique. . . . .	340	Ac. acétique . . . . .	210
Mannite . . . . .	727	Ac. benzoïque . . . . .	772
Cellulose . . . . .	680	Acétate d'éthyle. . . . .	554
Sucre de canne . . . . .	1.335	Urée. . . . .	152

A la formation de l'acétate d'éthyle, d'après ces nombres, correspondrait un effet thermique très faible :

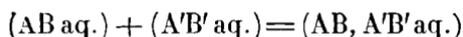
$$340 + 210 - 554 = - 4.$$

**Thermo-chimie des électrolytes.** — L'hypothèse de la dissociation électrolytique a jeté un nouveau jour sur la signification des effets thermiques des réactions qui se passent dans les solutions salines, et certaines règles trouvées empiriquement s'expliquent maintenant d'une façon simple comme des déductions nécessaires de la théorie.

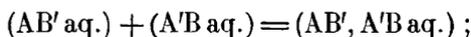
Si l'on mélange deux solutions d'électrolytes complètement dissociés, on ne trouve évidemment aucun dégagement de chaleur, pourvu toutefois que les ions des deux électrolytes ne s'unissent pas en une molécule neutre ou en un nouvel ion complexe ; ce cas se présente, par exemple, dans le mélange de la plupart des solutions salines. L'expérience confirme cette conclusion ; la loi dite de la *thermo-neutralité* des solutions salines n'est autre

chose que l'expression de l'expérience, que *les solutions salines ne donnent par leur mélange aucun effet thermique* (s'il n'y a pas formation de précipité).

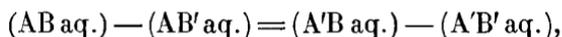
Soient AB et A'B' deux sels qui obéissent à la loi de thermo-neutralité ; alors le mélange :



ne fournit aucun effet thermique appréciable ; la même chose a lieu pour le mélange :



mais les solutions formées dans les deux cas et désignées par les seconds membres de ces équations sont identiques, de sorte que :



ou, en toutes lettres : *La différence des chaleurs de formation de deux solutions salines ayant un ion commun est une constante caractéristique pour les deux autres radicaux, et elle est indépendante de la nature de l'ion commun.*

Ainsi, par exemple :

H + Cl + aq = (HCl aq)	+	39.320
H + I + aq = (HI aq)	+	13.170
(Cl + HI aq) = I + (HCl aq)	+	26.150 ;
K + Cl + aq = (KCl aq)	+	101.170
K + I + aq = (KI aq)	+	75.020
Cl + (KI aq) = I + (KCl aq)	+	26.150 ;

on a donc bien en réalité :



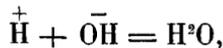
Si dans un iodure en solution aqueuse étendue on remplace l'iode par le chlore, on observe toujours le même dégagement de chaleur (26.150 cal.). Dans ces cas précisément il s'agit toujours de la même réaction, du remplacement de l'ion iode par l'ion chlore ; mais si dans l'iodate de potassium (KIO<sup>3</sup>) en solution nous remplaçons l'iode par du chlore, nous aurions un effet thermique tout différent, une absorption de 31.700 cal. au lieu d'un dégagement de 26.150 cal., parce que dans ce cas l'iode et le chlore ne sont plus des ions et que nous avons affaire à une réaction différente.

Les choses ne se passent plus de même lorsque *le mélange a pour conséquence l'union des ions en une molécule neutre* qui peut ou demeurer en solution, ou se précipiter. Nous avons déjà vu

l'exemple le plus important du premier cas dans le *phénomène de neutralisation* (p. 89) ; si l'on mélange un acide fort et une base forte, les ions hydrogène et hydroxyle s'unissent en presque totalité pour former de l'eau. L'ion négatif de l'acide et l'ion positif de la base restent en liberté, si, comme c'est toujours le cas pour les acides et les bases univalentes, le sel correspondant est fortement dissocié. Nous arrivons ainsi à cette proposition importante, que *la neutralisation d'une base forte par un acide fort doit toujours produire le même effet thermique*. Le tableau suivant montre que l'expérience vérifie cette loi.

Acide et Base	Chaleur de neutralisation
Acide chlorhydrique et soude . . . . .	13.700
Acide bromhydrique » . . . . .	13.700
Acide azotique » . . . . .	13.700
Acide iodique » . . . . .	13.800
Acide chlorhydrique et lithine . . . . .	13.700
» potasse . . . . .	13.700
» baryte . . . . .	13.800
» chaux . . . . .	13.900

Pour les bases divalentes, ces nombres se rapportent à un équivalent et non à une molécule de base. La signification de ces nombres est donc (en faisant abstraction de la faible correction nécessitée par la dissociation incomplète) qu'ils représentent simplement le dégagement de chaleur dû à la réaction :



ou bien, dans le langage thermochimique, que l'on a :

$$(\overset{+}{\text{H}}\text{aq}, \bar{\text{O}}\text{H}\text{aq}) = 13.700.$$

Si l'acide et la base ne sont qu'en partie dissociés électrolytiquement, la chaleur de neutralisation varie de la quantité d'énergie mise en jeu dans la division en ions. Les exemples suivants montrent en effet que la chaleur de neutralisation prend dans ces conditions des valeurs assez différentes ; on a trouvé pour les chaleurs de neutralisation des acides faibles suivants, par la potasse ou la soude, les valeurs :

Acides	Chaleur de neutralisation	Chaleur de dissociation
Acide acétique . . . . .	13.400	+ 300
Acide dichloracétique . . . . .	14.830	— 1.130
Acide phosphorique. . . . .	14.830	— 1.130
Acide fluorhydrique. . . . .	16.270	— 2.570

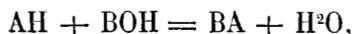
Si les acides étaient complètement dissociés, nous obtiendrions par la neutralisation un dégagement de 13.700 cal., l'écart de cette valeur normale est à porter au compte de la dissociation électrolytique. Les différences sont inscrites dans la dernière colonne ; elles représentent *les quantités de chaleur qui sont absorbées par la dissociation électrolytique des acides considérés* ; ces résultats ne peuvent être très rigoureux, puisqu'ils sont la différence de deux quantités de chaleur assez voisines et dont la détermination est entachée d'erreurs d'observation qui ne sont pas négligeables, et d'autre part les suppositions sur lesquelles le calcul est basé, que l'acide n'est pas du tout dissocié et que la base et le sel neutre le sont complètement, ne sont pas réalisées (1). Quoiqu'il en soit, ces nombres, auxquels nous arriverons dans le chapitre suivant par une voie tout à fait indépendante, sont très propres à nous donner la notion de la grandeur des variations de l'énergie liées à la décomposition en ions. Ce qui nous frappe d'abord, c'est que dans cette décomposition de la chaleur est tantôt absorbée, tantôt dégagée, et inversement, dans la combinaison des ions en une molécule neutre, de la chaleur est dégagée ou absorbée, mais dans tous les cas cet effet thermique n'est jamais très considérable.

Si l'on neutralise l'ammoniaque, base très peu dissociée, par un acide fort, on obtient un dégagement de 12.300 cal. ; la chaleur nécessaire pour la décomposition en ions est donc 13.700-12.300 = 1.400 cal.

Dans le cas le plus général, où *ni la base, ni l'acide, ni le sel neutre ne sont totalement dissociés*, on devra effectuer le calcul de la façon suivante : désignons le degré de dissociation de l'acide AH par  $\alpha_1$ , et celui de la base BOH par  $\alpha_2$  ; après le mélange des solutions acide et alcaline contenant chacune un équivalent, il se

(1) PETEREN Zeitschr. physik. Chem., 11, 174, 1893) a mesuré la chaleur de dilution de quelques acides faibles en solutions étendues, d'où l'on peut calculer la chaleur de dissociation ; voir aussi V. Steinwehr, *l. c.*, p. 179.

forme un équivalent de sel BA, dont le degré de dissociation est  $\alpha$ , et une molécule d'eau, suivant l'équation :



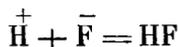
la chaleur de neutralisation se compose donc :

- 1° De la chaleur de dissociation  $x$  de l'eau ;
- 2° Des chaleurs de dissociation  $W_1$  et  $W_2$  de l'acide et de la base, qui entrent en jeu dans les proportions  $W_1 (1-\alpha_1)$  et  $W_2 (1-\alpha_2)$  ;
- 3° De la chaleur de dissociation  $W$  du sel qui entre en jeu dans la proportion  $W (1-\alpha)$ .

En observant que lors du mélange l'acide et la base sont dissociés électrolytiquement, qu'au contraire l'eau et le sel non dissocié se forment par la combinaison des ions, nous obtenons, pour la chaleur de neutralisation  $q$ , l'expression :

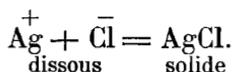
$$q = x + W (1-\alpha) - W_1 (1-\alpha_1) - W_2 (1-\alpha_2).$$

Si nous mélangeons le sel (fortement dissocié) d'un *acide faible* à un acide fort, nous avons un phénomène comparable à celui de la neutralisation d'un acide fort par une base faible, en ce sens que dans ces deux cas deux ions, par suite du mélange, s'unissent simplement pour former une molécule neutre. Mélangeons, par exemple, le sel de sodium de l'acide fluorhydrique faible avec de l'acide chlorhydrique, la réaction



se fait *presque complètement*, et l'effet thermique observé est celui de cette réaction. THOMSEN a trouvé que dans ce mélange il y a absorption de 2.360 cal., nombre qui est peu différent de la chaleur de dissociation trouvée précédemment pour l'acide fluorhydrique (— 2.570).

Si dans l'union de deux électrolytes complètement dissociés il y a *formation d'un précipité insoluble*, la valeur négative de l'effet thermique correspond évidemment à la *chaleur de dissolution de la substance précipitée*. Si l'on mélange, par exemple, un sel d'argent et un chlorure, il se précipite du chlorure d'argent solide, et l'on observe, d'après THOMSEN, un dégagement de chaleur de 15.800 cal., correspondant à la réaction simple :



Enfin disons encore qu'on peut calculer l'effet thermique du mélange de deux dissolutions quelconques si l'on connaît les cha-

*leurs de dissociation et les chaleurs de dissolution de toutes les espèces de molécules que l'on a à considérer*; d'après les développements du chapitre IV du livre précédent, nous sommes en état de prévoir la marche de la réaction d'après les constantes de dissociation et les coefficients de solubilité des diverses espèces moléculaires qui interviennent. Mais si nous savons jusqu'à quel degré ont lieu les dissociations électrolytiques et les formations de précipités et si nous connaissons les valeurs thermiques de ces phénomènes, nous pouvons naturellement déterminer l'effet thermique du phénomène total. Au point de vue thermochimique les chaleurs de dissociation et de dissolution viennent compléter les coefficients de dissociation et de solubilité. Nous verrons dans le chapitre suivant ce résultat important que ces grandeurs sont en relation étroite deux à deux.

---

## CHAPITRE II

### THERMOCHEMIE II. TEMPÉRATURE ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE COMPLET

---

**Application du second principe de la théorie mécanique de la chaleur. Historique.**— L'application du second principe de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes chimiques a été un pas d'une importance capitale, car c'est par là que nous sommes arrivés à une perception des relations entre l'énergie chimique, la chaleur et la capacité de travail extérieur ; c'est par là encore que nous avons été mis en état de pouvoir sinon donner une réponse satisfaisante dans tous les cas particuliers, mais au moins de pouvoir clairement prescrire la voie pour attaquer systématiquement diverses questions sur l'énergie qui devient libre dans les phénomènes chimiques, si elle est complètement transformable, si elle est de la nature de la chaleur ou bien de celle de l'énergie cinétique des masses en mouvement.

Le mérite d'avoir le premier considéré les phénomènes chimiques et particulièrement la dissociation du point de vue de la thermodynamique, et d'avoir par le résultat de ses calculs montré la fécondité de la théorie mécanique étendue à ce domaine, appartient incontestablement à A HORSTMANN (1). A peu près en même temps parut une très remarquable recherche de LOSCHMIDT (2), qui avait déjà reconnu que la distillation isotherme fournit un moyen de conduire un processus chimique d'une façon isotherme et réversible et qui avait discuté spécialement le phénomène de la dissolution chimique. Peu après le problème a été traité avec profondeur et d'une façon à certain point de vue définitive par J. W. GIBBS (3) ; malheureusement les calculs de cet auteur

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 137 (1869) ; **4**, 635 (1871) ; Lieb. Ann. **170**, 492 (1873).

(2) Ber. der Wiener Akad. **59**, 11, 395 (1869).

(3) Trans. Conn. Acad. **3** 408 et 343 (1874-1878) ; trad. en français par LE CHATELIER, Paris, 1899.

étaient d'un ordre beaucoup trop général pour pouvoir être appliqués immédiatement et facilement aux cas spéciaux étudiés expérimentalement. Aussi arriva-t-il que plus tard un grand nombre de propositions, qu'on aurait pu déduire par la spécialisation des formules de GIBBS, furent découvertes de nouveau par des voies indépendantes ; telles sont la relation entre le dégagement de chaleur et le coefficient de température dans la dissociation d'un gaz et celle qui existe entre le dégagement de chaleur et le coefficient de température d'un élément galvanique. La première question surtout a été traitée par plusieurs auteurs (1).

Parmi les exposés ultérieurs des applications de la thermodynamique aux phénomènes chimiques, je signalerai particulièrement les monographies de LE CHATELIER (2) et de VAN'THOFF (3), dont l'étude ne peut être assez recommandée à ceux qui veulent acquérir une connaissance approfondie de ces questions aussi importantes que difficiles. La déduction mathématique a gagné beaucoup en clarté et en élégance par les façons nouvelles de traiter la question dues à PLANCK (4) et à RIECKE (5) ; celle de ce dernier repose essentiellement sur l'emploi du « *potentiel thermodynamique* », et pour ceux à qui l'étude de la physique a rendu familière la théorie du potentiel, elle présente des avantages incontestables. La différence dans les modes de traitement est évidemment de *nature purement formelle* ; aucun ne va plus loin que les autres ; dans mon propre exposé, je me suis efforcé de rester autant que possible en contact intime avec les résultats de l'expérience, et j'ai la conviction d'avoir rendu la question plus compréhensible en certains points.

Dans ce chapitre et dans le suivant, nous étudierons les applications les plus importantes du second principe aux phénomènes chimiques ; nous nous occuperons tout d'abord des équilibres chimiques complets, qui, d'après les développements donnés page 40, sont définis par la *température* seulement, et ensuite des équilibres incomplets, définis, en plus de la température, par les *rapports quantitatifs* des substances réagissantes.

(1) VAN DER WAALS, Beibl. **4**, 749 (1880) ; Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 65 (1884), etc.

(2) Recherches sur les équilibres chimiques, Paris 1888.

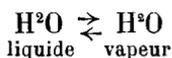
(3) Etudes de dynamique chimique, Amsterdam, 1884.

(4) Wied. Ann. **30**, 562 ; **31**, 189 ; **32**, 462 (1887) ; voir PLANCK, Thermodynamik, Leipzig, 1905.

(5) Zeitschr. physik. Chem. **6**, 268, 411 (1890) ; **7**, 97 (1891).

**Règle des phases de Gibbs.**— L'équilibre chimique complet (p.41) a été caractérisé en ce sens qu'à chaque température il n'existe qu'une pression déterminée sous laquelle les différentes phases du système soient en équilibre; si nous changeons cette pression en maintenant la température constante, la réaction se fait dans un sens ou dans un autre, mais complètement, c'est-à-dire jusqu'à disparition d'une ou de plusieurs phases du système; si nous ne changeons la pression extérieure que très peu, chaque phase conserve sa composition inaltérée pendant toute la durée de la réaction. Nous avons déjà vu divers exemples d'équilibres chimiques complets; outre le cas le plus simple, celui de l'équilibre entre les divers états d'agrégation d'un même corps, rentrent dans cette catégorie la dissociation du sel ammoniac, à l'exclusion d'un excès d'un des produits de la décomposition, la dissociation du carbonate de calcium, etc.

Pour les équilibres hétérogènes complets, GIBBS a découvert par voie théorique une loi très remarquable, qui a été confirmée par toutes les recherches expérimentales ultérieures et qui peut être un guide utile et sûr pour l'étude des cas particuliers. Nous formulerons cette loi en ces termes : *il faut le concours de n espèces différentes de molécules, au moins, pour pouvoir réaliser toutes les phases* (en proportions quantitatives quelconques) *d'un équilibre hétérogène complet formé de n + 1 phases.* Pour obtenir l'équilibre complet



il ne faut qu'une espèce de molécules ( $\text{H}^2\text{O}$ ), puisque le système n'est formé que de deux phases; pour l'équilibre complet entre le carbonate de calcium et ses produits de décomposition (trois phases), on a besoin d'au moins deux espèces de molécules, soit  $\text{CO}^2$  et  $\text{CaO}$ ; au moyen d'un sel et de l'eau, nous pouvons obtenir les trois phases de l'équilibre complet entre le sel solide, sa solution et la vapeur, etc. Au contraire l'équilibre devient incomplet, c'est-à-dire que la marche de la réaction entraîne une variation de la pression d'équilibre si, par exemple, deux espèces de molécules réagissent en deux phases seulement; laissons, je suppose, s'évaporer un mélange d'eau et d'alcool, la tension maxima du mélange varie avec le progrès de la réaction, malgré que la température soit maintenue constante; l'équilibre deviendrait complet si par exemple, nous faisons congeler l'eau et produisons ainsi une troisième phase.

Naturellement on pourrait supposer que le système hétérogène

en question soit formé de plus de  $n$  espèces de molécules; par exemple, l'équilibre entre le carbonate de calcium et ses produits de dissociation pourrait être produit par  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{O}$ , etc. Mais il faut prendre pour  $n$  la valeur minima, qui dans le système que nous considérons est 2, qu'il soit réalisé au moyen de  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$ , etc., peu importe; donc la restriction « au moins » a une importance essentielle (1).

Nous allons donner de la règle des phases une démonstration plus simple que celle de GIBBS (2) (3). Supposons le système hétérogène considéré comme pouvant être formé de  $\gamma$  phases, pour la réalisation desquelles il faut au moins  $n$  espèces de molécules différentes. En général, par suite de la réaction chimique il pourra naturellement se former d'autres espèces moléculaires en certain nombre. Prenons une phase dans laquelle existent toutes les  $n$  espèces de molécules (primitives); il y aura toujours au moins une telle phase; dans toute phase liquide, par exemple, puisque chaque espèce moléculaire a une solubilité déterminée, bien que souvent d'une petitesse inconmensurable, chaque espèce de molécules doit se trouver représentée, ne fût-ce qu'en quantité infinitésimale, et ceci est encore vrai pour la phase gazeuse du système, puisque toute espèce moléculaire a une tension de vapeur de grandeur finie. Soient  $c_1, c_2, \dots, c_n$  les concentrations (nombre de mol. par litre) des  $n$  espèces de molécules dans la phase considérée à part. La composition de la phase varie d'une façon entièrement déterminée et uniforme (eindeutig) lorsque nous modifions les conditions extérieures du système, température  $T$  et pression  $p$ , et naturellement aussi lorsque nous changeons les concentrations des diverses espèces moléculaires; il doit donc exister une équation qui relie  $c_1, c_2, \dots, c_n, p$  et  $T$  entre eux de telle sorte qu'à une variation de l'une de ces grandeurs soit reliée la variation des autres. Nous aurons ainsi :

$$F_1(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0,$$

(1) Si l'on vaporise du sel ammoniac solide sans excès de l'un des produits de dissociation ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HCl}$ ), le système peut être réalisé avec une seule espèce de molécules, et dans ce cas il faut naturellement faire  $n = 1$ .

(2) Trans. of the Connecticut Acad. III. 108 et 343 (1874-1878).

(3) La démonstration que nous donnons ici se rattache essentiellement à celle de RUCKE (Zeitschr. physik Chem. 6, 272) à laquelle nous renverrons pour les particularités. Je ne puis considérer comme un progrès la nouvelle preuve donnée par C. H. WIND (*ibid.*), 31, 390 (1899); bien plus l'auteur commet la faute de baser sa démonstration sur des hypothèses faites implicitement. Voir la critique de ce procédé par A. BYCK, *ibid.*, 45, 250 (1906).

en désignant par  $F_1$  le symbole d'une fonction des variables considérées.

Que la nature de telles équations d'état nous soit en général encore complètement inconnue, cela ne porte aucun préjudice à la valeur démonstrative ; *il suffit de savoir qu'une telle équation d'état existe dans tous les cas*. Pour deux espèces de molécules nous avons vu (T. I, p. 276) une équation d'état qui se ramène facilement à la forme :

$$f(c_1, c_2, p, T).$$

Mais dans notre cas l'équation d'état sera beaucoup plus compliquée, non seulement à cause du nombre généralement plus grand des espèces moléculaires, mais encore surtout parce que le rapport quantitatif des diverses espèces de molécules variera par le déplacement de l'équilibre produit par variation de la température ou de la pression.

Toute autre phase du système possède aussi une équation d'état correspondante. Mais par la composition d'une phase doit se trouver déterminée sans aucune ambiguïté celle de toutes les autres phases qui peuvent être en équilibre avec elle ; toutes les phases en équilibre avec la première sont aussi en équilibre entre elles, et ceci n'est possible que pour des rapports de concentration rigoureusement déterminés ; par exemple, il est évident que l'état d'une phase liquide définit la composition de la phase gazeuse qui est en contact avec elle. Il résulte donc de là que les concentrations des autres phases doivent être aussi des fonctions définies et uniformes des mêmes variables qui entrent dans l'équation d'état de la phase que nous avons considérée spécialement, et qu'il doit exister pour chaque phase une équation d'état de la forme :

$$F(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0 ;$$

il y aura autant de ces équations d'état qu'il y a de phases dans le système, soit  $y$ . Le nombre des variables  $c_1, c_2, \dots, c_n, p, T$  est  $n + 2$  ; pour qu'elles soient définies parfaitement et sans ambiguïté par les équations d'état, au nombre de  $y$ , il faut avoir autant d'équations que de variables, c'est-à-dire, qu'on aura :

$$y = n + 2.$$

Ceci veut dire en toutes lettres : *Si n espèces de molécules réagissent en n + 2 phases, l'état d'équilibre ne peut exister entre elles que pour des conditions de température et de pression strictement déterminées et pour des rapports de concentration dans les différentes phases également déterminés.*

Ainsi pour la coexistence de  $n + 2$  phases il est un point singulier, le *point de transition*, dont nous allons bientôt étudier les particularités.

Pour qu'un *équilibre complet* subsiste, c'est-à-dire pour que, dans un intervalle fini, à chaque valeur de la température  $T$  corresponde une valeur déterminée de la pression d'équilibre  $p$  et naturellement une composition définie de chacune des phases, il nous faut avoir une équation *de moins* qu'il n'y a de variables, c'est-à-dire que nous devons avoir :

$$y = n + 1.$$

Mais ceci n'est autre chose que la règle des phases, car ce résultat exprime que *dans un équilibre complet il doit y avoir une phase de plus que ne l'indique le nombre des espèces de molécules réagissantes.*

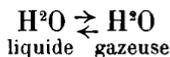
Enfin, si

$$y < n + 1,$$

pour des conditions données de température et de pression,  $C_1, G_1, \dots, C_n$  et, par suite, la composition des phases demeurent plus ou moins indéterminés et nous avons un *équilibre incomplet* (1).

**Point de transition.** — Parmi les conditions de l'équilibre complet il y a celle-ci, que dans un intervalle de température *fini*, il y a pour chaque température une valeur déterminée de la pression pour laquelle toutes les phases existent simultanément ; cet intervalle de température est toujours limité à cause de cette circonstance qu'une phase cesse tout à coup de pouvoir exister et disparaît du système.

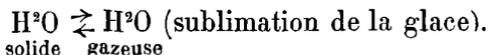
Si, par exemple, pour prendre le cas le plus simple, nous étudions l'équilibre



à diverses températures, nous ne pouvons d'un côté poursuivre les mesures de la tension de vapeur de l'eau liquide que jusqu'au point critique, et de même du côté des basses températures nous ne pouvons aller plus bas que le point de congélation de l'eau (sous la tension de la vapeur), où l'eau liquide cesse de pouvoir exister (abstraction faite de la surfusion, qui est un état instable). Souvent une autre phase se forme aux dépens de celle qui dispa-

(1) Au sujet d'une exception apparente à la loi des phases chez les corps optiquement actifs, voir une étude savante de A. Brck, *Zeitschr. phys. Chem.* **45**, 465 (1903).

rait ; ainsi dans l'exemple en question on arrive au nouvel équilibre complet :



La température à laquelle une phase d'un équilibre hétérogène complet disparaît pour faire place à une autre est appelée un *point de transition* ; en un tel point et sous la pression correspondante existent, en plus des autres phases, celle qui se forme et celle qui disparaît ; puisque avant le point de transition les  $n$  espèces de molécules formaient  $n + 1$  phases distinctes, *il y a au point de transition même  $n + 2$  phases*, formées des mêmes espèces de molécules en nombre  $n$ . Pour arriver à une intelligence plus profonde de ces relations dont l'importance générale est frappante, nous allons examiner quelques cas spéciaux.

**Équilibre entre les différentes phases de l'eau.** — Le point de transition où, dans le système eau-vapeur d'eau, la phase liquide disparaît pour être remplacée par la phase solide (glace), peut être facilement déterminé ; sous la pression atmosphérique l'eau se congèle à  $0^\circ$ , mais sous la pression de sa vapeur, qui est très faible vis-à-vis de la pression atmosphérique, elle se congèle à  $+0^\circ0076$ , parce que le point de solidification s'élève de cette quantité par diminution de la pression d'une atmosphère (t. I, p. 78). La pression qui correspond au point de transition est 4,57 mm., d'après les tables de REGNAULT. Dans ces conditions de température et de pression, et *dans ces conditions seulement*, les trois phases glace, eau liquide et vapeur d'eau peuvent coexister.

Pour rendre plus claire la considération du cas actuel, le plus simple qu'on puisse imaginer, aussi bien que celle des relations d'équilibre plus compliquées, on emploiera avantageusement une représentation graphique qui fait voir immédiatement la relation entre l'état d'équilibre et les conditions extérieures de température et de pression (1). Dans un système de coordonnées dont l'abscisse représente la température et l'ordonnée la pression, traçons les courbes le long desquelles deux phases différentes de l'eau peuvent coexister, ce que nous nommerons les *courbes limites* du système considéré. D'une façon générale, si notre système était formé d'un certain nombre de phases, pour la réalisation desquelles  $n$  espèces de molécules sont nécessaires, le sens de ces courbes serait que, dans les conditions de température et de

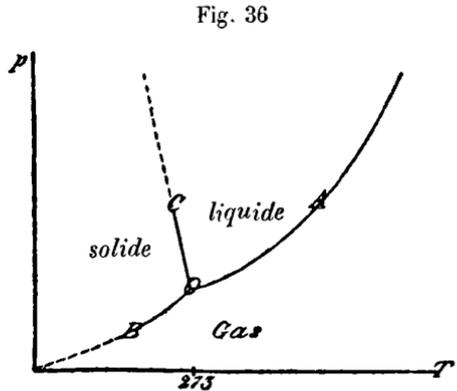
(1) Roozboom, *Zeitschr. physik. Chem.*, **2**, 474 (1888).

pression qu'elles définissent,  $n + 1$  phases peuvent exister en présence les unes des autres.

Pour l'eau ces courbes limites sont bien connues et nous voyons immédiatement qu'il y en a trois, sur chacune desquelles peut exister un des trois couples de phases qu'on obtient en combinant deux à deux les trois états d'agrégation de l'eau.

On arrive ainsi à l'ensemble des lignes tracées dans la figure 36 ;

sur la courbe OA coexistent l'eau liquide et la vapeur ; c'est donc la courbe de la tension de vapeur, bien connue, surtout dans sa portion initiale, et qui se termine à la température critique de l'eau ( $273 + 364,2 = 637,2$  abs.). Dans les conditions de température inférieures à celle qu'indique le point O, pour lequel  $T = 273 + 0,0077$  et  $p = 4,57$  mm., l'eau se solidifie et la courbe OB représente les conditions dans lesquelles la glace et la vapeur d'eau coexistent ; c'est la courbe de la tension de vapeur de la glace (t. I, p. 82). Elle n'a pu être poursuivie que sur un faible parcours, à cause de la petitesse de la tension de vapeur de l'eau solide ; mais d'après la conception cinétique des propriétés de la matière, nous pouvons prédire avec une grande certitude qu'elle aboutit à l'origine des coordonnées et que, par conséquent, c'est seulement au zéro absolu de température que la tension de vapeur de la glace devient nulle et que la vapeur d'eau cesse (comme tout autre gaz) de pouvoir exister.



Enfin la courbe limite OC représente les conditions de la coexistence de l'eau et de la glace. Comme l'eau en se solidifiant augmente de volume, le point de fusion de la glace s'abaisse quand la pression augmente ; cette diminution est environ  $0,0076$  par atmosphère ; elle est donc relativement faible ; l'abaissement du point de fusion étant proportionnel à la pression extérieure (au moins pour des pressions qui ne sont pas trop fortes), OC est une droite inclinée d'un très petit angle sur l'axe des  $p$  ; ici encore nous ne connaissons qu'une portion limitée de cette ligne à partir du point O.

Le point O où aboutissent les trois courbes limites et où, par conséquent coexistent les trois phases est donc un point tout à fait

singulier de la surface  $pT$  ; c'est « le point de transition » défini précédemment. Selon le nombre des courbes limites qui s'y rencontrent, ce point peut être un *triple point*, un *quadruple point*, etc. Dans le cas actuel O est donc un triple point.

Les courbes limites sont naturellement celles de l'équilibre complet ; si nous nous trouvons en un point d'une des courbes et que nous faisons varier la température et la pression d'une façon quelconque différente de celle qui correspond à la marche de la courbe, on obtient une « réaction nue » (nackte Reaktion), en même temps que selon les circonstances l'une ou l'autre des deux phases disparaît. Les courbes limites partagent le plan  $pT$  en trois régions dont chacune correspond à l'une des trois phases. Cela ne veut pas dire toutefois qu'en dehors de son domaine une phase ne puisse exister. Ainsi l'eau peut demeurer liquide à des températures et des pressions qui sont au-dessous du point O ; mais alors l'eau est dans un état instable, elle est en surfusion. La même chose a lieu pour la vapeur d'eau, que nous connaissons à des températures et des pressions auxquelles, d'après la courbe limite, elle devrait être liquéfiée. Ces états instables jouent en général dans la nature un rôle beaucoup plus grand qu'on ne l'avait cru d'abord ; on a souvent constaté que des substances très stables, surtout à l'état solide, se trouvent en réalité dans un état comparable à celui d'un liquide en surfusion et par conséquent irréalisable, si l'on s'en tient aux lois de l'équilibre chimique. Il ne faut donc pas, à l'expression « instable » ou « labile », attacher cette idée qu'un léger choc doit suffire pour ramener le système à une forme plus stable.

Ainsi s'explique pourquoi il n'y a pas place dans le plan  $pT$  pour une quatrième modification bien connue de l'eau, le *gaz tonnant*, au moins dans la région de ce plan que nous avons considérée. Le gaz tonnant, dans les conditions ordinaires de température et de pression, est en effet, comme l'eau en surfusion, dans un état instable, puisqu'il suffit d'une légère impulsion, par exemple d'une élévation de température en un point, pour l'amener à la forme stable de l'eau.

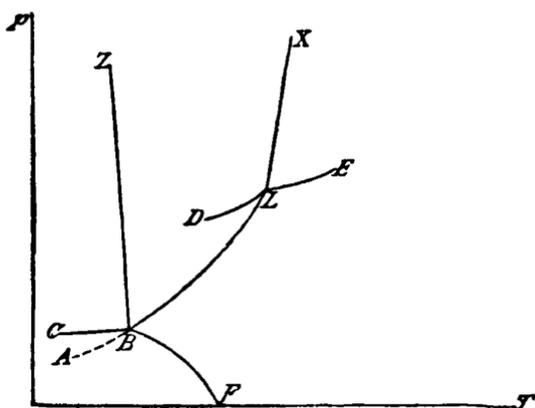
Un fait remarquable est le suivant : descendons la courbe OA en enlevant de la chaleur au système eau + vapeur contenu dans un vase clos, le volume total du système étant maintenu constant ; au point O l'eau se solidifie, et il est visible que *suivant le rapport quantitatif des deux phases*, c'est ou la phase liquide ou la phase gazeuse qui disparaîtra par un refroidissement ultérieur ; par enlèvement de chaleur, le déplacement du point figuratif se fera sur

OB ou sur OC. Si le volume relatif de la phase gazeuse est assez grand, toute l'eau se congèle et le déplacement se fait sur OB ; si au contraire le volume de la phase liquide est assez grand vis-à-vis de celui de la vapeur, l'accroissement de volume qui se produirait par la congélation et l'augmentation de pression qui en résulterait peuvent être assez grands pour condenser toute la vapeur, et le point de fusion peut être fortement abaissé, de telle sorte que c'est la courbe OC qui est décrite.

**Équilibre entre l'eau et l'anhydride sulfureux.** — Le système que nous venons de considérer est formé d'une seule espèce de molécules ( $\text{H}^2\text{O}$ ). Comme exemple beaucoup plus compliqué d'un équilibre hétérogène complet, nous choisirons le système formé de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{SO}^2$ , par conséquent de deux espèces de molécules, qui a été étudié d'une façon très savante par ROOZEBOOM (1). Prenons toujours le même système de coordonnées dans lequel nous tracerons les courbes sur lesquelles a lieu l'équilibre complet. Comme nous avons pris deux espèces différentes de molécules, il doit pouvoir exister, d'après

la règle des phases, sur les courbes limites *trois phases différentes*, et ce n'est qu'en des points singuliers que la coexistence de quatre phases est possible. Au voisinage du point L (fig. 37), nous pouvons, par le concours approprié de  $\text{SO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , produire les quatre systèmes homogènes suivants : 1° l'hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ , qu'on peut séparer facilement par refroidissement d'une solution aqueuse riche en  $\text{SO}^2$  ; 2° une solution de  $\text{SO}^2$  dans l'eau, que nous représenterons par le symbole  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$ , où  $x$  désigne le nombre de moléc.-gr. de  $\text{SO}^2$  pour une moléc. d'eau (18 gr.) ; à cause du grand excès d'eau,  $x$  est toujours plus petit que 1 ; 3° une solution d'eau dans l'acide sulfureux liquide que nous représenterons par  $f(\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O})$ ,

Fig. 37.



4° l'hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ , qu'on peut séparer facilement par refroidissement d'une solution aqueuse riche en  $\text{SO}^2$  ; 2° une solution de  $\text{SO}^2$  dans l'eau, que nous représenterons par le symbole  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$ , où  $x$  désigne le nombre de moléc.-gr. de  $\text{SO}^2$  pour une moléc. d'eau (18 gr.) ; à cause du grand excès d'eau,  $x$  est toujours plus petit que 1 ; 3° une solution d'eau dans l'acide sulfureux liquide que nous représenterons par  $f(\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O})$ ,

(1) Zeitschr. physik. Chem., 2, 450 (1888).

où  $y$  est plus petit que 1 ; 4° un mélange gazeux formé de  $\text{SO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  et que nous représenterons par  $g$  ( $\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ).

Le long de la courbe LE coexistent les trois phases  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$ ,  $f(\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O})$ ,  $g(\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O})$ ; les deux premières sont formées de deux liquides, eau et acide sulfureux, qui se mélangent entre eux, non en toutes proportions, mais ne se dissolvent que partiellement, comme l'eau et l'éther, et en réalité  $x$  correspond à la solubilité de l'acide sulfureux dans l'eau et  $y$  à la solubilité de l'eau dans l'acide sulfureux. Les deux solubilités varient avec la température, et pour connaître l'équilibre précédent, il faut les avoir déterminées pour un certain nombre de températures, ce qui n'a pas encore été fait jusqu'à présent. La phase gazeuse est formée de la vapeur émise par les deux liquides et la pression  $p$  relative aux différents points de la courbe limite LE est la tension de vapeur des deux liquides aux températures définies par ces points.

ROOZEBOOM n'a pas déterminé les valeurs de  $z$ , mais nous rappellerons qu'on peut, d'après les règles de la page 61, au moyen des solubilités réciproques et des tensions de vapeur connues des dissolvants purs, calculer, au moins approximativement, la pression  $p$  et la composition de la phase gazeuse et, par conséquent, les valeurs de  $z$ .

Refroidissons le système en question en maintenant le volume constant, nous obtenons la courbe LD (pour un rapport quantitatif convenable des différentes phases); la solution aqueuse d'acide sulfureux s'évanouit, tandis que l'hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  apparaît et que les deux autres phases  $f(\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O})$  et  $g(\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O})$  se conservent. Les valeurs de  $y$  et de  $z$  n'ont pas été mesurées; la pression  $p$  de la phase gazeuse (tension de dissociation de l'hydrate solide en présence de la solution aqueuse saturée d'anhydride sulfureux), qui est naturellement indépendante du rapport quantitatif des phases solide et liquide, a les valeurs suivantes aux températures indiquées T :

T	$p$	T	$p$
273 + 0,1	113,1 cm. Hg.	273 + 11,0	170,1 cm. Hg.
273 + 3,05	127,0 »	273 + 11,9	170,2 »
273 + 6,05	141,9 »	273 + 12,1	177,3 »
273 + 9,05	158,2 »		

Sortant de la courbe DL, nous pouvons par augmentation de la

pression et de la température, pour un rapport quantitatif des trois phases en L, faire disparaître la phase gazeuse et apparaître à sa place une solution aqueuse d'acide sulfureux. Nous arrivons ainsi au système : hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ,  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$ ,  $g(\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O})$ , dans lequel l'hydrate se trouve en équilibre en présence de son produit de fusion, les solutions réciproquement saturée d'eau et d'acide sulfureux. Sous la pression de 177,3 cm., le point de fusion de l'hydrate est  $T = 273 + 12^{\circ}1$  ; il s'élève avec la pression : sous 20 atmosphères il est à  $12^{\circ}9$  et sous 223 atmosphères à  $17^{\circ}1$ . Comme il s'élève à peu près proportionnellement à la pression et seulement d'un petit nombre de degrés malgré un accroissement énorme de la pression, la courbe limite LX est une droite qui n'est que très peu inclinée vers la droite. Les valeurs de  $x$  et  $y$ , c'est-à-dire les solubilités réciproques de l'eau et de l'acide sulfureux en présence de l'hydrate solide, ne sont pas connues ; elles ne doivent pas être très différentes de celles qui correspondent à la courbe LE, parce que la solubilité réciproque de deux liquides ne varie que peu avec la pression.

Quittant le système des courbes LE ou LX, nous pouvons par refroidissement, ou bien suivre la courbe LD, dont nous avons déjà parlé, ou bien, pour un rapport quantitatif convenable des phases, parcourir la courbe LB. Ici les phases en équilibre sont l'hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ,  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$  et  $g(\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O})$  ; nous avons donc un système formé de l'hydrate solide, de sa solution aqueuse saturée et de la vapeur émise par celle-ci. La concentration de la solution saturée a les valeurs suivantes aux températures indiquées :

T	$x \frac{6400}{18}$	T	$x \frac{6400}{18}$
$273 + 0^{\circ}$	10,4	$273 + 7^{\circ}$	17,4
$273 + 2$	11,8	$273 + 8$	19,1
$273 + 4$	13,5	$273 + 10$	23,6
$273 + 6$	16,1	$273 + 12,1$	31,0

Les nombres expriment les parties en poids de  $\text{SO}^2$  pour 100 parties d'eau ; il faut donc les multiplier par  $\frac{18}{6.400} = \frac{1}{355,5}$  ( $64 =$  poids moléculaire de  $\text{SO}^2$ ,  $18 =$  poids moléculaire de  $\text{H}^2\text{O}$ ) pour avoir les valeurs de  $x$  (nombre de molécules de  $\text{SO}^2$  pour une

molécule d'eau). Les tensions de vapeur  $p$  de la solution saturée sont :

T	$p$	T	$p$
273 — 6°	13,7 cm. Hg.	273 + 4°45	51,9 cm. Hg.
273 — 4	17,65 »	273 + 6,00	66,6 »
273 — 3	20,1 »	273 + 8,40	92,6 »
273 — 2,6	21,15 »	273 + 10,00	117,7 »
273 — 2	23,0 »	273 + 11,30	150,3 »
273 — 1	26,2 »	273 + 11,75	166,6 »
273 — 0	29,7 »	273 + 12,10	177,3 »
273 + 2,8	43,2 »		

Au point L viennent donc aboutir quatre courbes limites ; tandis qu'en tout autre point de ces courbes il n'y a que trois phases coexistantes, il y en a quatre au point L ; ce sont :

Hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  ;

Solution aqueuse de  $\text{SO}^2$  de composition ( $\text{H}^2\text{O} + 0,087 \text{SO}^2$ ) ;

Solution de  $\text{H}^2\text{O}$  dans  $\text{SO}^2$  ( $\text{SO}^2 + y\text{H}^2\text{O}$ ) ;

Mélange gazeux de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{SO}^2$  ( $\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O}$ ).

Comme tous ces systèmes peuvent être formés chacun par les deux espèces de molécules  $\text{SO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , l'équilibre complet dans un intervalle fini de température, ne peut jamais exister, d'après la règle des phases, que pour trois phases à la fois ; les quatre ne sont en équilibre qu'au point de transition L, qui est ainsi un quadruple point, pour lequel :

$$T = 273 + 12^{\circ}1 \text{ et } p = 177,3 \text{ cm.}$$

ROOZEBOOM n'a pas déterminé les valeurs de  $y$  et de  $z$  pour le point L ; mais nous pouvons par les procédés suivants nous faire une idée de leur grandeur.

La pression dans le mélange gazeux  $\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O}$  est 177,3 cm. ; elle se compose des pressions partielles des gaz séparés ; maintenant, puisqu'au point de transition la vapeur d'eau se trouve en présence d'une solution aqueuse de  $\text{SO}^2$ , sa tension de vapeur est égale à la pression partielle de l'eau pure à la même température (12°1), soit 1,05 cm., diminuée de la dépression que produit la dissolution de 0,087 molécules de  $\text{SO}^2$  pour une molécule d'eau, et qui d'après la loi de RAULT sur la tension de vapeur est  $1,05 \times 0,087$  cm. La pression partielle de la vapeur d'eau est ainsi 0,9 en nombre rond, et celle de l'anhydride sulfureux est  $177,3 - 0,9 = 176,4$  cm. De là on déduit la valeur de :

$$z = \frac{0,9}{176,4} = 0,0051.$$

Nous trouvons de même la concentration  $y$  de l'eau dans l'anhydride sulfureux au moyen de la loi de la dépression moléculaire de la tension de vapeur. Le gaz sulfureux pur possède, d'après REGNAULT, une tension de 185 cm. à 12°1 ; comme la pression partielle de l'anhydride saturé d'eau, tel qu'il est au point L, n'est que 176,4 cm., il faut pour produire la diminution de 8,6 cm.,  $\frac{8,6}{176} = 0,05$  molécule d'eau par molécule de  $\text{SO}^2$  ; c'est ce nombre que représente  $y$ .

Les pressions d'équilibre du système  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ,  $f(\text{H}^2\text{O} + x\text{SO}^2)$ ,  $g(\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O})$ , qui sont données par la courbe LB, ont été mesurées, comme on l'a vu, jusqu'à - 6° centigr. ; mais à partir du point B, qui correspond à la température de - 2°6 et à la pression de 21,1 cm., le système est déjà dans un état instable, car si on y introduit de la glace, aussitôt la phase liquide disparaît et se transforme totalement en glace et hydrate solide. Au lieu du prolongement instable, tracé en pointillé, de la courbe LB, on arrive sur la courbe BC, qui correspond au système formé des trois phases : hydrate solide, glace, mélange gazeux ( $\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O}$ ). Les tensions de vapeur d'un mélange d'hydrate solide et de glace sont :

T	$p$	T	$p$
273 — 2,6°	21,15 cm. Hg.	273 — 6°	17,7 cm. Hg.
273 — 3	20,65 »	273 — 8	16,0 »
273 — 4	19,35 »	273 — 9	15,0 »

Elles sont donc notablement plus grandes que si le système était sous-refroidi, c'est-à-dire que si la solidification de la solution aqueuse de  $\text{SO}^2$  ne s'était pas produite ; c'est ce qu'on voit immédiatement à l'observation de la courbe. Le mélange gazeux émis par l'hydrate solide et la glace est formé naturellement de  $\text{SO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  ; la tension partielle de la vapeur d'eau, puisque la glace est en présence, est simplement la tension de vapeur de la glace aux températures corrélatives, et on peut la trouver dans les tables de REGNAULT, d'où l'on pourra calculer les valeurs de  $z$  (1) : elle est d'ailleurs très petite relativement à la pression totale.

Sur la courbe BF peuvent coexister la glace, une solution

(1) ROOZEBOOM n'a pas tiré cette déduction, qui me paraît hors de doute.

aqueuse d'acide sulfureux et le mélange gazeux ( $\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O}$ ). Les valeurs corrélatives de la température et de la pression  $y$  sont déterminées parce que la pression détermine d'abord la concentration de l'acide sulfureux et qu'à son tour la concentration détermine l'abaissement du point de congélation de l'eau. Pour de faibles pressions et, par conséquent, de faibles concentrations de l'acide sulfureux, la courbe se rapproche du point de congélation  $T = 273^\circ$  de l'eau pure.

Enfin sur la courbe BZ peuvent coexister l'hydrate solide, la glace et le produit de fusion des deux, une solution aqueuse d'acide sulfureux. Comme la fusion est accompagnée d'une diminution de volume, la courbe doit être rétrograde, c'est-à-dire que par élévation de la pression la température de l'équilibre doit s'abaisser; elle n'a pas d'ailleurs été étudiée de plus près.

Le point B est donc un second quadruple point; là coexistent les quatre phases :

Glace ;

Hydrate solide  $\text{SO}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  ;

Solution aqueuse de  $\text{SO}^2$  de composition ( $\text{H}^2\text{O} + 0,024 \text{SO}^2$ ) ;

Mélange gazeux de  $\text{SO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  ( $\text{SO}^2 + z\text{H}^2\text{O}$ ).

Les coordonnées de ce point sont :

$$T = 273^\circ - 2^\circ 6' ; \rho = 21,1 \text{ cm. ;}$$

$z$  se détermine d'après cette donnée qu'à  $-2^\circ 6'$  la tension de vapeur de la glace est 0,38 cm. ;  $z = \frac{0,38}{20,7} = 0,0184$ .

Les surfaces limitées par les courbes des figures 36 et 37 sont les *régions de l'équilibre incomplet*.

**Les hydrates du chlorure ferrique.** — Comme exemple d'une autre étude de systèmes dont toutes les phases sont formées par deux espèces de molécules, nous prendrons la recherche de ROOZEBOOM (1) sur les hydrates du chlorure ferrique, qui a conduit à divers points de vue d'une importance plus générale.

Aux points de transition de ce système, quatre phases peuvent exister en présence ; ce sont :

Hydrate solide  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot m\text{H}^2\text{O}$  ;

Hydrate solide  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot n\text{H}^2\text{O}$  ;

Solution saturée ;

Vapeur d'eau.

Le cas pour lequel la glace remplace un hydrate rentre dans

(1) Zeitschr. physik. Chem. **10**, 477 (1892).

les précédents en faisant  $n = \infty$  ; de même celui où le chlorure anhydre existe comme phase solide, en faisant  $n = 0$ .

Les quatre courbes limites qui se rencontrent aux points de transition sont formées par les courbes des tensions de vapeur des deux solutions saturées des hydrates, par la courbe des tensions de vapeur d'un mélange des deux hydrates solides et par la courbe de solubilité de la solution saturée en même temps des deux hydrates. De ces nombreuses courbes, ROOZEBOOM a étudié seulement les *courbes de solubilité* des hydrates particuliers sous la pression ordinaire, courbes dont la connaissance nous donne une notion assez complète des relations existantes.

Pour représenter l'ensemble des phénomènes, nous employons, comme l'a fait ROOZEBOOM, un graphique un peu différent des précédents. La concentration des solutions ayant pour nous un intérêt prédominant, nous porterons en abscisse la température (échelle centigrade) et en ordonnée la composition exprimée en molécules  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  pour 100  $\text{H}^2\text{O}$ .

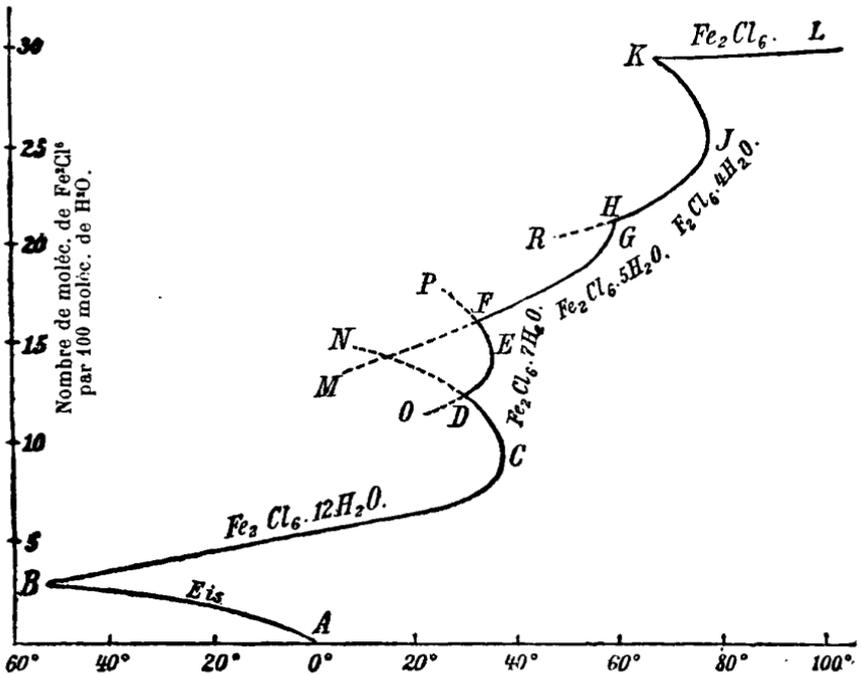
Le diagramme ci-après donne une bonne vue d'ensemble des relations d'équilibre. Si nous partons de l'équilibre *eau + glace* et que nous ajoutons du chlorure ferrique, nous obtenons la courbe AB, c'est-à-dire la courbe de l'abaissement du point de solidification par addition de sel. Vers  $-55^\circ$  le point de saturation de l'hydrate  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$  est atteint ; B correspond donc au point où se dépose le cryohydrate, c'est-à-dire un mélange mécanique de glace et de sel solide. Une nouvelle addition de chlorure ferrique fait disparaître la glace et nous obtenons la courbe BC, la courbe de solubilité de l'hydrate  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ . A  $37^\circ$  la concentration de la solution saturée est devenue égale à celle de l'hydrate solide, et à cette température se congèle en un hydrate solide une solution de composition  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ , ou bien l'hydrate se fond en un liquide homogène ;  $37^\circ$  est donc le *point de fusion de l'hydrate*. Si à l'hydrate fondu on ajoute du chlorure ferrique anhydre, on obtient la courbe CDN ; les deux branches qui partent de C doivent être considérées comme les courbes qui correspondent à l'abaissement du point de solidification produit par addition de  $\text{H}^2\text{O}$  (CB) ou de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  (CDN). Au-dessous du point de fusion de l'hydrate pur, on peut donc réaliser deux solutions saturées, dont l'une contient plus et l'autre contient moins d'eau que l'hydrate en équilibre avec la solution ; nous reviendrons plus loin sur ce phénomène remarquable.

Les courbes pour les hydrates à  $7\text{H}^2\text{O}$  (DEF), à  $5\text{H}^2\text{O}$  (FGH) et à  $4\text{H}^2\text{O}$  (HJK) sont analogues ; en K se raccorde la courbe de solu-

bilité, presque rectiligne, du chlorure ferrique anhydre ; les points de fusion de ces hydrates sont donc E ( $32^{\circ}5$ ), G ( $56^{\circ}$ ) et J ( $73^{\circ}5$ ).

Les portions de courbes DN, FM, DO, FP, HR, correspondent à des états instables ; au point d'intersection B existent la glace et l'hydrate le plus riche en eau, en D, F, G, les hydrates suivants, et enfin en K l'hydrate le plus pauvre en eau et le sel anhydre sont en équilibre ; la composition des solutions en tous ces points est comprise entre celles des deux corps solides, parce que la seconde branche de la courbe de solubilité d'un hydrate s'y rencontre avec la première courbe de solubilité de l'hydrate suivant. Les points indiqués correspondent à  $-55^{\circ}$ ,  $27^{\circ}4$ ,  $30^{\circ}$ ,  $55^{\circ}$ ,  $66^{\circ}$ , et ce sont en même temps les températures auxquelles les solutions se solidifient en mélanges des deux hydrates.

Fig. 38.



Pour obtenir une vue d'ensemble des relations dominantes, supposons la concentration et la température d'une solution de chlorure ferrique données par un point situé à droite du domaine limité par la courbe ABCDEFGHJKL ; par refroidissement la solution parcourt d'abord une ligne horizontale correspondant à une composition constante et vient rencontrer l'une des branches de la courbe à une température déterminée, par exemple FGH.

Excluant la sursaturation, il y aura en ce moment séparation du corps solide auquel correspond la branche de courbe, par exemple de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ ; par un refroidissement ultérieur la courbe sera parcourue vers les températures inférieures jusqu'au point terminal où apparaît encore un second corps solide et où a lieu la solidification totale. Si la solution avait exactement la composition d'un hydrate elle se solifierait au point de fusion de cet hydrate; si elle avait la composition correspondant à l'un des points d'intersection des courbes de deux hydrates voisins, elle se solidifierait totalement à ces températures (1). En évaporant une solution de chlorure ferrique on lui trouverait une allure remarquable, surtout entre  $30^\circ$  et  $32^\circ$ ; dans ces conditions une solution étendue, par enlèvement d'eau, se solidifierait d'abord en  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ , ensuite se liquéfierait pour se solidifier après en  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ , qui se liquéfierait ensuite et se solidifierait une troisième fois en  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ , et *toute la suite de ces phénomènes correspond à des états stables*. Cette allure extrêmement singulière serait tout à fait inexplicable si elle n'était pas la conséquence nécessaire des relations représentées par la courbe de la fig. 38.

Comme il résulte des branches de courbe BCD, DEF, etc., il existe entre certains intervalles de température deux solutions saturées de composition différente qui sont en équilibre avec l'hydrate solide, toujours l'une contient plus d'eau et l'autre contient moins d'eau que l'hydrate solide. La seconde espèce de ces solutions saturées a été découverte par ROOZEBOOM (2) dans une recherche sur les hydrates du chlorure de calcium; remarquons encore que ces deux solutions saturées sont absolument stables et nullement sursaturées. La sursaturation n'apparaît dans une solution que pour un point situé à gauche des courbes ABCDEFGHJKL; en ajoutant alors une parcelle de l'hydrate solide correspondant, on fait disparaître la sursaturation et, suivant les circonstances, la teneur de la solution en chlorure ferrique diminue ou augmente, selon qu'on a affaire à une solution de la première ou de la seconde catégorie.

Avant ROOZEBOOM, on ne connaissait avec certitude que le plus élevé des hydrates du chlorure ferrique; on en connaissait aussi un second, mais imparfaitement; c'est seulement l'étude systématique des équilibres qui a conduit à la découverte des autres hydrates. Lorsque ROOZEBOOM étudia la courbe de solubilité de

(1) Ces deux cas sont de bons exemples des deux espèces de mélanges (eutectiques et dystectiques) que nous avons distingués, T. I, p. 140.

(2) Zeitschr. physik. Chem, 4, 31 (1889).

l'hydrate à  $5\text{H}^2\text{O}$ , il trouva des irrégularités qui lui firent supposer l'existence d'un nouvel hydrate et l'amènèrent à la découverte de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ; la partie stable de la courbe de solubilité de ce corps s'étend seulement à DEF, c'est-à-dire de  $27^{\circ},4$  à  $32^{\circ},5$  et de  $30^{\circ}$  à  $32^{\circ},5$ . Sans une telle étude systématique cet hydrate n'aurait jamais été découvert.

**Démonstration des combinaisons chimiques de deux composants par les courbes de fusion.**— On peut en général mettre en évidence l'existence de combinaisons cristallisées de deux substances par le tracé des courbes de fusion, exactement comme on l'a fait par la détermination des points de solification des mélanges d'eau et de chlorure ferrique. Une telle combinaison se révèle par un maximum, parce qu'un excès de l'un des composants tend à abaisser le point de fusion (voir t. I, p. 140). Les points C, G, E, J de la figure 38 sont des points maxima de congélation des mélanges de chlorure ferrique et d'eau; leur composition correspond, conformément à la loi des proportions multiples, à des rapports moléculaires simples des deux composants.

Le cas est particulièrement simple pour les *mélanges racémiques*; à cause de l'égalité parfaite des composés droit et gauche au point de vue de la cristallisation, la courbe de fusion doit être symétrique de part et d'autre en partant du mélange racémique vers les substances pures. D'après les recherches approfondies d'ADRIANI, trois cas sont à distinguer :

1° Une courbe continue (convexe ou concave) indique des cristaux mixtes ;

2° Deux courbes qui se coupent au mélange racémique fournissent un point eutectique (pas de combinaison) ;

3° Trois courbes, dont la moyenne présente un maximum, indiquent une combinaison racémique; de part et d'autre existent deux points eutectiques symétriques (mélanges de la combinaison racémique avec les composants droit ou gauche) (1).

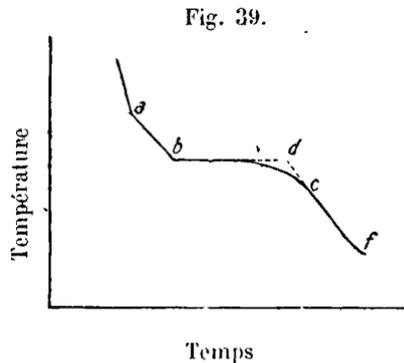
**Analyse thermique.** — Le tracé des courbes de fusion et surtout l'analyse du corps de fond, qu'il est souvent impossible, principalement aux hautes températures, de séparer à l'état pur de la partie fondue, présentent dans la pratique d'assez grandes difficultés; dans de tels cas, l'étude systématique de la marche du refroidisse-

(1) Les fig. 43, 40, 41 qui sont plus loin correspondent aux cas 1, 2, 3; ce n'est que pour les raisons indiquées que la marche de la courbe est symétrique des deux côtés du rapport quantitatif 50 0/0.

ment des mélanges fondus, qu'on avait préparés dans des rapports quantitatifs connus, peut servir à mettre parfaitement en évidence les relations cherchées.

C'est particulièrement pour la recherche des combinaisons des métaux que TAMMANN (1) et ses élèves ont fait un usage constant de cette méthode *d'analyse thermique*. Avec ce savant nous allons étudier les principes de cette méthode dans son application à quatre cas des plus importants (2).

Dans la figure 39 on voit la courbe de refroidissement d'un alliage binaire qui forme deux espèces de cristaux A et B. Au point *a* commence la cristallisation de A, ce qui diminue la vitesse du refroidissement, et au point *b* des cristaux B commencent à se séparer. La concentration du liquide est déterminée par la cristallisation simultanée de A et de B; l'équilibre est complet (eutectique) et la température de l'équilibre ne change pas par perte de



chaleur. On trouve donc sur la courbe de refroidissement un *point d'arrêt*. La durée de ce point d'arrêt, dans les mêmes conditions de refroidissement, est proportionnelle à la quantité de chaleur qui devient libre et par suite à la quantité de substance qui cristallise au point eutectique. Comme on le voit dans la figure 39, la température diminue lentement vers la fin de la cristallisation eutectique, parce que l'alliage fondu n'est plus en contact avec le thermomètre à cause de la cristallisation qui se fait autour de ce dernier jusqu'à une certaine distance. Pour déterminer avec netteté la durée de la cristallisation, on prolonge la branche de courbe *fc* et par le point *b* on mène une horizontale. La distance du point de rencontre *d* au point *b* donne la durée corrigée de la cristallisation.

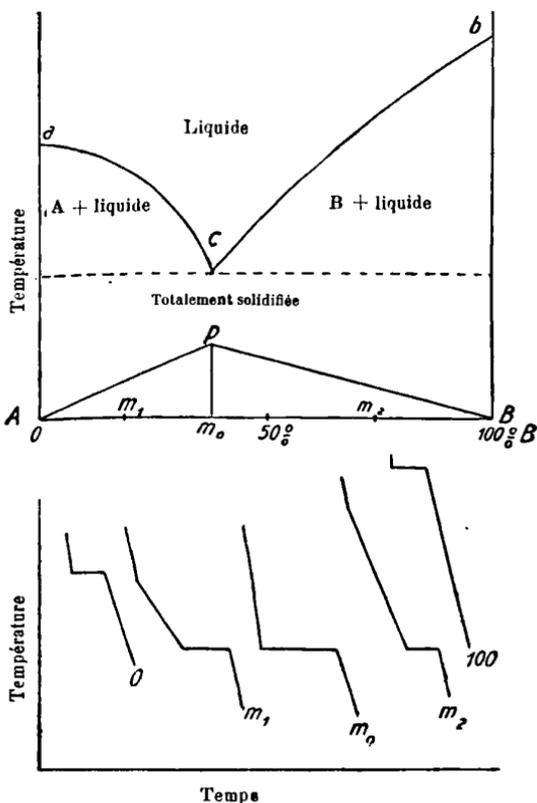
Les quatre cas principaux sont importants à considérer en particulier.

(1) Voir les dernières années de *Zeitschr. anorg. Chem.* et le résumé dans *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **14**, 789 (1908).

(2) Pour les nombreuses et importantes particularités voir de préférence l'excellente Monographie de R. RUEB, *Métallographie*, 1907, Hamburg. [Le lecteur français trouvera un exposé très lumineux de cette méthode et de ses applications à l'étude des alliages métalliques dans l'ouvrage récent de J. CAVALIER, « Leçons sur les alliages métalliques », Paris, 1909 (T) .

1. Si les deux substances A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide, mais ne forment ni combinaison ni cristaux mixtes, le diagramme de la figure 40 montre la marche de la cristallisation de tous les alliages formés de A et de B.

Fig. 40.



Sur la courbe  $ac$  commence la cristallisation avec séparation de A, sur la courbe  $bc$  avec séparation de B. Par la cristallisation de A au sein du liquide, la composition étant par exemple représentée par le point  $m_1$ , la proportion de B dans le liquide augmente jusqu'à ce

que le point  $c$  soit atteint, où commence la cristallisation eutectique. La quantité qui cristallise à la température de  $c$  est différente dans les alliages de composition différente. Si l'alliage a la composition du point  $c$ , tout l'alliage cristallise eutectiquement; si l'alliage est simplement A ou B purs, la quantité de l'eutectique est nulle, et entre ces limites la quantité de l'eutectique variera proportionnellement à la concentration. Si donc la quantité de l'eutectique pour l'alliage  $m_1$  est représentée par l'ordonnée  $pm_0$ , les ordonnées des deux droites  $Ap$  et  $Bp$  représenteront les quantités d'eutectique qui cristalliseront des divers alliages. La durée de l'arrêt sera proportionnelle à ces quantités pour des masses égales des alliages faits en diverses proportions, les conditions de refroidissement étant les mêmes; ces durées sont aussi représentées dans la figure 40 pour les compositions  $o$ ,  $m_1$ ,  $m_0$ ,  $m_2$ ,  $100$ . Si l'on porte sur l'axe des concentrations cette durée facile à déter-

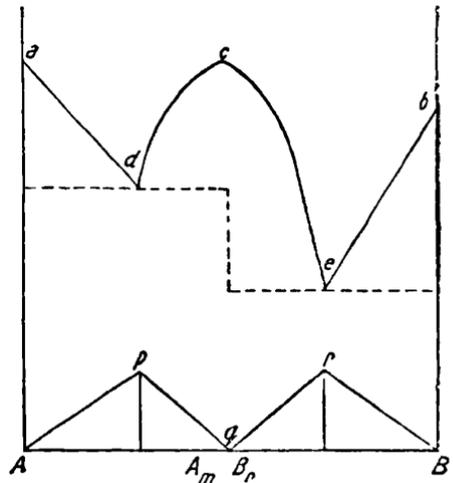
miner expérimentalement, on obtient deux lignes droites  $Ap$  et  $Bp$  qui se coupent à la concentration du point eutectique  $c$ .

Si les relations sont telles que nous les avons décrites, les deux substances ne forment aucune combinaison, car dans tous les mélanges on avait un arrêt à la même température, et il ne se forme pas non plus de cristaux mixtes, car s'il s'en formait le point d'arrêt devrait disparaître dans le voisinage de A ou de B. La structure du conglomérat formé est donc en relation étroite avec la marche de la cristallisation. Dans tous les conglomérats dont la composition d'ensemble est comprise entre  $o$  et  $m$ , on trouve des cristaux plus grands de A, formés en premier lieu, qui sont entourés de l'eutectique  $c$  à grains fins ou en fines lamelles. Les mélanges plus riches en B contiennent au contraire des cristaux plus gros de B, formés les premiers et entourés de l'eutectique  $c$ .

2. Si les deux substances forment une combinaison de composition  $A^mB^n$  et si à l'état liquide ils sont miscibles en toutes proportions, le diagramme de la figure 41 représente, quand il ne se forme pas de cristaux mixtes, les phénomènes que l'on observe dans la cristallisation de ces alliages. La courbe  $dce$  indique les températures auxquelles les cristaux de la combinaison  $A^mB^n$  sont en équilibre avec les alliages de diverse composition. Cette courbe est coupée aux points  $d$  et  $e$

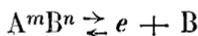
par les courbes de fusion correspondant à A et B comme corps de fond; on a donc deux points eutectiques aux températures desquels s'achève la cristallisation des alliages dont la composition est comprise entre A et  $A^mB^n$  ou entre B et  $A^mB^n$ , respectivement. Les quantités qui cristallisent aux températures des points  $d$  et  $e$  varient comme les ordonnées des droites  $Ap$ ,  $pq$ ,  $qr$ , et  $rB$ . Il suffit donc de déterminer expérimentalement la durée de la cristallisation et de représenter sa relation avec la concentration pour trouver par extrapolation le point  $q$  qui correspond à la composition de la combinaison. Si l'on opère avec des quantités d'environ 20 gr. de substance, on réus-

Fig. 41.



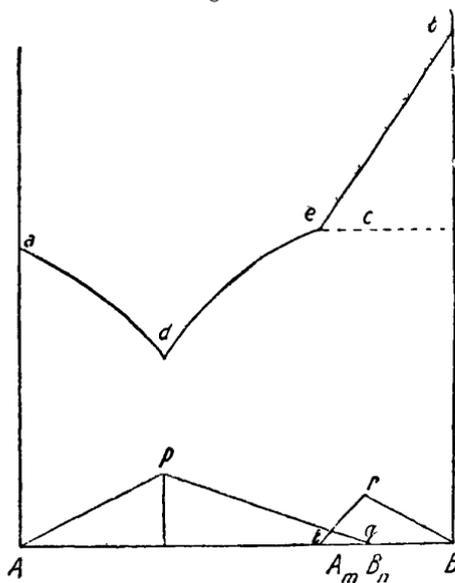
sit facilement à obtenir le point  $q$  à quelques millièmes près de la concentration. La détermination directe de la concentration du maximum  $c$ , qui coïncide avec le point  $q$  est, pour un même nombre d'observations, beaucoup moins précise.

3. Il arrive fréquemment qu'une combinaison  $A^mB^n$  ne fonde pas en un liquide homogène, mais se décompose suivant l'équation :



en l'espèce cristalline B et en un liquide de composition  $e$ ; nous verrons plus loin un tel exemple dans la liquéfaction du sulfate de sodium  $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$ . En conséquence de cela, dans le refroidissement des alliages dont B s'est séparé sur la courbe  $be$ , cette réaction se produira à la température du point  $e$  (fig. 42), et comme il s'agit ici d'un équilibre complet, des points d'arrêt se produiront sur les courbes de refroidissement des alliages depuis B jusqu'à la composition  $c$ . La durée de ces arrêts sera la plus grande pour les alliages dont la composition correspond à la combinaison  $A^mB^n$ . Cette durée est donc indiquée par les ordonnées des droites  $tr$  et  $rB$ . Comme dans tous les alliages dont la composition est comprise entre  $q$  et  $p$ , il y a après la formation de la combinaison  $A^mB^n$  un reste qui cristallise eutectiquement à la température du point  $d$ , la durée de cette

Fig. 42.



cristallisation sera représentée par les ordonnées de la droite  $pg$ . Pour déterminer la composition de  $A^mB^n$  on a donc deux moyens qui se complètent mutuellement : *a*) la durée des arrêts à la température du point  $e$  a sa valeur maximum pour la composition de la combinaison, et *b*) la durée de la cristallisation au point  $d$  devient nulle pour un alliage qui correspond à la combinaison  $A^mB^n$ .

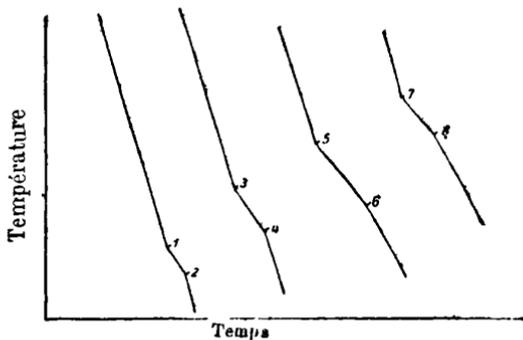
L'éloignement des points  $e$  et  $c$  dépend des quantités d'alliage fondu qui se forment aux dépens de la combinaison lorsqu'on dépasse la température du point  $e$ . Si cette quantité est très grande,

celle des cristaux B étant alors très petite, le point *c* se rapproche de *a*.

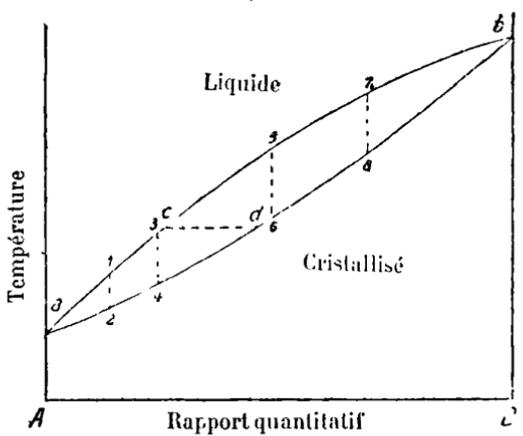
4. Si les deux substances A et B forment une série non interrompue de cristaux mixtes, il peut y avoir sur la courbe du commencement de la cristallisation un maximum ou un minimum. En un tel point la composition du liquide ne se distinguera évidemment pas de celle des cristaux mixtes ; un tel liquide va cristalliser comme une substance unitaire, puisqu'un arrêt apparaît sur la courbe de refroidissement. Nous nous bornerons au cas où la courbe du commencement de la cristallisation s'élève sans maximum ni minimum du point de fusion de la substance A à celui de la substance B. Comme la composition des cristaux mixtes et celle du liquide varient continuellement pendant la cristallisation, on ne trouvera pas de point d'arrêt sur les courbes de refroidissement, mais bien un intervalle de cristallisation (fig. 43).

Le commencement et la fin de la cristallisation sont marqués sur la courbe de refroidissement par des brisures, des changements de direction très nets, parce que la chaleur dégagée diminue la vitesse de refroidissement. Si l'on porte les températures de ces brisures, qui sont représentées pour plusieurs concentrations dans la partie supérieure de la figure 43,

Fig. 43.



pour plusieurs concentrations dans la partie supérieure de la figure 43, dans le diagramme température - concentration et qu'on relie par une courbe les points obtenus correspondant au commencement de la cristallisation, on obtient la courbe *acb* ; et on obtient de même pour la fin de la cristallisation la courbe *adb*. Au-dessus de *acb* tous les mélanges sont liqui-



des ; au-dessous de *adb* on a des cristaux mixtes, et dans le champ compris entre les courbes *acb* et *adb* on a un mélange de liquide et de cristaux mixtes.

Dans le diagramme de la figure 43, on peut pour chaque alliage en fusion lire la concentration du cristal mixte qui est en équilibre avec lui à la température du commencement de la cristallisation ; par exemple, l'alliage liquide *c* est en équilibre avec le cristal mixte *d*, parce qu'au commencement de la cristallisation (par ex. en *c*) c'est le liquide et à la fin de celle-ci (p. ex. en *d*) c'est la phase solide qui a la composition indiquée par l'abscisse correspondante, et que *c* et *d* appartiennent à des températures égales. On s'oriente ainsi sans l'exécution d'analyses, qui d'ailleurs offriraient des difficultés à cause de la séparation des cristaux mixtes et du liquide, par voie purement thermique, sur la composition des cristaux qui se forment dans des alliages fondus déterminés.

Toutefois la condition présumée pour une telle façon de se comporter, c'est que pendant le refroidissement l'équilibre existe à chaque instant entre le cristal mixte et le liquide ; au premier abord il ne paraît pas très probable qu'il en soit ainsi, parce que pour le maintien de l'équilibre les cristaux mixtes formés doivent se dissoudre et se déposer de nouveau avec une autre composition. Mais l'expérience montre que, surtout aux températures élevées, ceci se produit à peu près. Le retard à l'établissement de l'équilibre agit d'ailleurs de façon à abaisser la fin de la cristallisation, et dans sa partie moyenne la courbe *adb* recule vers les températures plus basses.

Au sujet de la question de savoir si le maximum de la température de fusion forme une pointe aiguë, comme il est indiqué au point *c* de la figure 41, ou bien si l'on a un maximum aplati comme c'est le cas aux points C, E, etc. de la figure 38, nous ferons les remarques suivantes (voir LE CHATELIER. Zeitschr. physik. Chem., 21, 557, 1896 ; VAN'T HOFF, Leçon de ch. phys. I, p. 63 et suiv.).

Si la combinaison à l'état liquide n'est pratiquement pas dissociée, le point de solidification est abaissé par addition de l'un des composants de quantités qui dépendent des poids moléculaires de ces composants et l'on aura un maximum en pointe. Mais si la dissociation est sensible, elle doit, d'après la loi de l'action des masses, reculer par addition de l'un des composants (de même que la dissociation électrolytique de l'eau est diminuée par un apport d'ions hydrogène en hydroxyle), et la diminution du nombre de molécules qui en résulte fait que l'abaissement du point de congélation est *plus faible*, de sorte qu'on a un aplatissement de la pointe maximum, et même que, dans le cas d'une dissociation très avancée, on a un maximum prolongé sur une certaine étendue. Tant que la dissociation reste entre des limites restreintes, les lois des solutions étendues sont applicables et la question peut être traitée théoriquement ; dans le cas d'une dissociation avancée ou pratiquement totale, nous sommes réduits à des formules approximatives. L'étude quantitative de ces cas,

avec usage éventuel des méthodes de détermination du poids moléculaire des liquides (livre II, chap. III) semble désirable.

Comme nous l'avons vu dans le livre III, c'est simplement l'équilibre dans les systèmes homogènes qui est décisif pour juger de la stabilité des combinaisons chimiques ; c'est pourquoi cette remarque nous semble importante, que le caractère de la courbe de solidification au voisinage du maximum nous permet de tirer une conclusion sur l'affinité des composants l'un pour l'autre en liquide homogène.

**Systèmes formés de trois espèces de molécules.** — L'étude de tels systèmes sera naturellement beaucoup plus compliquée, puisque la variété des équilibres complets y atteint un degré extraordinairement élevé. Mais comme à ma connaissance on n'y a pas trouvé de nouveaux points de vue théoriques et généraux, je renverrai aux exposés de VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique I*, à la monographie de ROOZEBOOM, *Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*, Braunschweig, 1904, ainsi qu'aux mémoires de ROOZEBOOM, SCHREINEMAKERS et leurs élèves dans *Zeitschr. physik. Chem.*

**Remarque générale sur les équilibres complets.** — Nous avons déjà fait observer que les « équilibres complets » n'ont pas une importance théorique spéciale. De plus nous avons vu dans le livre III que l'étude de tous les équilibres hétérogènes (pas seulement des « équilibres complets ») se ramène à celle des équilibres chimiques dans les systèmes homogènes et des équilibres d'ordre plutôt physique de la vaporisation, de la solubilité et du partage d'une substance entre deux phases.

Suivant cette conception développée par l'auteur dans la première édition de cet ouvrage et aujourd'hui assez généralement adoptée, l'équilibre hétérogène, chose sur laquelle on n'a peut-être pas assez insisté, n'aurait qu'un caractère presque accidentel, parce qu'il résulte du concours de plusieurs phénomènes d'espèces différentes. L'intérêt de l'investigation scientifique qui, ainsi que l'a montré en particulier le brillant développement de la physique, pour être le plus féconde doit être dirigée vers l'explication des phénomènes fondamentaux (Urphänomene), ne peut donc se porter que sur une connaissance toujours plus approfondie des équilibres dans une phase homogène, d'une part, des lois de la tension de vapeur, de la solubilité et de la répartition d'une substance entre deux phases, d'autre part, et principalement, dans ce dernier cas, sur des mélanges de concentration quelconque (pas seulement sur les solutions étendues, qui sont le cas particulier le plus simple et, par suite, classique).

Un exemple éclaircira ce qui vient d'être dit. La résistance d'une bobine pour les courants alternatifs a, comme on sait, un caractère assez complexe ; elle se compose de la résistance « ohmique » ordinaire, qu'on peut calculer d'après les dimensions du fil et la conductivité de la matière dont il est formé ou bien mesurer au moyen d'un courant continu, et en plus de l' « impédance » qui dépend de la self-induction de la bobine et de la fréquence du courant alternatif employé ; enfin lorsque la fréquence du courant alternatif devient très grand, un phénomène spécial vient encore s'ajouter, qui consiste en une sorte de répulsion des lignes de flux qui les rejette vers la surface du fil et augmente ainsi la résistance.

Il est bien évident que dans des cas déterminés (par exemple pour les besoins de l'électrotechnique) la résistance totale d'une bobine (mesurée par la tension à ses extrémités pour une intensité donnée du courant alternatif) est de la plus haute importance ; mais pour la physique, les mesures dans lesquelles les circonstances les plus diverses interviennent ne sont pas d'un intérêt immédiat ; la tâche de la recherche *scientifique* est beaucoup plus d'expliquer aussi bien que possible les phénomènes particuliers.

De même l'étude des équilibres hétérogènes peut être de très grande importance pour des cas particuliers, pour la préparation de nouvelles combinaisons, pour les questions géologiques et autres ; mais en raison de son caractère complexe elle ne possède pas un intérêt théorique immédiat. Les problèmes de l'investigation théorique doivent être poursuivis dans une autre direction qui, ainsi que nous venons de le dire, est nettement indiquée.

Il est tout particulièrement à remarquer que la règle des phases ne nous fournit rien autre chose qu'un schéma auquel sont soumis les équilibres hétérogènes complets et qui doit être familier à tous ceux qui font des recherches dans ce domaine, de même que dans ses opérations analytiques le chimiste analyste ne doit jamais perdre de vue la loi de la conservation de la matière. Mais lorsque B. ROOZEBOOM, dans une exagération compréhensible de l'importance de la loi des phases qui lui a servi de guide dans ses belles recherches expérimentales, déclare (*Journ. of phys. chemistry* **1**, 559, 1897) qu'il n'y a pas pour les équilibres dans les systèmes hétérogènes de meilleur point de vue que la règle des phases de GIBBS, il émet une assertion aussi inféconde que celle d'un analyste qui déclarerait qu'il n'y a pas pour lui de meilleur point de vue que la loi de la conservation de la masse. Il ne faut pas non plus oublier que pour les équilibres hétérogènes de beaucoup les plus importants, les équilibres incomplets, la loi des phases ne nous dit rien. Mais outre que la recherche scientifique ne doit jamais se fixer un but trop modeste, ce serait dégrader la chimie au rang d'une trivialité que de vouloir la diriger d'après la sentence de ROOZEBOOM. Les théories moléculaires, la thermodynamique des équilibres incomplets, et

avant tout la loi de l'action chimique des masses, sont des points de vue d'une portée infiniment plus vaste et d'une profondeur incomparablement plus grande que celui que le schéma de la règle des phases peut nous offrir, quelque utile et nécessaire que ce dernier ait pu être quelquefois à l'investigation chimique (4).

**Thermodynamique de l'équilibre complet.** — Si nous faisons franchir une courbe limite à un équilibre complet, une phase disparaît pour être remplacée par une autre ; sur la courbe limite même ces deux phases sont coexistantes avec les autres. Si l'on désigne par  $Q$  la quantité de chaleur *absorbée* par le passage,  $V_0$  l'augmentation de volume qui en résulte pour le système, et  $A$  le travail maximum que le système éprouve par la modification, le second principe fournit l'équation (t. I, p. 23) :

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

$Q$ , de même que  $A$ , se rapporte à une variation de volume *déterminée*  $V_0$  (par exemple à un accroissement de volume de 1 cmc.); appelons  $p$  la pression au point de la courbe où a lieu la transformation, nous avons :

$$A = V_0 p \text{ et } dA = V_0 dp,$$

et nous trouvons :

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0. \quad (I)$$

Cette équation contient tout ce que le second principe peut nous apprendre sur un système chimique qui se trouve en équilibre complet ; il va sans dire que les formules thermodynamiques que nous avons établies pour la vaporisation, pour la sublimation et pour la fusion, ne sont que des cas particuliers de l'équation I, parce que, ainsi qu'il a été montré p. 40 et suivantes, l'équilibre entre les divers états d'agrégation doit être rangé parmi les équilibres complets. Comme nous avons déjà vu dans le livre I des applications importantes de l'équation (I) et que le maniement de cette équation ne présente pas de difficultés spéciales, même dans

(4) D'accord avec notre manière de voir, VAN'T HOFF, fait cette réflexion : « Il faut regretter que, quelle que soit l'importance de ce qu'exprime la règle des phases, on se soit laissé entraîner peu à peu à une certaine exagération au sujet de sa portée » (Ber. deutsch. Chem. Ges. **35**, 4232, 1892). Malheureusement l'appréciation exagérée que Roozeboom a faite de la règle des phases s'élève, principalement dans la monographie que nous avons citée, jusqu'à une véritable injustice envers les auteurs qui dans leurs travaux ont jugé superflu d'invoquer constamment cette règle.

les cas compliqués, nous pouvons nous dispenser pour l'instant d'examiner d'autres applications spéciales, d'autant plus que nous aurons encore fréquemment à nous servir de cette équation.

L'équation (I) fournit des résultats simples si on l'applique à *la traversée des courbes limites au voisinage de leur point d'intersection*, c'est-à-dire du *point de transition*. Imaginons qu'on déplace le système sur un très petit cercle autour du point de transition ; toutes les  $n$  courbes limites sont franchies et nous obtenons  $n$  équations de la forme I,

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ ou } TV_0 = \frac{dT}{dp} Q.$$

Additionnons les  $n$  équations, il vient :

$$\Sigma Q = \Sigma T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ et } \Sigma TV_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q ;$$

$\Sigma Q$  est la somme des quantités de chaleur dégagée dans le parcours autour du point de transition ; elle est par conséquent égale à zéro, comme dans tout cycle réversible isotherme (p. 23) ; la même chose est vraie évidemment pour  $\Sigma V_0$ , puisque le système revient à son volume primitif, et naturellement aussi pour  $\Sigma TV_0$ , puisque  $T$  ne varie qu'infinitement peu pendant la variation. Ainsi nous trouvons :

$$\Sigma \frac{dp}{dT} V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q = 0 ;$$

ce sont les relations qui doivent exister entre les valeurs des tangentes trigonométriques des angles sous lesquels les courbes limites se coupent à leur point commun et les chaleurs latentes, d'une part, et les variations de volume, d'autre part, que l'on aperçoit dans le remplacement d'une phase par une autre.

Pour un certain nombre d'autres relations générales que la thermodynamique exige des facteurs de l'équilibre complet, je renverrai aux recherches de RIECKE (*Zeitschr. physik. Chem.*, **6**, 268, 411, 1890). Sur la position des courbes qui aboutissent à un triple point ; TAMMANN (voir la monographie citée t. I, p. 109, p. 123 et suiv.) a découvert un théorème, qui peut s'énoncer ainsi : *Le prolongement d'une des courbes d'équilibre doit toujours tomber entre les deux autres courbes*. La démonstration de cette proposition repose sur cette considération qu'à un triple point représenté graphiquement dans le plan entropie-volume correspond un triangle ; pour les perpendiculaires aux côtés du triangle la proposition correspondante est évidemment vraie, ce qui en passant au diagramme pression-température conduit au théorème énoncé.

**Systèmes condensés.** — Bien que les complexes désignés par VAN'T HOFF (1) sous le nom de « systèmes condensés » soient soumis comme les cas examinés précédemment aux lois générales de l'équilibre chimique complet, ils n'en présentent pas moins certaines particularités qu'il convient d'examiner : ce sont *des systèmes*

(1) Etudes de dyn. chim., p. 139.

*hétérogènes dont les composants réagissants sont tous à l'état solide ou liquide, mais non à l'état gazeux.* Le prototype le plus simple de telles réactions est la *fusion d'un corps solide* : l'équilibre dont il s'agit ici et qui consiste en la coexistence du solide et de son produit de fusion, est un équilibre complet, parce qu'il n'existe à une température déterminée qu'une pression sous laquelle les deux phases du système puissent exister ensemble ; cette pression varie avec la température, et d'une façon calculable par la formule de THOMSON au moyen de la variation de volume par la fusion et de la chaleur absorbée (t. I, p. 79). La température à laquelle les deux phases coexistent sous la pression atmosphérique est le point de fusion du solide.

A l'inverse de ce qui a lieu dans les réactions où une phase gazeuse prend naissance ou bien disparaît, la variation de volume produite par la transformation dans les systèmes condensés est *relativement très petite*, et par suite l'influence de la pression sur la température d'équilibre, d'après l'équation (I) (p. 219) n'est que très minime ; ainsi le point d'ébullition varie fortement, et le point de congélation varie très peu avec la pression extérieure. *En cela seulement consiste la particularité caractéristique des réactions des systèmes condensés, qui les met en opposition purement quantitative avec les réactions où des substances se vaporisent.*

En pratique il est donc le plus souvent indifférent que nous étudions les systèmes condensés sous la pression atmosphérique ou sous des pressions qui n'en sont pas par trop différentes, et il importe encore moins de tenir compte des faibles variations de la première.

La température à laquelle toutes les phases du système condensé peuvent exister en présence les unes des autres se nomme la *température de transformation* ; au-dessous de cette température la réaction se fait totalement (c'est-à-dire jusqu'à disparition complète d'au moins une phase) dans *un sens*, et au-dessus, dans le sens *opposé*. Les températures de transformation des systèmes examinés pages 201 et 206 se trouvent donc en cherchant sur les courbes limites qui séparent le domaine des phases purement liquides ou solides le point de température correspondant à la pression atmosphérique ; d'ailleurs, ainsi que nous l'expliquerons plus loin avec plus de détails, ces points sont toujours au voisinage immédiat du point d'intersection des courbes limites, c'est-à-dire du point de transition.

Effectuons complètement la transformation d'un système condensé à une température qui n'est que très peu inférieure à celle

de transformation ; ensuite chauffons seulement un peu au-dessus de la température de transformation, de façon que la réaction se fasse de nouveau en sens inverse ; après refroidissement jusqu'à la température primitive le système se retrouve en son état initial ; les deux transformations inverses se font d'elles-mêmes et sont, par conséquent, capables de produire un certain travail extérieur. Dans ce cycle, de la chaleur doit tomber d'une température plus haute à une température plus basse, c'est-à-dire que la *transformation au-dessous de la température de transformation se fait avec dégagement de chaleur, tandis qu'elle se fait avec absorption de chaleur au-dessus de la température de transformation, ou bien le système stable à plus haute température se forme du système stable à basse température moyennant une absorption de chaleur.*

On sait qu'il faut toujours une élévation de température pour fondre un corps solide ; cette expérience indique qu'il faut nécessairement un apport de chaleur pour obtenir la fusion.

**Transformation allotropique.** — Un exemple important d'un système condensé, c'est *l'équilibre entre deux modifications d'une même substance.* La transformation du soufre rhombique en soufre monoclinique a été bien étudiée. Sous la pression atmosphérique les deux phases sont en équilibre à 93°6 ; si la pression est maintenue constante, le soufre rhombique, au-dessus de cette température, se transforme en soufre monoclinique, et celui-ci, au-dessous de cette température, revient à l'état de soufre rhombique ; dans ces deux fois la réaction se fait sans changement de composition des phases, et par suite elle est complète, comme c'est le cas dans toutes les réactions de cette espèce. La température de transformation, qui est tout à fait analogue à celle de fusion, varie avec la pression extérieure et, comme on le voit immédiatement d'après les considérations du paragraphe précédent, de la façon indiquée par la même formule (de THOMSEN) qui régit la relation du point de fusion et de la pression extérieure.

Désignons donc par  $dT$  l'élévation de la température de transformation correspondant à l'augmentation de pression  $dp$ ,  $\sigma$  et  $\tau$  étant les volumes spécifiques du soufre monoclinique et du soufre rhombique à la température de transformation  $T$  (à l'échelle absolue),  $r$  la chaleur en cal. absorbée par 1 gr. de soufre, on a, d'après t. I, p. 79,

$$r = 24,19 \frac{T(\sigma - \tau)}{1,000} \cdot \frac{dp}{dT},$$

et comme, selon TAMMANN (1),

$$T = 273 + 95^{\circ}4; \sigma - \tau = 0,01395 \text{ cmc.},$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{26,5}{4,0333} \text{ atm. par degré,}$$

on calcule :

$$r = 3,19 \text{ cal.},$$

tandis que BRÖNSTEDT a trouvé directement  $r = 2,40$  pour  $T = 273^{\circ}$ ; d'après les chaleurs spécifiques des deux modifications à la température de transformation mesurées par REGNAULT, il a trouvé la valeur 3,05 (2).

Bien que l'influence de la pression sur la température de transformation des modifications allotropiques ne soit que très faible, elle n'en existe pas moins et peut devenir très importante quand il s'agit de l'action de pressions très grandes (3). Ce point est de grande importance pour la minéralogie; sous l'énorme pression des roches en voie de refroidissement, des modifications ont pu prendre naissance, dont la reproduction dans le laboratoire n'a pas jusqu'ici réussi, parce qu'on n'a pas été capable de réaliser les conditions de leur formation.

Du reste l'étude des relations d'équilibre entre les formes allotropiques d'une substance est fréquemment rendue impossible par l'inertie de la transformation; ainsi nous savons à peine avec certitude laquelle des modifications du carbone est la plus stable; nous en ignorons la température de transformation, etc. Cette conclusion que le graphite doit être plus stable que le diamant à haute température, puisque d'après p. 175, il se formerait aux dépens du diamant avec absorption de chaleur, n'est pas convaincante, parce qu'en raison de la diversité des chaleurs spécifiques des deux modifications, la chaleur de transformation varie avec la température, et par conséquent la chaleur de transformation pour la température de transformation en question pourrait différer, même quant au signe, de celle qui serait relative à la température ordinaire (4).

Quant à la vitesse de la transformation, on trouve les plus grandes différences. Dans certains cas, par exemple pour le tétrabromomé-

(1) Schmelzen und Krystallisieren (Leipzig, 1903), p. 274.

(2) Zeitschr. physik. Chem., 55, 375 (1906).

(3) Voir à ce sujet les expériences et les calculs consignés dans l'ouvrage cité de TAMMANN.

(4) Sur la formation du diamant, voir le très intéressant ouvrage de MOISSAN, « Le four électrique ».

thane, elle est à peu près aussi grande que dans la solidification d'un corps fondu; dans d'autres elle est tellement faible que les deux modifications peuvent se conserver pendant des années sans transformation. Dans de tels cas il est absolument impossible de décider laquelle des deux est la modification stable et quelle est la température de transformation; exemples, le graphite et le diamant, le quartz et la tridymite. Tandis qu'au point de fusion on n'a observé jusqu'ici avec certitude la transgression que dans une seule direction, puisqu'on peut laisser une substance se refroidir au-dessous du point de fusion sans qu'elle se solidifie, mais qu'on ne peut sans la fondre chauffer une substance au-dessus du point de fusion, dans les phénomènes de transformation cette transgression est possible dans les deux directions, car une substance peut souvent être chauffée au-dessus du point de transformation sans passer à la forme qui est stable au-dessus de ce point. Souvent le passage à la modification stable peut être accéléré par contact avec la substance déjà transformée, de même qu'on solidifie un liquide en surfusion par introduction d'un cristal du même corps à l'état solide.

Un très bel exemple, bien étudié par E. COHEN (1), nous est fourni par l'étain. La forme blanche sous laquelle ce métal est ordinairement connu n'est réellement stable qu'au-dessus de 20°; elle peut néanmoins être fortement refroidie sans qu'elle se transforme en la modification grise. Dans les hivers très froids il arrive parfois qu'il se forme de l'étain gris et alors toute la masse tombe en poussière. Mais si de l'étain blanc est « infecté » par une trace d'étain gris, la transformation en la modification grise, la « peste de l'étain », se continue à la température ordinaire (au-dessous de 20°) (2).

« **Cristaux liquides** ». — L'existence de cristaux qui sont jusqu'à un certain point flexibles et même plastiques est connue depuis longtemps; dans ces derniers temps on a mis ce phénomène en parallèle, sans raison suffisante, il me semble, avec un point de transformation remarquable.

Ainsi que REINITZER (3) l'a observé le premier, il existe des

(1) Zeitschr. physik. Chem., **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900).

(2) Pour l'application de la thermodynamique à la métallographie, nous renverrons à l'ouvrage de R. SCHENCK, *Physikalische Chemie der Metalle* (Halle, 1909).

(3) Pour les particularités, voir la monographie de R. SCHENCK, *Kristallinische Flüssigkeiten*. Leipzig, 1903.

substances qui immédiatement après leur fusion sont troubles et qui au-dessus du point de fusion, à une température déterminée, deviennent tout à coup limpides, puis par refroidissement repassent en sens inverse par la même série d'aspects. Peu après GATTERMANN a constaté ces phénomènes dans une série de substances bien définies chimiquement, savoir chez divers dérivés du *p*-azoxyphénol, et en particulier chez le *p*-azoxyanisole. Cette dernière substance fond à 116° en un liquide jaune pâle, trouble, qui s'éclaircit tout à coup à 135°2. On a donc affaire ici à une température de transformation qui rappelle un point de fusion ou un équilibre entre deux modifications.

O. LEHMANN, et plus tard R. SCHENCK et autres, parce que le liquide trouble placé entre deux nicols croisés éclaircit fortement les champs de la vision, l'ont considéré comme un « cristal liquide », ou plutôt comme un agrégat d'individus cristallins très petits et très mous. Dans les publications de ces auteurs il n'est fait aucune distinction entre le phénomène vraisemblablement tout différent de la plasticité de certains cristaux et celui du trouble ou de l'éclaircissement des liquides, de sorte que dans ce domaine il règne actuellement une confusion qu'il est urgent de débrouiller.

Sans aucun doute la clarification du liquide trouble rappelle d'abord la température critique de dissolution de deux liquides qui ne se dissolvent que partiellement; G. TAMMANN (1) a formulé et développé cette conception; toutefois les questions concernant la nature des deux liquides qui ne se dissolvent que partiellement, et qu'on doit admettre dans le produit de la fusion de la substance qui était cristallisée unitairement, n'ont pas encore reçu de réponse, bien qu'on ne puisse pas *a priori* nier la formation d'isomères qui sont peut-être en équilibre mobile; de plus il subsiste toujours cette difficulté que dans aucun des nombreux cas étudiés on n'a pas jusqu'ici obtenu de séparation en deux couches, comme on le fait avec les émulsions par centrifugation ou tout autre procédé. Mais la théorie de l'émulsion de TAMMANN paraît expliquer d'une façon satisfaisante les autres propriétés du liquide trouble, en particulier l'illumination entre les nicols croisés.

Par contre la conception de LEHMANN et SCHENCK soulève les plus graves objections. Si l'on attribue aux molécules évidemment très mobiles du liquide trouble le pouvoir de cristalliser, on ne voit pas pourquoi la faculté d'orientation des molécules ne se propage

(1) Ann. der Phys. **19**, 421 (1906).  
Nernst, II.

pas dans tout le liquide et qu'il ne se forme pas un cristal transparent. Si, d'autre part, pour expliquer le trouble, on admet qu'il se forme des agrégats de cristaux, ceux-ci devraient jouer le rôle de très grosses molécules, et, abstraction faite de ce que la facile mobilité du liquide trouble est incompatible avec cette constitution, SCHENCK a trouvé lui-même, par l'emploi de la méthode d'ECRIVOES, dans l'exemple classique du *p*-oxyanisol, le poids moléculaire normal (1). Du reste le fait que la clarification a lieu non pas peu à peu, mais à une température nettement déterminée, est encore contraire à l'hypothèse que le liquide trouble serait constitué en majeure partie des molécules normales, avec lesquelles seraient en équilibre un certain nombre de molécules orientées et fortement polymérisées qui se comporteraient comme de petits individus cristallins.

Ces objections, je ne les ai trouvées ni discutées ni réfutées par LEHMANN ni par SCHENCK; aussi leur conception me paraît-elle contradictoire et inadmissible; celle de TAMMANN manque aussi d'une base solide.

Il est très vraisemblable que la découverte de la nature de cette remarquable température de transformation d'un liquide trouble en un liquide limpide nous conduirait à des connaissances nouvelles importantes. Pour une étude plus approfondie des phénomènes en question, SCHENCK au point de vue physico-chimique et VORLÆNDER (2) dans un sens plus purement chimique, ont réuni dans ces derniers temps un abondant matériel de faits d'observation. Il est évident qu'on ne peut espérer une explication satisfaisante que d'une étude quantitative; l'accumulation d'observations microscopiques purement qualitatives et la publication de nombreuses photographies, si belles et si curieuses soient-elles, n'ont que peu de valeur pour l'approfondissement de nos connaissances.

O. LEHMANN (Physik. Zeitschr. **7**, 578, 1906) et plus tard VORLÆNDER (*l. c.*) ont trouvé des substances qui dans leur fusion passent par deux modifications *troubles différentes*, qui possèdent donc deux points de transition comme celui que nous avons décrit. De plus, VORLÆNDER a fait cette intéressante observation, que parfois le point de formation du trouble se trouve dans le domaine de la surfusion; ces substances fondues sont limpides, mais en les refroidissant avec précaution au-dessous du point de fusion, elles deviennent troubles. Enfin VORLÆNDER a montré que l'apparition du trouble est liée à l'existence de

(1) *l. c.*, p. 111.

(2) Zeitschr. physik. Chem. **57**, 357 (1906); voir de plus l'opuscule du même auteur, « Kristallinschlüssige Substanzen » (Stuttgart, 1908, chez Encke).

certains groupes dans la molécule, c'est-à-dire qu'il a réussi à prouver qu'il s'agit ici d'une propriété nettement constitutive pour les cristaux fluides.

J'ai laissé les remarques précédentes telles qu'elles étaient dans la dernière édition de cet ouvrage et je n'ai qu'à affirmer de nouveau que nous n'avons pas encore d'explication satisfaisante des phénomènes observés. En particulier il ne me semble pas démontré que les observations communiquées tout récemment par VORLÄNDER (Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, p. 2033, 1908) sur l'apparition de « liquides cristallins transparents et limpides », se rapportent réellement à la même catégorie de phénomènes; entre autres il y est indiqué que les nouveaux liquides biréfringents sont très visqueux (zähflüssig). Mais il m'a été impossible par la description de VORLÄNDER de me faire une idée précise de ses récentes observations, cet auteur n'ayant pas apporté dans son exposé toute la clarté désirable.

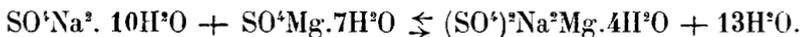
Toutefois, avant de quitter ce sujet, je dois mentionner que les recherches récentes de BOSE (Physik. Zeitschr., **10**, p. 32, 1909) réaliseront peut-être un progrès. Cet auteur a montré, en effet, que certaines anomalies de viscosité du liquide trouble disparaissent, ou tout au moins s'atténuent, si l'on a soin d'agiter fortement. D'après cela il développe cette idée que dans l'état liquide trouble il s'est formé, par les forces moléculaires de cohésion, des « essaims » orientés, qui rendent le liquide trouble et anisotrope. À la température de clarification l'intensité du mouvement calorifique devient juste suffisante pour détruire l'état de direction qui cause l'anisotropie du liquide. — Je ne puis apercevoir ici une différence essentielle avec l'hypothèse indiquée précédemment de la formation de molécules orientées, fortement polymérisées, de sorte que, d'après les principes physico-chimiques, la disparition du trouble devrait être progressive et non brusque; mais BOSE explique que dans certaines conditions il pourrait y avoir une transition très rapide.

**Fusion des sels hydratés.** — Aux phénomènes que nous venons d'étudier et qui sont d'ordre physique, nous joindrons la *fusion des sels hydratés*, qui rentre davantage dans le domaine chimique. Ce qui prouve que l'on n'a pas affaire ici à une simple fusion, à une simple transformation d'un solide en un liquide, c'est cette circonstance que la fusion s'accompagne souvent de la formation d'un sel cristallisé plus pauvre en eau. Ainsi quand on fond le sel de Glauber ( $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ ), outre le produit liquide (solution saturée de sel de Glauber), on obtient le sel anhydre  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ . On voit tout de suite qu'il s'agit ici d'un équilibre complet; car dans la liquéfaction du sel de Glauber, par exemple, nous avons à distinguer trois phases:  $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$  (solide);  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  (solide);  $\text{H}^2\text{O} + x \text{SO}^4\text{Na}^2$  (solution saturée), et comme pour la réalisation de ces trois phases nous avons besoin d'au moins deux espèces de molécules,  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , il faut, d'après la loi des phases, qu'à une pression donnée corresponde une température unique à laquelle les trois phases coexistent en équilibre. Au-dessous de cette température, la réaction



se fait complètement de droite à gauche, tandis qu'au dessus elle se fait complètement de gauche à droite. La température correspondant à la pression atmosphérique (33°) est encore ici une température de transformation. D'ailleurs elle varie très peu avec la pression extérieure, puisque la réaction ne s'accompagne que d'une très faible variation de volume.

**Formation de sels doubles.** — On a trouvé en outre un certain nombre de températures de transformation dans les systèmes condensés formés de *quatre* phases (1), et qui d'après la règle des phases sont réalisés au moyen d'au moins trois espèces de molécules. Une telle réaction est la formation des sels doubles, par exemple de la *blœdite* (astrakanite, symonyite),  $(\text{SO}^4)^2\text{MgNa}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ , qui se fait aux dépens des sulfates de sodium et de magnésium selon l'équation



Les quatre phases qui coexistent dans l'équilibre sont formées par les trois sels solides et leur solution saturée. La température d'équilibre est 21°5 ; au-dessus de cette température il n'y a que les phases représentées dans le second membre de l'équation de réaction, et au-dessous il n'y a que celles représentées dans le premier membre qui soient capables d'exister, ainsi qu'il résulte des observations suivantes. Si à une température inférieure à 21°5 on mélange avec de l'eau de la blœdite finement pulvérisée, dans les proportions précédentes, il se forme au bout de peu de temps un mélange solide parfaitement sec des deux sulfates, ce qui n'a plus lieu au-dessus de 21°5. Si au contraire on mélange en proportions moléculaires les deux sulfates de sodium et de magnésium finement pulvérisés, au bout d'un temps plus ou moins long il se forme de la blœdite, dont l'eau liquide formée dissout une partie ; au-dessous de 21°5 le mélange ne change pas. Comme complication il y a ici à considérer la liquéfaction du sel de Glauber, qui, comme nous l'avons dit, se fait à 33° en l'absence d'un sel étranger, mais qui, par suite de la présence du sulfate de magnésium en proportion moléculaire, éprouve une dépression d'environ 7°, de même que le point de fusion de la glace est abaissé par la présence de sels dissous.

Les relations sont tout à fait analogues dans la formation du *racémate de sodium et d'ammonium*, sel double qu'on peut obtenir

(1) VAN T HOFF et VAN DEVENTER, Zeitschr. physik. Chem. **1**, 170 (1887).

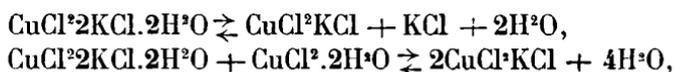
en triturant au-dessus de 27° un mélange sec des sels doubles de sodium et d'ammonium des acides tartriques droit et gauche, mais non au-dessous de cette température. A la température de transformation elle-même, il y a quatre phases, les trois sels solides et leur solution saturée. A toute autre température la réaction



se fait complètement dans un sens ou dans l'autre. Si donc on veut, d'après la méthode décrite T. I, p. 386, opérer la décomposition d'un mélange inactif des combinaisons droite et gauche, il faut se placer du côté convenable du point de transformation (en dessous dans le cas actuel).

La formation de l'acétate double de calcium et de cuivre  $\text{CaCu}(\text{Ac})^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$  au moyen des sels simples  $\text{Ca}(\text{Ac})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$  et  $\text{Cu}(\text{Ac})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ , et de la quantité d'eau nécessaire  $6\text{H}^2\text{O}$ , présente des particularités en ce sens qu'elle a bien lieu aux températures peu élevées (1), mais non au-dessus de 76°; au-delà de cette température, en effet, le sel double est décomposé en ses deux composants, et la réaction s'accompagne d'une contraction considérable et d'un changement de teinte, le sel double étant bleu, l'acétate de cuivre vert, et l'acétate de calcium incolore.

MEYERHOFFER (2) a étudié aussi la formation du chlorure cupripotassique  $\text{CuCl}^2\text{KCl}$  et du chlorure cupridipotassique  $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ . Les points de transformation des deux réactions



sont respectivement 92° et 55°; au-dessous de ces deux températures, ce sont les systèmes des premiers membres de ces équations qui peuvent exister; au-dessus, ce sont les systèmes des seconds membres. A ces températures de transformation il existe dans les deux cas *quatre* phases différentes, pour la constitution desquelles il a fallu *trois* espèces de molécules ( $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}^2$ ). Les systèmes des premiers membres diffèrent l'un de l'autre par la présence d'une molécule de chlorure cuivrique; ce fait que cette présence abaisse de 37° la température de transformation du chlorure cupridipotassique rappelle la dépression du point de fusion d'un dissolvant par addition d'une substance étrangère (3).

(1) REICHER, Zeitschr. physik. Chem. **1**, 221 (1887).

(2) Ibid. **3**, 336 (1889) et **5**, 97 (1890).

(3) Pour une série d'autres exemples de cette catégorie, voir la monographie de VAN'T HOFF mentionnée p. 58.

**Double décomposition des sels solides.** — Enfin on connaît aussi quelques systèmes condensés où *cinq* phases peuvent coexister en équilibre et pour la constitution desquels il a fallu, par conséquent, *quatre* espèces de molécules. C'est le cas dans la *double décomposition des sels solides*, comme, par exemple, dans la double décomposition du sulfate de magnésium et du chlorure de sodium, avec formation du sulfate double de sodium et de magnésium (blœdite) et de chlorure de magnésium, selon l'équation



La température de transformation est  $31^\circ$ ; si au-dessous de ce point on mélange la blœdite finement pulvérisée avec du chlorure de magnésium et de l'eau dans la proportion indiquée par l'équation, la pâte liquide obtenue se durcit et se transforme en une masse solide parfaitement sèche formée de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium, tandis qu'au-dessus de  $31^\circ$  le mélange employé reste inaltéré; réciproquement un mélange équimoléculaire de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium ne se transforme qu'au-dessus de  $31^\circ$  en blœdite et chlorure de magnésium, avec liquéfaction partielle due à la séparation d'eau. A la température même de transformation *cinq* phases sont en présence, les quatre sels solides et leur solution saturée. Des relations tout à fait analogues se présentent dans la réaction



dont la température de transformation est  $3^\circ 7$  (1).

**Tension de vapeur et solubilité à la température de transformation.** — Dans tous les systèmes condensés précédents nous avons toujours eu  $n$  espèces de molécules réagissant en  $n + 1$  phases qui se trouvaient ainsi en équilibre complet. Nous pouvons maintenant dans tous ces cas supposer une nouvelle phase ajoutée au système, la phase gazeuse, en considérant le système sous la pression de sa vapeur et non sous la pression atmosphérique. Naturellement la température de transformation s'en trouve déplacée, mais ce déplacement, vu la faible influence de la pression extérieure qui caractérise les systèmes condensés, est relativement faible et atteint rarement quelques dixièmes de degré. Dans ces conditions nous avons un système de  $n + 2$  phases, pour la constitution duquel nous n'avons besoin que de  $n$  espèces de molécules; le point où coexistent les  $n + 2$  phases est donc un « point de

(1) VAN'T HOFF et REICHER, Zeitschr. physik. Chem. **3**, 482 (1889).

transition » dans le sens défini p. 197 et un point d'ordre  $n + 2$ .

L'espace qui est au-dessus du système des  $n$  espèces de molécules est rempli des vapeurs qu'émet chacune des phases solides ou liquides, et bien que la tension de vapeur de quelques-unes, par exemple des sels solides anhydres, soit extrêmement faible, elle n'est cependant pas absolument nulle, et elle contribue, ne fût-ce que dans une proportion infinitésimale, à la pression totale. Maintenant considérons d'une part les phases du premier membre et d'autre part les phases du second membre de l'équation de réaction, qui sont transformables les unes en les autres ; de ce que dans les conditions voulues de température et de pression elles subsistent en présence les unes des autres, il résulte de toute nécessité qu'à la température d'équilibre la vapeur émise par les deux systèmes de phase *a la même composition et la même densité*. Donc les courbes des tensions de vapeur des deux systèmes transformables l'un en l'autre, par exemple de la glace et de l'eau, du soufre rhombique et monoclinique, du sel de Glauber et de la solution saturée de  $\text{SO}^*\text{Na}^2$ , etc., doivent se couper au point de transition, ou pratiquement au point de transformation qui en est très voisin, conclusion qui s'est trouvée parfaitement vérifiée dans tous les cas étudiés jusqu'ici. Il est souvent possible d'étudier au point de vue de la tension de vapeur les deux systèmes au-dessus et au-dessous de la température de transformation, chacun séparément, de façon qu'une fois c'est l'un, et l'autre fois c'est l'autre, qui se trouve dans l'état *labile*. Alors la tension de vapeur du système stable doit être la plus faible et celle du système instable la plus forte ; et en effet, les mesures ont montré que tandis qu'au-dessous du point de transformation le système stable a la plus faible tension de vapeur, au-dessus de ce point, c'est le même système, alors devenu labile, qui a la plus forte tension.

Une conclusion analogue s'impose pour la solubilité des deux groupes de phases transformables l'un en l'autre. Traitons-les tous deux à la température de transformation avec un dissolvant quelconque (sans action chimique), nous devons avoir deux solutions de même composition et de même concentration ; s'il n'en était pas ainsi, en mettant les deux solutions en communication entre elles, nous aurions, par suite de la diffusion, une égalisation des différences de composition, tandis que là où les deux groupes de phases sont en contact avec leurs deux solutions mises en communication, les concentrations se maintiendront constantes par dissolution ou cristallisation ; un tel processus amènerait nécessairement la disparition d'une ou de plusieurs phases, ce qui est

impossible puisque l'ensemble est réellement en équilibre. Cette conclusion a aussi été vérifiée expérimentalement dans un grand nombre de cas par VAN'T HOFF et par ses élèves. Ainsi, par exemple, une solution saturée de blœdite à la température de transformation (21°5) possède la même concentration que la solution saturée du mélange des sulfates de sodium et de magnésium ; avant cette température le mélange des deux sulfates, comme système stable, avait la plus faible solubilité, et la blœdite, comme système instable, avait la plus grande solubilité. Ainsi la solution du système instable présente les caractères d'une solution sursaturée ; la cristallisation se produit, en effet, par le contact avec les constituants de l'autre système. Au-dessus du point de transition les deux systèmes ont échangé leurs rôles, et en ce point même se coupent les courbes de solubilité. — Le produit de condensation *amorphe* d'une espèce moléculaire (T. I, p. 109), représentant un état instable, doit avoir une tension de vapeur et une solubilité plus grandes que le produit cristallisé.

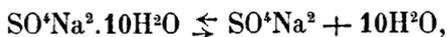
**Détermination de la température de transformation.** — Il est facile dans la plupart des cas d'obtenir une limite supérieure et une limite inférieure de la température de transformation, en cherchant deux températures auxquelles la transformation se fait pour l'une dans un sens et pour l'autre dans le sens inverse ; mais il est assez rare que l'on puisse par cette voie arriver à une détermination exacte, à cause des retards qu'éprouve la réaction ; cependant on peut presque toujours atteindre le but désiré par l'une des méthodes suivantes imaginées par VAN'T HOFF, et qui rappellent un peu les déterminations du point de fusion (T. I, p. 377).

1. La transformation de l'un des groupes d'un système condensé en l'autre étant toujours accompagnée d'une variation de volume plus ou moins grande, on peut utiliser cette dernière de la façon suivante. On introduit les constituants intimement mélangés d'un premier groupe dans un dilatomètre, qu'on achève de remplir avec un liquide indifférent (huile) ; on fait varier lentement et progressivement la température du bain-marie où est plongé le réservoir du dilatomètre ; le niveau de l'huile dans la tige varie ainsi d'une façon continue ; mais au voisinage immédiat de la température de transformation on observe un déplacement brusque du niveau de l'huile, bien supérieur à la variation continue que l'on observait auparavant et qui est dû au changement de volume qui accompagne la transformation. Pour provoquer la réaction et empêcher le système de persister dans l'état labile, il est souvent

avantageux d'ajouter au système un peu des produits de la transformation.

2. Ce fait que la transformation entraîne toujours un dégagement ou une absorption de chaleur peut servir à la détermination de la température de transformation, de même que le dégagement de chaleur dans la congélation permet une détermination précise du point de fusion. Le système qui se transforme en l'autre avec dégagement de chaleur étant sous-refroidi, si l'on provoque la réaction, la température s'élève jusqu'au point de transformation, qu'on lit sur un thermomètre qui y est plongé.

3. On détermine les courbes de tension de vapeur ou les courbes de solubilité des deux systèmes et l'on cherche leur point de rencontre, qui correspond à la température désirée. Pour mesurer les faibles différences de tension de vapeur dont il s'agit ici, on se servira avantageusement du tensimètre différentiel (1). Ainsi dans la détermination de la température de transformation des systèmes



l'égalité des tensions de vapeur s'établit à 32°5-32°6, tandis que des déterminations des solubilités des deux sels solides par LÖEWEL,

Température	Solutions de	
	SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup>	SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ·10H <sup>2</sup> O
31° 84 32, 78	40 50, 76	50, 37 49, 71

on trouve par interpolation que l'égalité des solubilités a lieu à 32°63. Les deux températures concordent donc bien ensemble, et assez bien avec la température de fusion (33°) déterminée directement.

(1) BREMER, Zeitschr. physik. Chem. 1, 424; FROWIN, ibid. 1, 10 (1887).

## CHAPITRE III

### THERMOCHEMIE III. — TEMPÉRATURE ET ÉQUILIBRE INCOMPLET

---

**Thermodynamique de l'équilibre incomplet.** — Tandis que l'influence de la température sur un équilibre complet est toujours telle que, pour une pression maintenue constante, la moindre variation de la température suffise pour faire disparaître totalement l'une des phases et produire ainsi une transformation profonde du système, la même variation a une action tout autre dans l'équilibre incomplet; une très petite variation de la température ne produit plus ici qu'un très minime déplacement de l'équilibre, puisque le rapport quantitatif des masses réagissantes varie dans un sens ou dans l'autre par le déplacement de l'équilibre, de façon telle que la faible variation que le coefficient d'équilibre éprouve par la variation de la température soit exactement compensée.

Les relations sont tout à fait analogues si à température constante on fait varier très légèrement la pression; dans le cas des équilibres complets on observe encore la disparition totale d'une phase, et dans le cas de l'équilibre incomplet il n'y a qu'un léger déplacement.

Désignons par  $\frac{\partial p}{\partial T} dT$  la variation de pression éprouvée à volume constant par un mélange réagissant, par suite de l'élévation de température  $dT$ , par  $\frac{\partial Q}{\partial V} dV$  l'absorption de chaleur qui a lieu si à température constante on augmente de  $dV$  le volume du mélange; on a d'après T. I, p. 29,

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} \quad (II)$$

L'équation (II), dont l'équation (I) p. 219 est un cas particulier auquel nous arrivons en supposant que la chaleur latente  $Q$  est

proportionnelle à la variation de volume, est applicable aussi bien à un système gazeux qu'à une solution, en mesurant la pression d'équilibre  $p$  au moyen d'un manomètre ordinaire dans le premier cas, et au moyen d'un dispositif osmotique dans le second cas ; elle demeure applicable même lorsque les gaz ou les substances dissoutes ont une concentration aussi grande qu'on voudra (1) et que des corps solides quelconques prennent part à l'équilibre. On peut se convaincre facilement qu'en appliquant la formule précédente à l'équilibre entre une solution et sa vapeur on arrive à l'équation de KIRCHHOFF, que nous avons établie T. I, p. 129 par un procédé qui n'est pas différent en principe de celui-ci.

C'est précisément en raison de sa grande généralité que l'équation (II) est difficilement maniable, de sorte qu'il est désirable de lui donner une forme plus commode ; nous y arriverons en envisageant, comme nous l'avons fait dans le livre précédent en traitant de l'équilibre incomplet, le cas où les phases de composition variable du système sont ou des gaz dont la pression n'est pas trop forte ou des solutions dont la concentration n'est pas trop grande.

**Isothermes et isochores de réaction.** — VAN'T HOFF a réussi à donner une forme très simple aux équations qu'on obtient par l'application du second principe aux phénomènes chimiques spéciaux dont nous venons de parler. Pour un système chimique consistant en une phase de composition variable (mélange gazeux ou solution étendue) et en un nombre quelconque de phases de composition constante, et où la réaction se fait selon le schéma

$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \dots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots$   
 où  $a_1, a_2 \dots a_1', a_2' \dots$  sont les corps solides qui réagissent avec les nombres de molécules  $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_1', \nu_2' \dots$ , on a d'après la loi de l'action des masses l'équation (p. 10)

$$K = \frac{c_1'^{n_1} c_2'^{n_2} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} \quad \text{(III)}$$

où  $c_1, c_2, c_1', c_2' \dots$  représentent les concentrations des espèces de molécules  $A_1, A_2, \dots A_1', A_2', \dots$

Le coefficient d'équilibre  $K$  est constant à une température donnée, c'est-à-dire indépendant du rapport quantitatif des substances réagissantes ; sa variation avec la température est déterminée par l'équation établie par VAN'T HOFF :

$$\frac{d \text{Lg } K}{dT} = - \frac{U}{RT^2} ;$$

(1) Voir p. ex. VAN DEVENTER et VAN DER STADT, Zeltschr. physik. Chem. 9, 43 (1891).

ici Lg désigne comme toujours un logarithme népérien, U l'effet thermique de la réaction mesuré à la température absolue T, et R est la constante des gaz. Cette équation, qui sera démontrée dans le paragraphe suivant, est de la plus haute importance et a des applications variées ; celui qui veut pénétrer un peu profondément dans les relations de la chaleur et de l'énergie chimique doit se familiariser avec sa signification et son maniement.

Tandis que l'équation de GULDBERG et WAAGE

$$K = \frac{c_1'^{n_1} \cdot c_2'^{n_2} \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}$$

nous fait connaître l'influence des changements de pression à *température constante*, l'équation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \text{Lg } K}{dT} = - \frac{U}{RT^2},$$

nous donne l'influence de la température sur l'état d'équilibre d'un système *maintenu à volume constant* ; je propose donc d'appeler la première de ces formules l'équation des *isothermes de réaction*, et la seconde l'équation des *isochores de réaction*.

Celle-ci est une équation différentielle ; son intégrale est

$$\text{Lg } K = \frac{U}{RT} + B,$$

B étant la constante d'intégration.

Si les valeurs de K aux températures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> sont respectivement K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub>, on a

$$\text{Lg } K_1 = \frac{U}{RT_1} + B,$$

$$\text{Lg } K_2 = \frac{U}{RT_2} + B,$$

et par soustraction

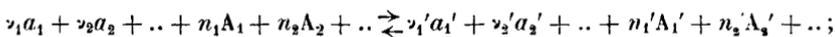
$$\text{Lg } K_2 - \text{Lg } K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Pour l'intégration nous avons supposé que U *ne varie pas avec la température*, ce qui en réalité n'est vrai qu'approximativement. Mais si les variations sont faibles et avant tout si les températures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> ne sont pas trop distantes l'une de l'autre, l'équation précédente est parfaitement utilisable et fournira une valeur de U correspondant à la température  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ .

**Déduction des isothermes de réaction.** — L'équation des isothermes de réaction, que nous avons à envisager comme l'expression

générale de la loi de l'action chimique des masses, est rendue au moins très vraisemblable par les considérations cinétiques développées p. 6 et suiv. Les résultats de très nombreuses expériences nous autorisent en outre, ainsi que nous l'avons dit dans le Livre III, à considérer la loi de l'action des masses comme un fait établi expérimentalement. Malgré tout, étant donnée l'importance fondamentale de cette loi chimique essentielle, il ne sera pas superflu d'examiner comment elle se comporte au point de vue de la thermodynamique.

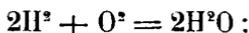
Nous examinerons avec VAN'T HOFF le processus suivant. Soit donné un système en équilibre constitué par un gaz peu comprimé ou par une solution diluée en contact avec des corps solides quelconques ; la réaction qui amène l'équilibre se fait suivant le schéma déjà indiqué



et nous désignerons par  $c$  (avec l'indice correspondant) les concentrations des espèces moléculaires A. Supposons de plus toutes les espèces de molécules données à l'état libre, les molécules  $a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots$  à l'état solide où elles participent à l'équilibre, et les molécules  $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2$  avec les concentrations  $C$  sont à l'état gazeux ou à l'état dissous, selon que la phase de composition variable est un mélange gazeux ou une dissolution. *Nous supposons maintenant que chacune des  $\nu_1, \nu_2 \dots$  et  $n_1, n_2, \dots$  molécules du premier membre de l'équation est introduite dans le mélange et qu'en même temps chacune des  $\nu'_1, \nu'_2 \dots$  et  $n'_1, n'_2 \dots$  molécules du second membre en soit enlevée ; nous supposons que ce processus soit conduit de telle sorte que le mélange réagissant conserve la même composition, qu'à chaque moment les molécules A que nous introduisons soient équivalentes aux molécules A' que nous enlevons, et que la réaction se fasse continuellement dans le sens de gauche à droite de l'équation de réaction, sans que les rapports de concentration éprouvent une variation sensible.*

Il est évident qu'il est possible par cette voie de conduire la réaction de façon isotherme et réversible ; il s'agit maintenant de voir si nous pouvons calculer les travaux qui l'accompagnent.

Il sera plus simple de considérer d'abord un exemple particulier, tel que celui de la formation de la vapeur d'eau selon l'équation



les espèces moléculaires réagissantes ont à l'état d'équilibre les concentrations  $c_1, c_2, c_1'$  et elles sont données à l'état libre avec les concentrations  $C_1, C_2, C_1'$ .

Calculons d'abord le travail qui est obtenu par le passage d'un mol gazeux d'un espace où sa concentration est  $C$  dans un autre où elle est  $c$ , et admettons, pour plus de simplicité, que les deux espaces soient assez grands pour que les concentrations ne varient pas par l'introduction ou par la sortie d'un mol de gaz. Si la pression et le volume dans les deux espaces sont  $P, V$  et  $p, v$ , respectivement, un mol étant enlevé à l'espace I, le travail obtenu est  $PV$ ; ensuite le volume  $V$  augmente jusqu'à  $v$ , phénomène qui, d'après T. I, p. 61, fournit un travail extérieur  $AT \text{ Lg } \frac{v}{V}$ , et enfin le mol est introduit dans l'espace II ce qui exige un travail  $pv$ ; ainsi le travail cherché est

$$PV + RT \text{ Lg } \frac{v}{V} - pv,$$

ou, puisque

$$PV = pv,$$

simplement

$$RT \text{ Lg } \frac{v}{V} = RT \text{ Lg } \frac{C}{c},$$

car  $V : v = c : C$ .

Par l'introduction de  $n$  mols, nous obtenons naturellement le travail

$$n RT \text{ Lg } \frac{C}{c}.$$

Maintenant nous pouvons calculer facilement le travail maximum que nous pouvons obtenir quand l'hydrogène et l'oxygène passent par voie isotherme et réversible des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  à l'état de vapeur d'eau de concentration  $C'_1$ . Si deux mols  $H^2$  passent d'un espace où leur concentration est  $C_1$  dans un espace où elle devient  $c_1$  et où règne l'équilibre entre toutes les molécules réagissantes, nous obtenons le travail  $2RT \text{ Lg } \frac{C_1}{c_1}$ ; pour un mol  $O^2$ , le travail est  $RT \text{ Lg } \frac{C_2}{c_2}$ , et pour éloigner du mélange réagissant la vapeur d'eau formée, il faut un travail  $2RT \text{ Lg } \frac{C'_1}{c'_1}$ . Nous trouvons ainsi pour le travail obtenu dans le processus entier

$$A = 2RT \text{ Lg } \frac{C_1}{c_1} + RT \text{ Lg } \frac{C_2}{c_2} - 2RT \text{ Lg } \frac{C'_1}{c'_1}$$

ou bien

$$A = RT \text{ Lg } \frac{C_1^2 C_2}{C_1'^2 c_2} + RT \text{ Lg } \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}.$$

Mais ce travail maximum doit être indépendant de la nature du mélange réagissant, qui ne joue que le rôle d'un corps intermédiaire, qui pendant la réaction n'éprouve aucun changement visible ; ceci n'est possible que si à température constante l'expression

$$RT \text{ Lg } \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2} \text{ et par suite } \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}$$

a une valeur constante ; *mais ceci n'est pas autre chose que la loi de l'action chimique des masses.*

L'étude du cas où une réaction se fait selon le schéma général ci-dessus ne présente maintenant plus de difficulté. Nous avons à calculer, comme dans le cas particulier précédent, le travail obtenu quand on fait pénétrer dans le milieu réagissant les espèces moléculaires du premier membre de l'équation de réaction et qu'on en fait sortir les espèces moléculaires du second membre, en supposant que le processus soit conduit d'une façon isotherme et réversible. Le travail pour l'entrée et la sortie des espèces de molécules  $a$  et  $a'$ , qui sont toutes à l'état solide, est évidemment nul ; celui qui est produit par l'entrée des espèces moléculaires du premier membre est

$$n_1 RT \text{ Lg } \frac{C_1}{c_1} + n TR \text{ Lg } \frac{C_2}{c_2} + \dots,$$

et celui qui correspond à la sortie des molécules du second membre de l'équation est

$$- \left( n_1' RT \text{ Lg } \frac{C_1'}{c_1'} + n_2' RT \text{ Lg } \frac{C_2'}{c_2'} + \dots \right).$$

Nous trouvons en somme

$$A = RT \text{ Lg } \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} + RT \text{ Lg } \frac{c_2'^{n_2'} c_1'^{n_1'} \dots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}.$$

Comme  $A$  ne peut pas dépendre de la nature du mélange réagissant,

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}$$

doit être constant, c'est-à-dire que *nous avons maintenant la loi de l'action chimique des masses dans sa forme générale.*

Si nous choisissons les concentrations  $C_1, C_2, \dots, C_1', C_2', \dots$  toutes égales à l'unité, nous avons simplement

$$A = RT \text{ Lg } K;$$

la constante  $K$  permet ainsi de calculer facilement le travail maximum d'un phénomène chimique.

La démonstration précédente peut prétendre à une rigueur absolue, pourvu que le processus décrit soit réalisable dans tous les cas, c'est-à-dire que la loi de l'action des masses est une conséquence nécessaire de la Thermodynamique. Nous ne pouvons douter de la possibilité de la réalisation dans les cas où se trouvent plusieurs espèces de molécules aussi bien dans le premier que dans le second membre. Si ce n'est pas le cas, s'il s'agit d'une dissociation, on peut objecter que l'espèce moléculaire en question ne pourrait peut-être pas être retirée à l'état pur du mélange réagissant mais qu'elle se dissocierait aussitôt, que si nous avons, par exemple, un mélange de pentachlorure de phosphore, de trichlorure de phosphore et de chlore libre, le pentachlorure ne pourrait être enlevé sans qu'il se dissocie aussitôt. On peut répondre à cette objection par la remarque qu'il suffit d'enlever assez vite du milieu réagissant l'espèce moléculaire en question et de l'amener en un état où la dissociation n'a plus lieu, par exemple dans un état de forte condensation ou dans un dissolvant non dissociant, ce en quoi le processus décrit est modifié d'une façon qui est tout à fait sans importance pour le résultat final. Si l'on accorde seulement la possibilité d'opérer *assez rapidement*, le processus décrit est réalisable *dans tous les cas*, et nous trouvons la loi de l'action des masses comme un postulat rigoureux de la thermodynamique.

Maintenant le travail maximum  $A$  n'est pas seulement indépendant des rapports de concentration, mais encore de la nature du mélange réagissant; par exemple, il est aussi indépendant de la nature du dissolvant dans lequel s'est établi l'équilibre pour la réaction considérée. Par des réflexions simples on trouve facilement que, *si l'on connaît la constante d'équilibre  $K$  pour une phase unique et les coefficients de partage des molécules réagissantes vis-à-vis d'une autre phase quelconque, on peut aussi trouver l'état d'équilibre dans cette phase*. Nous sommes déjà arrivé à ce résultat par de tout autres voies (p. 75).

Si parmi les molécules réagissantes se trouve le *dissolvant*, le travail nécessaire pour le passage de  $n$  de ses molécules sera (T. I, p. 128).

$$n RT \operatorname{Lg} \frac{c}{c_0},$$

$c$  et  $c_0$  étant les concentrations de la vapeur saturée à la température de l'opération pour le dissolvant en contact avec les substances réagissantes et pour le dissolvant pur;  $c_0$  est constant à une température donnée, d'où il suit que le dissolvant entre avec la masse active  $c$ , c'est-à-dire que nous devons faire la *masse active du dissolvant proportionnelle à la concentration de la vapeur qu'il émet*, ce qui prouve la proposition énoncée p. 35. Ce résultat n'aurait pas été trouvé par des considérations cinétiques et je l'ai obtenu le premier par la voie que je viens de décrire. La thermodynamique peut nous conduire plus loin, et il faut bien remarquer que pour traiter la question des *mélanges réagissants concentrés*, elle seule actuellement peut nous guider; si nous étions en possession de lois sur la tension de vapeur de mélanges de concentration quelconque, nous pourrions étudier les réactions de ces systèmes aussi complètement que celles des solutions diluées.

Enfin, pour considérer le cas de la *dissociation électrolytique* du point de

vue thermodynamique, nous dirons que l'application que nous avons vue au Chap. IV du Livre précédent de la loi de l'action des masses, résulte nécessairement de ce fait purement expérimental, qu'il faut pour la compression d'un électrolyte divisé en  $n$  ions un travail  $n$  fois plus grand que pour une substance non dissociée.

**Déduction des isochores de réaction.** — L'équation des isochores de réaction s'obtient immédiatement par l'application de la formule fondamentale, t. I, p. 28

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

au processus considéré p. 237 ; nous avons trouvé le travail maximum A

$$A = RT \operatorname{Lg} \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} + RT \operatorname{Lg} K ;$$

$$\frac{dA}{dT} = R \operatorname{Lg} \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} + R \operatorname{Lg} K + RT \frac{d \operatorname{Lg} K}{dT} .$$

La diminution U de l'énergie totale n'est autre chose que l'effet thermique du processus, ce que nous appelons la chaleur dégagée, si la réaction se fait *sans production de travail extérieur*. Après avoir remplacé A et  $\frac{dA}{dT}$  par leurs valeurs, il vient

$$U = - RT^2 \frac{d \operatorname{Lg} K}{dT} ;$$

c'est l'équation de l'*isochore de réaction*. Remarquons expressément qu'il résulte sans le moindre doute de la déduction de cette équation, que nous devons calculer ici *avec les concentrations et non avec les pressions partielles* des espèces moléculaires particulières. Dans l'emploi de l'équation de l'isotherme de réaction, il était indifférent de calculer avec l'une ou l'autre de ces grandeurs ; mais ce n'est plus le cas pour l'isochore de réaction, parce que lors d'une variation de température, la concentration d'une substance maintenue à volume constant demeure constante, mais non la pression.

Dans ce qui suit nous étudierons un certain nombre d'applications de la forme intégrale de l'équation précédente (p. 236)

$$\operatorname{Lg} K_2 - \operatorname{Lg} K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ;$$

exprimant l'effet thermique U en cal., R est égal à 1,985 (T. I,

p. 57), et remplaçant les logarithmes naturels par les logarithmes vulgaires, nous avons finalement

$$U = - \frac{4,571 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

**Vaporisation.** — Pour l'équilibre entre un liquide unitaire et sa vapeur saturée nous avons la relation

$$K = c = \frac{p}{RT},$$

c'est-à-dire qu'à chaque température correspond une concentration déterminée de la vapeur saturée ; désignons par  $p_1$  et  $p_2$  les valeurs de la tension de vapeur correspondant aux deux températures (peu distantes l'une de l'autre)  $T_1$  et  $T_2$ , nous obtenons par les équations précédentes

$$\text{Lg} \frac{p_2}{T_2} - \text{Lg} \frac{p_1}{T_1} = - \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Des nombres trouvés pour l'eau par REGNAULT :

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 & p_1 &= 4,54 \text{ mm.} \\ T_2 &= 273 + 11^{\circ}54, & p_2 &= 10,02 \text{ mm.,} \end{aligned}$$

on déduit

$$U = - 10030 ;$$

le même observateur avait trouvé pour la chaleur moléculaire de vaporisation de l'eau à  $5^{\circ}77$ ,  $\lambda = 10854$  ; retranchons-en le travail extérieur  $2T = 558$ , on a

$$U = - 10296,$$

valeur dont l'accord avec la précédente est assez satisfaisante ; d'après les mesures récentes de HENNING (1)

$$U = - 10663 + 558 = - 10105,$$

valeur qui concorde encore mieux avec le nombre calculé.

Nous avons trouvé précédemment (T. I, p. 70)

$$\lambda = RT^2 \frac{d \text{Lg} p}{dT}.$$

Comparons cette équation à celle que fournit l'emploi de l'isochore de réaction, savoir

$$- U = RT^2 \frac{d \text{Lg} \frac{p}{T}}{dT},$$

(1) Ann. d. Physik [4], 21, 849 (1906).

nous obtenons, d'accord avec ce qui précède,

$$\lambda + U = RT^2 \frac{d \text{Lg } T}{dT} = RT.$$

**Dissociation des substances solides.** — La chaleur de sublimation d'un solide peut se calculer d'après sa tension de vapeur à deux températures différentes, exactement de la même façon que la chaleur de vaporisation d'un liquide ; en conséquence nous ne nous occuperons que du cas où la sublimation s'accompagne d'une dissociation. Si la substance solide se scinde en  $n_1$  molécules de la substance  $A_1$ ,  $n_2$  molécules de  $A_2$ , etc., et si les pressions partielles des diverses espèces moléculaires sont  $p_1, p_2, \dots$ , on a (p. 48)

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots = \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{(RT)^{n_1 + n_2 + \dots}}.$$

Si dans l'espace gazeux en contact avec le corps solide les produits de décomposition se trouvent dans les rapports quantitatifs suivant lesquels ils entrent en réaction, on a

$$p_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad p_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots},$$

en désignant par  $P$  la pression totale (tension de dissociation) des gaz. Celle-ci ayant aux températures  $T_1$  et  $T_2$  les valeurs  $P_1$  et  $P_2$ , on calcule facilement

$$\text{Lg } K_1 - \text{Lg } K_2 = (n_1 + n_2 + \dots) \left( \text{Lg } \frac{P_2}{T_2} - \text{Lg } \frac{P_1}{T_1} \right) = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Dans la dissociation du sulfhydrate d'ammonium



$n_1 = 1, n_2 = 1$ , et par conséquent

$$\text{Lg } \frac{P_1}{T_1} - \text{Lg } \frac{P_2}{T_2} = \frac{U}{2R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Des valeurs

$$T_1 = 273 + 9,5, \quad P_1 = 175 \text{ mm.},$$

$$T_2 = 273 + 25,1, \quad P_2 = 501 \text{ mm.},$$

on calcule  $U = -21410$  cal.

Les mesures thermochimiques ont fourni pour la chaleur moléculaire de vaporisation du sulfhydrate d'ammonium 22800 ; retranchons-en le travail extérieur  $\int T = 1160$ , on a  $U$  obs. = -21640 cal. (1).

(1) VAN'T HOFF, Etudes, p. 139.

Pour l'intérêt historique, mentionnons que, par un calcul tout à fait analogue au précédent, HORSTMANN (1) avait en 1869 déterminé théoriquement la chaleur de sublimation du sel ammoniac; c'est la première application du second principe de la théorie de la chaleur aux phénomènes chimiques, application dont l'éminente fécondité a été mise en lumière par les recherches de HORSTMANN et de ses successeurs.

On peut naturellement faire le même calcul pour la dissociation des *combinaisons contenant de l'eau de cristallisation* et déterminer ainsi théoriquement la chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation d'après la variation de la tension de dissociation avec la température; c'est ce que HORSTMANN avait déjà fait observer et ce que FROWEIN (2) a plus tard exécuté; la courbe de dissociation du carbonate de calcium (3) permet de même de calculer la chaleur de formation de ce corps par l'oxyde de calcium et le gaz carbonique, etc.

**Dissolution des substances solides.** — L'analogie des phénomènes de dissociation dans un dissolvant quelconque et de la vaporisation se montre encore en ce qu'on peut calculer la chaleur de dissolution d'après la variation de la solubilité avec la température, par la même formule que celle qui nous a donné la chaleur de vaporisation d'après la variation de la densité de la vapeur saturée avec la température. Comme chaque substance possède à une température donnée et dans un dissolvant donné une solubilité déterminée, on a simplement

$$K = c,$$

$c$  désignant la concentration de la solution saturée à la température  $T$ . Si les valeurs de  $c$  sont  $c_1$  et  $c_2$  à  $T_1$  et à  $T_2$ , on a pour la chaleur  $q$  absorbée dans la dissolution, c'est-à-dire pour la valeur négative de la chaleur de dissolution d'un mol de la substance dissoute,

$$\text{Lg } c_1 - \text{Lg } c_2 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

De la solubilité de l'acide succinique dans l'eau, VAN'T HOFF (4) a calculé :

$$\left. \begin{array}{l} c_1 = 2,88, T_1 = 273^\circ \\ c_2 = 4,22, T_2 = 273^\circ + 8^\circ,5 \end{array} \right\} U = -6900,$$

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 437 (1869); plus détaillé, **14**, 4242 (1881).

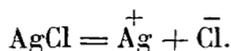
(2) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 5 (1887).

(3) LE CHATELIER, l. c, p. 98.

(4) Lois de l'équilibre, etc., p. 37 (1883).

tandis que la mesure directe de BERTHELOT a donné — 6700. Les valeurs de la solubilité sont exprimées en proportions centésimales. Par un mol de la substance dissoute, on comprend la quantité qui sous le même volume et à la même température exerce la même pression (osmotique) qu'un mol d'un gaz idéal, et par conséquent l'applicabilité de la formule précédente suppose la connaissance de l'état moléculaire dans le dissolvant employé. Dans le cas spécial étudié, l'acide succinique, qui n'est que très peu dissocié, possède une grandeur moléculaire normale. Inversement, de la comparaison des chaleurs de dissolution observées et calculées, on peut tirer une conclusion sur la grandeur moléculaire de la substance dans le dissolvant considéré. La correction du chef du travail extérieur, qu'il faut faire à la chaleur de vaporisation  $\lambda$  (voir plus haut), est négligeable ici, parce que le travail extérieur qui accompagne la dissolution des solides est insignifiant (Voir aussi T. I, p. 162, où  $Q$  représente la chaleur de dissolution sous la pression osmotique de la solution saturée, qui diffère ainsi de  $q$  d'une quantité  $2T$  correspondant au travail extérieur).

**Dissociation des substances solides dans la dissolution.** — Ce cas doit naturellement être traité comme celui de la dissociation des solides dans la vaporisation (p. 243). Comme exemple, considérons la dissolution du chlorure d'argent



Si la solubilité de la substance aux températures  $T_1$  et  $T_2$  est  $c_1$  et  $c_2$ , on a

$$\text{Lg } c_1 - \text{Lg } c_2 = \frac{U}{2R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

F. KOHLRAUSCH et F. ROSE (1) ont déterminé la conductivité de solutions saturées de chlorure d'argent à une série de températures et ils donnent pour la solubilité calculée d'après cela la formule

$$c_t = c_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2],$$

qui représente bien leurs observations au-dessus de 18°. Nous emploierons donc commodément la formule non intégrée

$$U = - 2RT^2 \frac{d \text{Lg } c}{dT};$$

(1) Wied. Ann. **50**, 136 (1893); voir aussi F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. physik. Chem. **44**, 197 (1903).

ici

$$\frac{d \text{Lg } c}{dT} = \frac{0,049 + 20,00089 (t - 18)}{4 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2};$$

calculons cette expression pour 22°, nous obtenons  $U = -16000$ , tandis que nous avons trouvé (p. 190)  $-15800$ . La concordance est excellente. —  $c_{18} = 1,05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{équiv. - gr.}}{\text{litre}}$ .

**Dissolution des gaz.** — Pour les gaz on a

$$K = \frac{c'}{c},$$

en désignant par  $c$  la concentration à l'état gazeux et par  $c'$  la concentration dans la dissolution (loi de HENRY); appelons  $\alpha$  le coefficient d'absorption de Bunsen, nous avons (p. 59)

$$K = \alpha \frac{T}{273},$$

et par suite

$$U = RT^2 \frac{d \text{Lg } K}{dT} = \frac{RT^2}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} + RT.$$

La chaleur de dissolution  $Q$  est

$$Q = RT - U,$$

et nous avons avec KIRCHHOFF (1858)

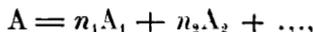
$$Q = -\frac{RT^2}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}.$$

Pour l'acide carbonique NACCARI et PAGLIANI (1) ont trouvé

$$\alpha = 1,5062 - 0,03651 t + 0,000292 t^2,$$

d'où, pour  $t = 20^\circ$ , c'est-à-dire  $T = 273 + 20^\circ$ , on calcule  $Q = 4820$ , tandis que par la mesure directe THOMSEN a trouvé (p. 181) 5880. Il est probable que les mesures du coefficient d'absorption ne sont pas assez précises pour servir à ce calcul; les anciennes mesures de BUNSEN, par exemple, sont inutilisables pour ce but.

**Dissociation des substances gazeuses.** — Si une espèce moléculaire  $A$  à l'état de gaz ou de solution diluée se décompose suivant l'équation générale de dissociation



(1) N. Cim. [3], 7, 71 (1880).

la condition de l'équilibre est

$$Kc = c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots,$$

$c, c_1, c_2, \dots$ , désignant les concentrations de A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, ... ; si les produits de dissociation en présence sont en quantités équivalentes et que nous représentons par  $x$  le coefficient de dissociation et par  $v$  le volume occupé par un mol, on a :

$$c = \frac{1-x}{v}, \quad c_1 = \frac{n_1 x}{v}, \quad c_2 = \frac{n_2 x}{v} ; \dots$$

et par suite

$$K = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots x^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x)^{v^{n_1+n_2+\dots-1}}}$$

Si le mol considéré occupe aux températures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> les volumes v<sub>1</sub> et v<sub>2</sub>, et s'il est dissocié aux degrés x<sub>1</sub> et x<sub>2</sub>, l'équation de l'isochore de réaction nous donne pour le calcul de la chaleur de dissociation la relation :

$$\text{Lg} \frac{x_2^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x_2)^{v_2^{n_1+n_2+\dots}}} - \text{Lg} \frac{x_1^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x_1)^{v_1^{n_1+n_2+\dots}}} = -\frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Appliquons cette équation à la dissociation du peroxyde d'azote



$n_1 = 2, n_2 \dots = 0$ , et nous obtenons :

$$\text{Lg} \frac{x_2^2}{(1-x_2)^2 v_2} - \text{Lg} \frac{x_1^2}{(1-x_1) v_1} = -\frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

La densité de vapeur à T<sub>1</sub> et à T<sub>2</sub> sous la pression atmosphérique étant Δ<sub>1</sub> et Δ<sub>2</sub>, on a (T. I, p. 399) les expressions

$$x_1 = \frac{3,179 - \Delta_1}{\Delta_1} \text{ et } x_2 = \frac{3,179 - \Delta_2}{\Delta_2},$$

où 3,179 est la densité de vapeur sans dissociation, calculée d'après la grandeur moléculaire N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> = 92. Le volume occupé par une moléc.-gr. de N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> est dans les deux cas

$$v_1 = 0,0821 T_1 \frac{3,179}{\Delta_1} \text{ et } v_2 = 0,0821 T_2 \frac{3,179}{\Delta_2},$$

parce que le mol d'un gaz idéal occupe à T° sous la pression atmosphérique le volume de 0,0821 T litres (T. I, p. 49), et que le volume d'un mol de N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> est, par suite de sa dissociation partielle, multiplié par le rapport  $\frac{3,179}{\Delta}$ . En remarquant en outre que

$$1+x = \frac{3,179}{\Delta},$$

nous obtenons finalement

$$\text{Lg} \frac{x_2^2}{T_2(1-x_2^2)} - \frac{\text{Lg} x_1^2}{T_1(1-x_1^2)} = -\frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Des nombres

$$T_1 = 273 + 26^{\circ}7, \quad \Delta_1 = 2,65, \quad x_1 = 0,1996,$$

$$T_2 = 273 + 111^{\circ}3, \quad \Delta_2 = 1,65, \quad x_2 = 0,9267,$$

il résulte  $U = -12\,900$ .

La dissociation de 92 gr. de  $\text{N}^2\text{O}^4$  absorbe ainsi la quantité de chaleur considérable 12 900 cal., lorsqu'elle se fait sans production de travail extérieur, par exemple, de telle façon qu'un ballon rempli de peroxyde d'azote soit mis en communication avec un second ballon où l'on a fait le vide ; pendant l'égalisation de la pression, une fraction, calculable par l'équation de l'isotherme de dissociation à l'aide de l'augmentation du volume occupé par la masse gazeuse, doit se diviser en molécules simples. Un tel essai, qui conduirait à une mesure directe de  $U$  n'a pas encore été tenté ; des chaleurs spécifiques moyennes du peroxyde d'azote entre  $27^{\circ}$  et  $150^{\circ}$  et sous la pression atmosphérique, mesurées par BERTHELOT et OGIER (T. I, p. 401), VAN'T HOFF (1) a calculé la chaleur de dissociation ; pour cela, de la chaleur nécessaire pour une telle élévation de température, il retranche celle qui est employée pour le simple échauffement du gaz et pour le travail extérieur, et il obtient celle qui est dépensée pour la dissociation ; il trouve ainsi

$$U = -12\,500 \text{ (2)},$$

valeur qui concorde assez bien avec celle que nous avons calculée.

SWARTS (3) a montré récemment que toutes les déterminations des densités de vapeur du peroxyde d'azote sont d'accord avec la formule précédente, et que de plus la marche de la chaleur spécifique de ce gaz, étudiée par BERTHELOT et OGIER, pouvait être calculée théoriquement.

Introduisons (voir aussi p. 17)

$$K = \frac{4x^2}{(1-x)v} = \frac{4x^2P}{(1-x^2)RT}$$

( $P$  = pression totale du gaz) dans l'équation intégrée de l'isochore de réaction, il vient

$$\text{Lg} \frac{(1-x^2)T}{x^2P} = -\frac{U}{RT} + \text{const.},$$

(1) Etudes p. 133 ; Dynam. chim. p. 142 (trad. fr.).

(2) Voir aussi BOLTZMANN, Wied. Ann. 22, 68 (1884).

(3) Zeitschr. physik. Chem. 7, 120 (1891) ; voir aussi SCHREBER, *ibid.* 24, 651 (1897).

ou bien, en introduisant la densité de vapeur théorique  $\delta$  et la densité de vapeur observée  $\Delta$  :

$$\text{Lg} \frac{(\delta \Delta - \delta) T}{(\delta - \Delta)^2 P} = - \frac{U}{RT} + \text{const.},$$

*équation d'état générale d'un gaz qui est en état de dissociation binaire* ; pour la détermination de  $U$  et des constantes d'intégration, on utilise les mesures de la densité de vapeur obtenues à deux températures différentes, après quoi les deux formules précédentes fourniront le degré de dissociation et la densité de vapeur dans des conditions de température et de pression quelconques ( $U$  étant supposé indépendant de  $T$ ).

Dans l'exécution de ces calculs, il faut observer que les constantes des deux équations ne sont pas égales, comme on peut le voir par le raisonnement qui les a établies ; la première est plus commode à manier, surtout si l'on a une fois pour toutes calculé une table générale des valeurs de  $\text{Lg} \frac{1-x^2}{x^2}$ . GIBBS (1) avait déjà montré dès 1879 que toutes les observations sur les densités de vapeur de l'acide formique, de l'acide acétique et du pentachlorure de phosphore sont représentées d'une façon satisfaisante par les équations précédentes.

**Dissociation des substances dissoutes.** — Les formules établies dans le paragraphe précédent s'appliquent sans modification à ce cas ; désignons par  $v_1$  et  $v_2$  les volumes des solutions qui à  $T_1$  et  $T_2$  contiennent un mol du corps dissous, et par  $x_1$  et  $x_2$  les degrés de dissociation dans ces conditions. Pour un électrolyte binaire particulièrement, nous aurons

$$\text{Lg} \frac{K_2}{K_1} = \text{Lg} \frac{x_2^2 (1-x_1) r_1}{x_1^2 (1-x_2) r_2} = - \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ;$$

vu la faible dilatation de la solution aqueuse par la chaleur, on peut sans inconvénient faire  $v_1 = v_2$ , bien que la même solution soit étudiée à deux températures différentes.

Nous ne possédons encore que peu de données numériques (2) pour calculer la chaleur de dissociation de la dissociation *ordinaire* dans les solutions. — Comme les mesures de la conductivité électrique conduisent à une détermination exacte du degré de dis-

(1) Sill. Journ. **18**, 277 (1879) ; voir aussi p. 62.

(2) Des valeurs de HENDRIKSON (p. 67) a déduites du partage entre deux dissolvants, il a calculé pour la chaleur de dissociation de l'acide benzoïque dans le benzène 8740 cal., valeur relativement assez considérable.

sociation *électrolytique*, le coefficient de température de la conductivité, qu'on obtient avec facilité et précision, fournit les données nécessaires pour le calcul de la chaleur de dissociation. De cette façon ARRHÉNIUS (1) a trouvé les chaleurs de dissociation des électrolytes indiqués dans le tableau suivant ; les nombres se rapportent à la température de 21°5 :

Electrolytes	U
Acide acétique . . . . .	— 28
Acide propionique . . . . .	183
Acide butyrique. . . . .	427
Acide phosphorique. . . . .	2103
Acide fluorhydrique . . . . .	3200

A une température plus élevée U augmente, c'est-à-dire que la chaleur spécifique des molécules électriquement neutres est plus grande que celle des ions libres ; ainsi celle de l'acide acétique à une plus haute température devient positive. — Par cette voie encore nous trouvons ce résultat, que fréquemment la dissociation en ions est liée à un *dégagement* de chaleur. La valeur calculée pour l'acide fluorhydrique concorde d'une façon remarquable avec celle trouvée p. 189 (2570), surtout si l'on considère que cette dernière n'a pu qu'être évaluée approximativement. Un calcul plus rigoureux montre même que la concordance de la chaleur de dissociation calculée d'après la conductivité et de celle qui est donnée par les mesures thermochimiques de THOMSEN est excellente, ainsi que le font voir les valeurs suivantes, calculées par la formule plus exacte d'ARRHÉNIUS développée p. 190, où la chaleur de dissociation  $x$  de l'eau est faite égale à 13210 et où les grandeurs  $W$ ,  $W_1$  et  $W_2$  ont été obtenues par détermination de la conductivité.

Acide	Observé	Calculé
HCl	13700	13740
HBr	13760	13750
HNO <sub>3</sub>	13810	13680
C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> .COOH	13400	13450
HF	16120	16270

(1) Zeitschr. physik. Chem. 4, 96 (1889) ; 9, 339 (1892) ; voir aussi PETERSEN, *ibid.* 11, 474 (1893).

Ces nombres donnent le dégagement dans la neutralisation de la soude, les solutions de l'acide et de la base étant de normalité  $\frac{1}{3,6}$ .

Appelons encore spécialement l'attention sur ce fait que *la grandeur de la chaleur de neutralisation n'a aucune relation directe avec la force de l'acide*. L'acide butyrique et l'acide fluorhydrique sont tous deux des acides faibles; or la chaleur de neutralisation du premier et celle du second sont beaucoup plus grandes que la chaleur de neutralisation des trois acides forts HCl, HBr et HNO<sup>3</sup>. Ceci provient de ce que la chaleur de neutralisation des acides ne présente aucun rapport simple avec leur force. Il ne faut donc pas, comme souvent on l'a fait par erreur, vouloir mesurer l'affinité entre un acide et une base par la chaleur dégagée dans leur neutralisation (voir plus loin).

Quand un électrolyte dégage de la chaleur par sa décomposition en ions, sa dissociation doit diminuer quand la température augmente. Si l'on chauffe une telle solution, le nombre des molécules conductrices diminue, ce qui naturellement affaiblit la conductivité. D'autre part la conductivité croît considérablement par la diminution du frottement des ions, et comme cette dernière influence est prépondérante, la conductivité des solutions aqueuses *augmente* presque toujours par élévation de la température. Guidé par de telles considérations, ARRHÉNIUS le premier a découvert des électrolytes où c'est l'influence du recul de la dissociation qui est au contraire prépondérante; il trouva que l'acide phosphorique et l'acide hypophosphoreux présentent respectivement un maximum de conductivité à 54° et à 75°, et qu'au-dessus de ces températures ils ont même des coefficients de température négatifs; personne n'aurait sans ces théories présumé l'existence de tels électrolytes.

**Dissociation électrolytique du dissolvant.** — Pour la dissociation de l'eau nous avons trouvé p. 90

$$K = c_0^2,$$

et par suite nous avons pour la chaleur de dissociation de l'eau

$$U = - RT^2 \frac{2}{c_0} \frac{dc_0}{dT}.$$

Dans cette équation U est connu d'après p. 188; donc nous pouvons en tirer le coefficient de température de la dissociation de l'eau. Comme de plus le coefficient de température du frottement des ions est connu, le coefficient de température de la conducti-

tivité de l'eau pure peut être obtenu théoriquement, et en effet, KOHLRAUSCH et HEYDWEILER (1) l'ont calculé et trouvé égal à 5,81 0/0 à 18° ; il se montre exceptionnellement grand parce qu'ici l'accroissement de la mobilité des ions s'unit à un fort accroissement de la dissociation par la température. En fait ces observateurs ont constaté que le coefficient de température augmente rapidement avec la pureté de l'eau, de 2,4 0/0, qui est la valeur pour l'eau pure ordinaire, jusqu'à 5,32 0/0 pour l'eau aussi bien purifiée que possible. Comme on voit, on peut presque atteindre le coefficient de température, mais pas complètement, parce que l'eau la mieux purifiée n'est pas encore parfaitement pure. Mais en même temps que de la différence du coefficient de température trouvé pour leur eau la plus pure et du coefficient théorique, les deux savants pouvaient évaluer la proportion relativement minime des impuretés conductrices restées dans leur eau, ils arrivaient à une détermination relativement précise du degré de dissociation de l'eau. Ils ont trouvé pour les températures suivantes

$t =$	0°	10°	18°	34°	50°
$c_0 =$	0,35	0,56	0,80	1,47	2,48

$c_0$  est le nombre de mols d'eau dissociés dans 10 millions de litres.

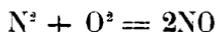
**Formation de combinaisons endothermiques aux hautes températures.** — L'équation de l'isochore de réaction nous apprend que la dissociation d'une combinaison augmente avec la température si cette combinaison est *exothermique*, c'est-à-dire formée avec dégagement de chaleur à partir de ses composants. Inversement les combinaisons *endothermiques* doivent devenir plus stables à mesure que la température s'élève ; ainsi le peroxyde d'hydrogène, qui aux températures ordinaires se décompose presque totalement en ses composants (eau et oxygène), devient de plus en plus stable aux hautes températures ; cela suppose naturellement que l'effet thermique ne change pas de signe aux températures élevées.

On comprend ainsi qu'il y ait dans la flamme de l'hydrogène des quantités appréciables de peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'avait montré M. TRAUBE en 1885 ; on s'explique de même la formation de l'oxyde azotique dans l'air atmosphérique fortement chauffé, de l'ozone dans l'oxygène à haute température, etc.

Dans le cas de l'oxyde azotique, l'équation de l'isochore de réaction peut être appliquée entre des limites étendues ; le tableau

(1) Wied. Ann. 53, 209 (1894).

suivant contient les volumes 0/0  $x$  d'oxyde azotique qui se forment dans l'air atmosphérique aux températures absolues indiquées ; la base du calcul thermodynamique est que la réaction



se fait avec une absorption de chaleur (constante) de 43200 cal.

T	$x$ obs.	$x$ calc.
1811	0,37	0,35
1877	0,42	0,43
2023	entre 0,52 et 0,80	0,64
2195	0,64	0,67
2380	2,05	2,02
2675	2,23	2,35

Dans de tels cas nous voyons qu'aux basses températures la combinaison en question a une stabilité apparente, car elle ne se décompose que très lentement ; ainsi l'oxyde azotique se conserve aussi longtemps qu'on veut à la température ordinaire, bien que l'équilibre vrai corresponde à une décomposition presque totale. Par contre, aux très hautes températures, pour lesquelles l'équilibre s'établit rapidement, il peut exister un domaine de stabilité vraie.

**Intégration générale de l'équation de l'isochore de réaction.** — L'expérience nous apprend que les chaleurs spécifiques ne varient que lentement avec la température, de sorte qu'on peut leur donner une expression de la forme

$$c = c_0 + aT + bT^2 + \dots,$$

$c_0$  représentant la chaleur spécifique aux très basses températures.

Maintenant puisque, d'après p. 176, l'effet thermique  $U$  peut dans sa relation avec la température être déterminé par les chaleurs spécifiques des substances qui prennent part à la réaction, nous pouvons aussi poser

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

$U_0$  désignant l'effet thermique au zéro absolu.

Portant cette expression dans l'équation de l'isochore de réaction

$$U = - RT^2 \frac{d \log K}{dT}.$$

(4) NERNST, Zeitschr. anorg. Chem. **49**, 213 (1906).

et intégrant, nous trouvons facilement

$$\text{Lg } K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \text{Lg } T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 - \dots + I,$$

I étant la constante d'intégration.

Dans le second membre de cette équation, il n'y a, en dehors des constantes d'intégration, que des grandeurs thermiques (effet thermique, chaleur spécifique et ses coefficients de température, etc.).

Plus loin nous verrons encore des applications de l'équation précédente ; pour l'instant nous dirons seulement que GIBBS, LE CHATELIER, et plus récemment HABER dans son remarquable ouvrage « Thermo-dynamique des réactions gazeuses » (Münich), ont fait un fréquent usage de l'équation de l'isotherme de réaction, intégrée dans sa forme générale.

**Principe du remplacement des phases.** — *Si deux phases sont en équilibre avec une troisième relativement à une réaction déterminée et à une certaine température, elles sont aussi en équilibre entre elles relativement à la même réaction et à la même température.*

Cette proposition évidente par elle-même est une conséquence directe des considérations développées p. 198 ; d'ailleurs elle résulte nécessairement du principe établi T. I, p. 23, qu'il n'existe aucun dispositif qui maintenu à température constante puisse continuellement fournir de lui-même du travail extérieur. Si, en effet, deux phases A et B se trouvaient en équilibre avec une troisième C sans l'être ensemble, dans la combinaison disposée circulairement



il pourrait d'abord se faire une variation de A et de B qui troublerait l'équilibre avec C ; alors la réaction correspondante se continuerait à température constante entre A et B, B et C, C et A, sans que l'équilibre puisse jamais s'établir.

Nous avons déjà fait à plusieurs reprises des applications de cette proposition (T. I, p. 152, 153 ; T. II, p. 64), qui font ressortir sa fécondité. Considérons, par exemple, en fait de réaction l'échange réciproque de l'eau entre différentes phases ; la proposition précédente nous dit que deux phases liquides ou solides qui sont séparément en équilibre avec de la vapeur d'eau à la même pression doivent aussi être en équilibre entre elles. Traitons un liquide par un sel solide, celui-ci va prendre d'autant plus d'eau que la tension de dissociation de son eau de cristallisation est plus faible (p. 45) ; cette remarque nous donne la théorie

des desséchants. Si nous avons une fois étudié l'équilibre entre la vapeur d'eau et l'éther aqueux, inversement la détermination de la quantité d'eau qui est enlevée par l'éther à un sel contenant de l'eau de cristallisation nous fait connaître la tension de dissociation du sel, ainsi que LINEBARGER l'a montré (Zeitschr. physik. Chem. **13**, 500, 1894). — L'identité des lois de l'abaissement relatif de la solubilité (T. I, p. 166) avec celles de l'abaissement relatif de la tension de vapeur est encore une conséquence immédiate du principe précédent. — D'après p. 48, le produit des pressions partielles de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque au-dessus du sel ammoniac solide est constant ; d'après la proposition précédente, ce produit doit avoir la même valeur pour une solution saturée de sel ammoniac. Par suite de cette circonstance qu'en raison de l'hydrolyse il existe une quantité notable d'ammoniaque, mais qu'il y a beaucoup moins d'acide chlorhydrique non dissocié, la pression partielle de l'ammoniaque est beaucoup plus grande que celle de l'acide chlorhydrique, et il en résulte que dans la vaporisation le distillat est alcalin et que le résidu est acide.

**Influence de l'étendue d'une phase.** — Nous avons vu p. 39 et nous avons déjà fréquemment appliqué cette proposition générale, que l'équilibre dans les systèmes hétérogènes est indépendant de l'étendue d'une phase, qu'ainsi, par exemple, les liquides ont une tension de vapeur indépendante de leur quantité, les solides une solubilité également indépendante de leur quantité. Mais une simple considération thermodynamique nous apprend que cette proposition n'est exacte que si l'étendue de la phase ne tombe pas au-dessous de certaines limites.

Dans un système hétérogène quelconque faisons disparaître par variation de la pression, par exemple, l'unité de poids d'une phase ; alors un certain travail  $A_0$  pourra être produit par le système. Mais imaginons que cette quantité soit d'abord décomposée en  $n$  parties égales séparées dans l'espace, ce qui exige la dépense d'un certain travail  $A_n$ , et qu'ensuite seulement elle soit amenée à disparaître ; nous aurons évidemment la relation

$$A_0 = A' - A_n,$$

où  $A'$  représente le travail qui est produit par la disparition de l'unité de poids de la phase décomposée en  $n$  parties.

Tant que la division n'est pas poussée très loin,  $A_n$  demeure négligeable et la proposition conserve sa validité ; mais dès que le travail de division prend une certaine valeur,  $A'$  devient différent de  $A$  et la masse active de la phase va aussi varier ; pour l'état d'équilibre modifié on a simplement

$$A = RT \text{Lg} K = RT \text{Lg} K' - A_n,$$

$K'$  désignant une nouvelle constante d'équilibre ; cette dernière est calculable si  $A_n$  est connu.

Pour les liquides c'est facile d'après la tension superficielle ; l'équation précédente se transforme en la formule donnée en 1870 par lord KELVIN pour l'accroissement de la tension de vapeur de très petites gouttelettes.

Pour les corps solides le travail de division n'est pas connu, mais le fait que la solubilité des poudres très fines est plus grande que celle des cristaux plus gros a été démontré expérimentalement par G. A. HULETT (1) ; par exemple, le sulfate de baryum qui avait été trituré jusqu'à un dix-millième de mm. de diamètre avait une solubilité presque deux fois plus grande que celle qui correspond à la saturation avec de plus gros cristaux. Ce phénomène est de la plus haute importance pour la théorie de la cristallisation spontanée (T. I, p. 275).

**Influence de la température et de la pression sur l'état d'équilibre chimique.** — 1. Jusqu'ici nous avons employé notre formule thermo-chimique fondamentale

$$\frac{d \lg K}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

principalement pour calculer, à l'aide du déplacement d'un équilibre chimique, l'effet thermique lié à la réaction relativement à laquelle nous avons étudié l'état d'équilibre. Inversement nous pouvons de l'effet thermique déduire l'influence de la température, et nous arrivons à la proposition suivante :

*Si l'on chauffe un système chimique à volume constant, le déplacement de l'équilibre a lieu vers la direction suivant laquelle la réaction se fait avec absorption de chaleur.*

Car si  $U > 0$ ,  $K$  diminue quand la température augmente, c'est-à-dire qu'alors l'équilibre se déplace dans le sens de la droite vers la gauche de l'équation de réaction, donc dans le sens où la réaction considérée se fait avec absorption de chaleur.

La formule précédente ne démontre à première vue la proposition que pour les systèmes où elle est applicable pour l'équilibre dans les gaz et dans les solutions diluées. Nous avons déjà vu p. 221 qu'elle s'applique aussi aux systèmes condensés. Elle possède évidemment une *validité générale* ; les forces chimiques qui agissent pour produire un dégagement de chaleur sont affaiblies par l'élévation de la température, tandis que celles qui produisent une absorption de chaleur sont renforcées, et c'est cette circonstance qui rend nécessaire la validité générale de la proposition.

(1) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 385 (1901).

Cette proposition, appelée par VAN'T HOFF le « *Principe de l'équilibre mobile* », facilite souvent l'orientation d'une façon peu commune ; par exemple, on reconnaît immédiatement que la pression d'un gaz, la tension d'une vapeur, le degré de dissociation, etc., doivent augmenter avec la température, parce qu'une absorption de chaleur est liée à la dilatation d'un gaz, à la vaporisation, à la décomposition d'un complexe en molécules plus simples, etc. La transformation de l'acide acétique et de l'alcool en éther et en eau n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible (p. 186) ; par conséquent l'état d'équilibre entre ces substances est indépendant de la température (p. 23). Les substances qui se forment avec absorption de chaleur, comme l'ozone, l'acétylène, le peroxyde d'hydrogène, etc., et instables aux températures ordinaires s'ils sont en concentrations un peu fortes, doivent devenir plus stables aux températures élevées (voir p. 252).

2. En parallèle avec la proposition précédente nous pouvons en formuler une autre qui exprime l'influence de la pression sur l'état d'équilibre chimique :

*Si nous comprimons un système chimique à température constante, le déplacement de l'équilibre a lieu vers la direction suivant laquelle la réaction s'accompagne d'une diminution de volume.*

Pour les systèmes gazeux cette proposition peut facilement se déduire de la loi de l'action des masses (p. 14) ; mais elle est générale. La solubilité d'un sel dans l'eau augmente, par exemple, par la pression si elle est accompagnée d'une contraction du système solution + sel, et inversement elle diminue si la précipitation du sel entraîne une diminution du volume total, etc. (1). Ainsi les forces chimiques qui produisent une diminution de volume sont augmentées par la compression, et celles qui produisent une augmentation de volume sont affaiblies.

L'influence de la pression sur l'équilibre dans une solution étendue s'obtient de la façon suivante. Considérons un mélange capable de réagir ; si  $dv$  mols se transforment, il y a une quantité de travail  $dv RT \text{Lg } K$  qui est accumulée dans le système (p. 238) ; si d'autre part le mélange réagissant est sous la pression  $p$ , pour une variation de volume  $dv$  il y aura un travail  $p dv$  produit par le système. On a donc

$$dA = RT \text{Lg } K dv - p dv ;$$

mais cette équation a la forme

$$dA = \varepsilon_1 dv_1 + \varepsilon_2 dv_2 \quad [T \text{ constant}],$$

(1) F. BRAUN, Wied. Ann. **30**. 250 (1887) ; Zeitschr. physik. Chem. **1**. 259 (1887).

et d'après T. I, p. 31, on doit avoir

$$\frac{\partial \mathfrak{M}_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mathfrak{M}_2}{\partial m_1} ;$$

dans notre cas nous avons donc

$$- \frac{\partial RT \text{ Lg } K}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial v} ,$$

ou, par transformation

$$RT \frac{\partial \text{ Lg } K}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial p} = - V_0 ;$$

dans cette formule  $V_0$  désigne l'accroissement de volume dû à la réaction pour un mol. Cette équation a été obtenue pour la première fois par PLANCK, sous une forme peu différente (Wied. Ann. **32**, 491, 1887).

L'équation précédente a été appliquée par FANJUNG (Zeitschr. physik. Chem., **14**, 673, 1894), qui étudia l'influence de la pression sur l'état de dissociation des acides organiques faibles. Dans ce but il détermina à l'aide de la conductivité électrique la constante de dissociation sous différentes pressions ; il trouva, par exemple, pour l'acide acétique

$$\begin{array}{ll} p_1 = 1 \text{ atm.} & , \log_{10} K_1 = 0,254 - 5 \\ p_2 = 260 \text{ »} & , \log_{10} K_2 = 0,305 - 5. \end{array}$$

Comme Lg K et  $p$  varient proportionnellement l'un à l'autre entre de larges limites, on a

$$\frac{d \text{ Lg } K}{dp} = 2,302 \frac{\log_{10} K_2 - \log_{10} K_1}{p_2 - p_1} ,$$

et l'on trouve

$$V_0 = - 0,0821 (273 + 18) 2,302 \frac{0,305 - 0,254}{259} = - 0,0108 ;$$

ayant mesuré  $p$  en atmosphères,  $R (= 0,0821)$  en litres-atmosphère, on obtient  $V_0$  en litres, c'est-à-dire que si l'acide acétique se dissocie électrolytiquement on doit avoir une diminution de volume de 10,8 cmc., tandis qu'on a trouvé (T. I, p. 439) que le volume moléculaire de l'acide acétique dissous tombe de 51,4 à 40,5, qu'on doit avoir une diminution de volume de 10,6 cmc. quand l'acide acétique se dissocie ; FANJUNG a trouvé un accord aussi satisfaisant chez les autres acides étudiés.

Comme, d'après T. I, p. 439, on a observé une contraction dans tous les cas de dissociation électrolytique étudiés jusqu'ici, la dissociation, comme c'est le cas pour l'acide acétique, doit augmenter par la pression.

La déduction de la formule

$$RT \frac{\partial \text{ Lg } K}{\partial p} = - V_0$$

devient d'ailleurs plus évidente si l'on cherche d'abord l'influence de la pression sur le coefficient de partage entre le dissolvant comprimé et non comprimé, et si ensuite, à l'aide du théorème développé p. 76, on déduit l'influence de la pression sur l'équilibre chimique.

Si, la dissolution de la substance considérée ne produit dans le dissolvant aucun changement de volume, la répartition sera la même pour le dissolvant comprimé ou non.

3. On peut avec LE CHATELIER (1) réunir les deux propositions précédentes dans le principe suivant : *Tout système en équilibre chimique éprouve du fait de la variation d'un des facteurs de l'équilibre une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré*; ceci rappelle le principe mécanique de l'action et de la réaction.

**Influence d'une pression non uniforme.** — Jusqu'ici nous avons toujours supposé que la pression extérieure (mesurée au manomètre) était la même dans toutes les parties du système. LE CHATELIER (2) a traité le cas intéressant où un solide ou bien un liquide est comprimé au moyen d'un piston qui ne ferme pas hermétiquement, de telle sorte que l'une des phases du système puisse avoir une pression différente de celle d'une seconde phase en contact et en équilibre avec la première. On peut encore étudier ce cas par la thermodynamique.

Si  $d\nu$  molécules d'un solide ou d'un liquide de tension de vapeur  $\pi$  distillent isothermiquement vers une phase de tension de vapeur  $\pi_0$ , il est produit un travail

$$RT \operatorname{Lg} \frac{\pi}{\pi_0} d\nu ;$$

si en même temps le système qui est sous la pression  $p$  se contracte de  $dv$ , le travail extérieur absorbé est  $p dv$ ; on a ainsi

$$dA = RT \operatorname{Lg} \frac{\pi}{\pi_0} d\nu - p dv,$$

et comme plus haut,

$$\frac{\partial (RT \operatorname{Lg} \pi)}{\partial \nu} = - \frac{\partial p}{\partial \nu},$$

ou bien

$$\frac{RT}{\pi} \frac{\partial \pi}{\partial \nu} = - \frac{\partial p}{\partial \nu}.$$

La variation  $0/0$  qu'éprouve la tension de vapeur par la pression extérieure est donc

$$- \frac{400}{RT} V_0,$$

en représentant par  $\frac{\partial \nu}{\partial \nu} = V_0$  l'augmentation de volume qu'éprouve la substance liquide ou solide par la vaporisation d'un mol, augmentation qui d'ailleurs est

(1) Equilibres, p. 210.

(2) Zeitschr. physik. Chem. 9, 333 (1892); voir aussi les considérations de E. RUECKE, Gött. Nachr. 1894, n° 4.

toujours négative, naturellement. Pour la glace, par exemple,  $V_0 = -49,65$  cmc ;  $RT = 22420$  cmc, en comptant la pression  $p$  en atmosphères. Ainsi la valeur de  $\frac{d\pi}{\pi}$  pour une atmosphère de pression devient 0,00088, c'est-à-dire que la tension de vapeur de la glace augmente de 0,088 0/0 pour une augmentation d'une atmosphère. — Cette augmentation est d'ailleurs, comme les formules précédentes le montrent, égale à la diminution de la tension de vapeur qui est produite par une pression osmotique de même grandeur à l'intérieur d'un liquide. On pourrait démontrer d'une façon analogue que la solubilité d'un corps solide augmente lorsque, étant en contact avec un dissolvant, on le comprime par un dispositif semi-perméable ; l'examen du diagramme de la fig. 13, T. I, p. 158, montre aussi immédiatement que le point de fusion de la glace comprimée (et de tout autre corps solide) qui est en contact avec le liquide non comprimé, doit s'abaisser par la pression extérieure d'une façon facile à calculer ; car le point de fusion dans ces conditions expérimentales est évidemment encore le point où les phases solide et liquide ont même tension de vapeur.

On connaît l'expérience du morceau de glace qui se laisse traverser par un fil ; de même l'agglutination des précipités pulvérulents humides par une forte pression rentre dans cette catégorie de phénomènes.

**Potentiel thermodynamique.** — Considérons deux phases qui se trouvent en contact ; un travail peut être obtenu lorsqu'une des phases s'accroît aux dépens de l'autre ; si le volume augmente de  $dv$ , le travail produit est  $p dv$ ,  $p$  désignant la pression commune aux deux phases. D'autre part les constituants de la première phase peuvent passer à la seconde, ou inversement, et pour le passage de  $dv$  molécules d'un composant de la première phase à la seconde le travail est  $(\mu_1 - \mu_2) dv$ , expression où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont des facteurs de proportionnalité propres aux deux phases et au composant considéré. Nous trouvons ainsi

$$dA = p dv - \Sigma (\mu_1 - \mu_2) dv \quad (T \text{ constant}) \quad (1)$$

où nous avons à étendre la sommation à tous les composants. Le signe négatif de  $dv$  provient de ce que nous désignons par  $v$  la quantité des composants en question qui existe dans la première phase et que par la réaction cette quantité devient  $v - dv$ .

$\mu_1 - \mu_2$  est ce que GIBBS appelait la *différence de potentiel thermodynamique* des composants dans les deux phases.

Dans l'état d'équilibre on doit avoir (T. I, p. 34) pour toutes les variations isothermes compatibles avec les conditions du système

$$\delta A = 0 \quad (2)$$

Laissons le système à volume constant, il vient

$$\delta A = \Sigma (\mu_1 - \mu_2) \delta v,$$

et comme cette dernière relation doit être vraie quelle que soit la valeur des variations  $\delta v$ , on a :

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_n \quad (3)$$

c'est-à-dire que *les potentiels thermodynamiques de chaque composant doivent avoir la même valeur pour que les deux phases sous volume constant et à température constante soient en équilibre.*

**Exemple.** — Si une espèce moléculaire à l'état de gaz ou de solution diluée éprouve une variation de concentration de  $c$  à  $c_0$ , le travail produit est  $RT \operatorname{Lg} \frac{c}{c_0}$ ; ainsi nous obtenons

$$\mu d\nu = (RT \operatorname{Lg} c - A) d\nu,$$

en posant

$$A = RT \operatorname{Lg} c_0.$$

Le potentiel thermodynamique de l'espèce de molécules considérées est donc

$$\mu = RT \operatorname{Lg} c - A.$$

Pour deux phases coexistantes, on doit avoir à l'état d'équilibre pour chaque espèce de molécules,

$$RT \operatorname{Lg} c' - A' = RT \operatorname{Lg} c'' - A'',$$

ou

$$\frac{c'}{c''} = c \frac{A' - A''}{RT}$$

Comme l'expression du second membre est constante pour chaque espèce de molécules à température constante, il en résulte qu'à l'équilibre le coefficient de partage pour chaque espèce moléculaire reste constant, c'est-à-dire que l'on obtient la loi de la répartition expliquée p. 60.

Lors de l'équilibre les divers états d'agrégation d'une substance ont, d'après ce qui précède, le même potentiel thermodynamique (mais nullement la même énergie libre). — Pour les diverses applications du potentiel thermodynamique, voir la littérature citée p. 193, et en outre, DUHEM, « Le Potentiel thermodynamique », Paris, 1886.

Remarquons d'ailleurs que la théorie du potentiel thermodynamique revient au fond à la méthode thermodynamique que nous avons employée.

## CHAPITRE IV

### THERMOCHEMIE IV. — VITESSE DE RÉACTION ET TEMPÉRATURE

**Accélération des réactions chimiques par élévation de la température.** — Après avoir, dans les deux chapitres précédents, étudié l'influence de la température sur l'équilibre chimique, nous allons revenir à la cinétique chimique. Dans le dernier chapitre du Livre précédent, nous avons vu les équations qui permettent de calculer la marche des réactions qui se font à température constante ; maintenant il nous faut exprimer l'influence de la température sur les valeurs numériques des coefficients de vitesse. Pour arriver à la solution du problème, il faut creuser la question de la nature de ces fonctions de la température.

On est arrivé d'une façon purement empirique au résultat suivant : *toutes les expériences de mesure ont montré que la vitesse avec laquelle un système chimique tend vers son état d'équilibre augmente d'une façon extraordinaire avec la température* ; il semble que ce soit là un phénomène général, dont nous verrons l'importance pour la marche de la transformation chimique et la signification pour l'existence de ce qu'on nomme les réactions violentes (explosions).

Comme exemple nous donnerons quelques nombres représentant les vitesses d'inversion du sucre de canne à diverses températures, les autres conditions restant les mêmes.

$t$	Coefficient d'inversion
25	9,67
40	73,4
45	139
50	268
55	491

Une élévation de température d'environ 30° suffit déjà pour rendre la vitesse de réaction cinquante fois plus grande, et dans beaucoup d'autres cas étudiés l'accroissement de la vitesse de réaction est aussi rapide (1).

On peut aussi du point de vue de la théorie moléculaire se rendre compte que, dans les systèmes homogènes gazeux ou liquides, les substances devront réagir entre elles avec des vitesses d'autant plus grandes que la température est plus élevée, puisque la vivacité du mouvement calorifique et par suite le nombre des collisions des atomes augmente avec la température ; mais si l'on se rappelle que la vitesse du mouvement calorifique dans les gaz, et probablement aussi dans les liquides, est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue, et qu'à la température ordinaire elle n'augmente guère que de 1/6 0/0 par degré, on rencontre là une certaine difficulté. Toutefois si, comme l'a montré H. GOLDSCHMIDT (2), on introduit l'hypothèse que les seules molécules qui puissent réagir sont celles dont la vitesse dépasse une valeur moyenne extrêmement élevée, la puissante influence de la température peut s'expliquer cinétiquement.

Si nous considérons divers systèmes à la même température, nous trouvons toutes les gradations possibles de la vitesse de réaction ; tandis que dans la neutralisation d'une base par un acide la combinaison des constituants est tellement rapide que la vitesse de réaction échappe à toute mesure, le mélange d'hydrogène et d'oxygène présente une telle inertie à la température ordinaire que la mesure de la vitesse devient encore impossible. Ce n'est que par l'élévation de la température dans ce dernier cas et par l'abaissement dans le premier, que l'on peut modifier les conditions expérimentales dans un sens favorable à l'observation.

**Décompositions non réversibles.** — Les relations ici dominantes sont de la plus grande importance pour la question de la détermination de l'équilibre chimique. On ne peut naturellement les étudier que si la marche de la réaction est suffisamment rapide pour que l'équilibre s'établisse en un temps observable. S'il n'en est pas ainsi, il faut opérer à une température plus élevée, et si l'on a effectué la mesure à deux températures différentes, on peut,

(1) En règle générale une élévation de température de 10° rend la vitesse de réaction de deux à trois fois plus grande ; voir le tableau donné par VAN'T HOFF, *Leç. de Ch. phys.*, I, p. 230 (trad. fr.).

(2) *Physik. Zeitschr.* 10, 206 (1909).

d'après les principes de thermodynamique exposés dans les deux chapitres qui précèdent, calculer aussi la vitesse pour les températures plus basses où elle échappe à l'observation directe. Mais quelquefois cette méthode tombe aussi en défaut, notamment lorsque la vitesse ne devient suffisamment grande qu'à des températures pour lesquelles l'équilibre s'est déjà déplacé dans un sens ou dans l'autre, de façon à rendre pour cette raison la mesure cherchée impossible. Ce cas se présente, par exemple, dans la formation directe de l'ammoniaque au moyen de l'hydrogène et de l'azote ; aux basses températures l'hydrogène et l'azote ne se combinent pas et l'ammoniaque ne se décompose pas, au moins pendant des intervalles de temps observables ; aux hautes températures, comme celles que produit l'étincelle électrique, l'ammoniaque se décompose presque totalement, et ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a pu effectuer la détermination d'un équilibre proprement dit de l'ammoniaque avec ses produits de décomposition, dans un intervalle moyen de température d'environ 1000°.

Cette circonstance, que la vitesse de réaction est souvent excessivement faible dans des systèmes chimiques qui sont cependant très éloignés de l'équilibre, est d'un intérêt capital pour la connaissance des combinaisons chimiques. La grande majorité des combinaisons organiques n'auraient jamais vu le jour si elles avaient dû passer avec une certaine vitesse à l'état d'équilibre stable. Les nombreux carbures d'hydrogène polymères de formule  $C^nH^{2n}$  ne pourraient même pas exister s'ils passaient aussitôt au système correspondant à la plus grande stabilité et à la formule  $C^nH^{2n}$ . Que précisément la chimie organique soit à proprement parler le domaine de ces combinaisons instables qui ne passent que très lentement à une forme plus stable, c'est ce qu'explique l'inertie de la liaison du carbone (T. I, p. 330).

Les systèmes chimiques qui sont très éloignés de la forme stable se modifient souvent par une élévation de la température, pourvu que celle-ci donne une valeur suffisante à la vitesse avec laquelle ils tendent vers l'état d'équilibre. Qu'on se rappelle seulement les nombreuses décompositions, carbonisations, explosions, etc., des matières organiques par la chaleur, les combustions de nombreuses substances dans l'oxygène, etc. Dans la plupart de ces cas, l'échauffement ne fait qu'accélérer une réaction, combinaison ou décomposition, qui se serait produite d'elle-même en un temps suffisant, souvent très long, il est vrai, et pouvant s'élever même à des milliers d'années. Mais une fois que par l'échauffement la transformation s'est effectuée, elle ne peut plus

par le refroidissement revenir en arrière, parce qu'alors le système se trouve à un état plus stable qu'auparavant. *Ainsi s'explique l'existence de beaucoup de décompositions non réversibles qui sont essentiellement différentes des phénomènes de dissociation, ainsi que celle de beaucoup de réactions qui ne se font que dans un sens unique.*

Ces faits sont cause que jusqu'à ces derniers temps l'essence de l'équilibre chimique a complètement échappé aux chimistes, et que dans l'appréciation de la nature des phénomènes chimiques on s'est trop laissé guider par les apparences des décompositions non réversibles. De même que le physicien n'aurait pu étudier avec succès les « réactions physiques » des changements d'état d'agrégation en ne considérant que les vapeurs ou les liquides sous-refroidis, autant il serait absurde pour la recherche des lois des phénomènes chimiques de partir des décompositions non réversibles, et de vouloir, par exemple, étudier le processus de la dissociation sur les substances explosives.

**Application de la thermodynamique.** — Bien qu'en toute rigueur les principes de la thermodynamique ne puissent nous apprendre rien de parfaitement exact sur la vitesse d'un phénomène, parce que cette dernière, en dehors de la force impulsive, dépend encore de grandeurs qui sont de la *nature d'un frottement* et demeurent en dehors du domaine de la thermodynamique, il n'en est pas moins vrai que de la formule souvent discutée et qui a rendu tant d'excellents services

$$\frac{d \lg K}{dT} = - \frac{U}{RT^2},$$

on peut déduire au moins quelques conclusions théoriques sur la relation de la vitesse de réaction et de la température. Si nous nous rappelons l'importance du facteur K dans l'esprit de la théorie de GULDBERG et WAAGE (p. 10), selon laquelle cette grandeur est le rapport des coefficients de vitesse des deux réactions opposées dont la différence détermine la vitesse de la réaction totale,

$$K = \frac{k}{k'},$$

nous arrivons d'abord à ce résultat que, dans le cas où  $U = 0$ , c'est-à-dire où K est indépendant de la température, *k* et *k'* *représentent la même fonction de la température*. Ainsi, par exemple, la vitesse avec laquelle l'alcool et l'acide acétique réagissent pour former de l'éther et de l'eau augmente de la même façon que la

vitesse avec laquelle l'éther et l'eau réagissent pour former de l'acide et de l'alcool.

Nous pouvons décomposer l'équation

$$\frac{d \operatorname{Lg} \frac{k}{k'}}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

en les deux suivantes plus générales

$$\frac{d \operatorname{Lg} k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B,$$

$$\frac{d \operatorname{Lg} k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B,$$

où  $A' - A = \frac{U}{R}$  et où B peut être une fonction quelconque de la température. Mais VAN'T HOFF (1) trouve que dans beaucoup de cas

$$B = 0,$$

puisque souvent la vitesse de réaction satisfait à l'équation

$$\frac{d \operatorname{Lg} k}{dT} = \frac{A}{T^2},$$

ou à l'équation intégrée

$$\operatorname{Lg} k = - \frac{A}{T} + C,$$

où C représente une constante (pas une fonction de la température), pourvu qu'on détermine convenablement par l'expérience les valeurs de A et C. L'expression ressemble un peu aux formules d'interpolation dont on se sert pour représenter la courbe des tensions de vapeur, de même que l'énorme accroissement de la vitesse de réaction par la température rappelle l'accroissement de la tension de vapeur.

Si l'on suppose que U n'est pas constant, mais est variable avec la température, l'équation précédente peut être convenablement complétée en

$$\operatorname{Lg} k = - \frac{A}{T} + C + DT;$$

aux hautes températures l'influence du premier terme du second membre disparaît et celle du dernier terme augmente indéfiniment.

Comme l'équilibre chimique s'établit d'une façon apériodique, il en résulte qu'il s'agit d'un phénomène analogue au mouvement d'un point matériel soumis à un très grand frottement (T. I, p. 16) ou au déplacement des ions dans le dissolvant (T. I, p. 415), ou encore à la diffusion des substances dissoutes (T. I, p. 421). Dans tous ces cas la vitesse du phénomène est à chaque instant pro-

(1) *Etudes*, p. 114.

portionnelle à la force agissante et en raison inverse de la résistance de frottement ; nous arrivons donc à ce résultat que la transformation chimique aussi est soumise à une équation de la forme

$$\text{Vitesse de réaction} = \frac{\text{Force chimique}}{\text{Résistance chimique}},$$

qui est analogue à la loi d'OHM. La « force chimique » pourrait être calculée à chaque instant par la variation de l'énergie libre ; quant à la « résistance chimique » nous n'en savons que peu de chose, mais il n'est pas dit qu'on ne puisse la déterminer directement pour elle-même. Alors le problème du calcul des vitesses de réaction chimique en mesures absolues serait résolu d'une manière analogue à celle que nous avons employée (T. I, p. 423) pour calculer la vitesse de diffusion des électrolytes en mesure absolue.

D'après tous les enseignements que l'expérience nous a fournis jusqu'à ce jour, la résistance chimique augmente fortement quand la température s'abaisse, pour devenir infiniment grande au zéro absolu (d'accord avec les conceptions cinétiques). Toute réaction doit cesser en ce point, puisque le dénominateur de la fraction précédente devient infini.

La vitesse de réaction des systèmes homogènes devient nulle à la température de transformation (p. 221), parce qu'alors il y a équilibre, c'est-à-dire que la force chimique est nulle ; quand la température s'abaisse, la vitesse de réaction doit d'abord augmenter parce que le numérateur de la fraction, la force chimique augmente, puisqu'on s'éloigne de la température d'équilibre. Au contraire, pour un abaissement de température suffisant, elle doit diminuer, parce que le dénominateur de la fraction s'accroît énormément. Comme exemples de cette façon d'être, nous citerons les expériences sur la vitesse de cristallisation indiquées p. 463 et les expériences de E. COHEN sur la *vitesse de transformation*, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 85 (1899).

**Explosions et inflammations.** — La grandeur de l'influence de la température sur la vitesse de la transformation chimique nous impose comme règle d'avoir soin, pour l'étude quantitative de la marche d'une réaction, de maintenir le système à une température constante et déterminée, ce à quoi l'on arrive le plus simplement en plaçant le système dans un thermostat.

Mais souvent, à cause de l'effet thermique lié à la transformation chimique, il est impossible d'éviter un échauffement ou un refroidissement, surtout lorsque la réaction se fait avec une vitesse trop grande pour qu'il puisse y avoir égalisation de température avec le milieu ambiant ; la mesure dans un tel phénomène présente de très grandes difficultés.

Considérons d'abord le cas où la réaction se fait dans le sens qui entraîne un *dégagement* de chaleur ; par suite du progrès de la réaction, il se produit une élévation de température qui en accélère la vitesse. Cette vitesse augmentée a pour conséquence un dégagement de chaleur plus rapide, qui à son tour accélère encore la transformation ; on voit donc que dans des conditions convenables

on arrivera à des vitesses de réaction extraordinairement grandes. Ainsi s'expliquent les *réactions violentes*, et l'on trouve qu'elles sont toujours accompagnées d'un dégagement de chaleur.

Chez beaucoup de systèmes la vitesse de réaction est très faible ou même imperceptible à la température ordinaire ; dans ce cas le phénomène dont nous venons de parler, de l'accélération réciproque de la vitesse de réaction et du dégagement de chaleur, ne se produit pas, parce que la faible quantité de chaleur dégagée est transmise au milieu ambiant sans produire une élévation de température appréciable. C'est, par exemple, le cas pour le gaz tonnant ; une action réciproque entre l'oxygène et l'hydrogène et un dégagement de chaleur correspondant ont certainement lieu dans toutes conditions, mais à la température ordinaire avec une lenteur extrême, ce qui fait que l'élévation de la température au-dessus de celle du milieu ambiant est insensible. Il en est autrement pour une température de 530° à 600° ; alors la vitesse de réaction a déjà une valeur suffisante pour donner lieu à un vif dégagement de chaleur, qui accélère énormément la combinaison des deux gaz ; il en résulte l'inflammation ou l'explosion du système.

D'ailleurs il n'est nullement nécessaire d'amener tout le système à une température à laquelle la vitesse de réaction prend une valeur sensible, mais il suffit pour l'inflammation de provoquer un échauffement local d'une certaine grandeur, comme celui que produit une étincelle électrique. Considérons encore pour plus de simplicité un mélange homogène, tel qu'un mélange détonant gazeux ; en tout point où l'on provoque une élévation de température, l'action réciproque des gaz va s'accélérer et élever encore la température. Alors deux cas peuvent se présenter : ou bien la chaleur dégagée s'éloigne des environs du point par voie de rayonnement ou de conduction plus rapidement qu'elle ne s'y reproduit, et au bout de très peu de temps il y a un abaissement de la température qui ramène la vitesse de réaction à une valeur très faible, ou bien le dégagement de chaleur au point considéré est assez grand pour élever la température au voisinage de façon à y produire une réaction vive qui s'étend rapidement à tout le système, et il se produit une inflammation qui amène les gaz réagissants à une combinaison presque complète. La température à laquelle un point du système doit être porté pour provoquer la détonation se nomme la « *température d'inflammation* » ; comme on le voit par ce qui précède, sa valeur est déterminée par un certain nombre de facteurs, tels que la chaleur de réaction, la conductivité thermique et le pouvoir diffusif des gaz, la relation de la vitesse de réaction et de

la température, et de plus elle doit varier avec la température ambiante et la pression du système (1). La température d'inflammation est ainsi quelque chose de secondaire ; il est évident, d'après ce qui précède, qu'on ne doit pas la considérer comme la température à laquelle commence l'action réciproque des gaz ; ce serait aussi absurde que de dire que la température d'ébullition est celle où commence la vaporisation. Des considérations analogues aux précédentes peuvent être faites au sujet des phénomènes d'explosion dans les systèmes hétérogènes, comme l'inflammation de la poudre, etc.

Mais les choses se passent autrement dans le cas où la réaction est liée à une absorption de chaleur et, par suite, entraîne un refroidissement ; alors la température s'abaisse pendant la réaction et celle-ci se ralentit d'autant plus que sa marche est plus rapide. Ce phénomène de ralentissement causé par la transformation elle-même s'observe, entre autres, dans la vaporisation, qui entraîne l'absorption d'une grande quantité de chaleur, et le refroidissement qui en résulte abaisse rapidement la tension de vapeur. Ce fait que la poudre est un corps explosif, tandis que l'acide carbonique solide, par exemple, n'en est pas un, bien que tous deux soient capables d'une réaction analogue, c'est-à-dire de la transformation en produits gazeux, s'explique parce que la réaction une fois amorcée se propage très vite et s'accélère d'elle-même dans le premier cas, en raison de l'énorme dégagement de chaleur, tandis que dans le second cas elle s'arrête presque complètement par suite du refroidissement.

**Faculté de réaction des gaz.** — Nous allons développer sur quelques points les considérations du paragraphe précédent. Il est surprenant que beaucoup de gaz qui sont capables de former entre eux des combinaisons accompagnées d'un grand dégagement de chaleur, comme l'oxygène et l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le chlore, se montrent à la température ordinaire d'une telle inertie en ce qui concerne la tendance vers l'état d'équilibre, qui est celui de la combinaison presque totale, qu'on pourrait les croire chimiquement indifférents. Mais, comme nous l'avons déjà fait observer, il ne peut y avoir aucun doute que, même dès la température ordinaire, une action réciproque se produise, seule-

(1) En fait V. MEYER et FREYER ont trouvé qu'on ne peut obtenir de cette façon une détermination précise de la température d'explosion : Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 622 (1892) ; nous verrons plus loin une méthode exempte des causes d'erreur que contient celle que nous indiquons ici.

ment avec une vitesse de réaction très faible, de sorte qu'après des années la proportion transformée est moindre que celle qui est atteinte en une fraction de seconde quand on élève la température de quelques centaines de degrés ; nous n'avons ici qu'un nouvel exemple de la puissante influence de la température sur la vitesse de réaction.

Pour arriver à jeter un coup d'œil sur l'état d'équilibre à haute température, on peut utiliser ce fait que l'action réciproque des gaz peut être arrêtée presque complètement par le refroidissement ; c'est ce qu'a fait le premier SAINTE-CLAIRE DEVILLE avec son tube *chaud-froid*, à l'aide duquel il a montré la dissociation de l'anhydride carbonique, de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique ; il faisait passer le gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc et suivant l'axe duquel est un tube d'argent plus étroit parcouru par un rapide courant d'eau froide ; les produits de dissociation résultant de l'action de la température se diffusant de la paroi extérieure du tube de porcelaine vers l'intérieur étaient refroidis brusquement par le tube d'argent, ce qui les empêchait, au moins en partie, de se recombiner et de reformer le composé primitif.

C'est de la même façon qu'il faut comprendre l'action dissociante des fortes étincelles électriques ; une partie du gaz est portée à une très haute température et amenée à un degré de dissociation plus ou moins élevé ; mais la vitesse de refroidissement est trop grande pour que les produits de dissociation, déjà séparés en partie par diffusion, puissent se recombiner en totalité. On peut donc, comme l'a fait HOFMANN (1), démontrer d'une façon très simple la dissociation de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau en faisant passer ces gaz dans un tube de verre où l'on fait éclater les étincelles d'une forte bobine d'induction renforcées par l'intercalation de bouteilles de Leyde. La dissociation ne peut naturellement dépasser une certaine limite, parce qu'il se produirait une recombinaison explosive des gaz formés par la dissociation ; ainsi HOFMANN et BUFF (1860) ont observé qu'un certain volume d'acide carbonique enfermé dans un eudiomètre et soumis à un flux constant d'étincelles, dans des conditions convenablement choisies, peut être alternativement décomposé partiellement en oxyde de carbone et oxygène puis recombiné avec une faible explosion. La décomposition ne va ici que jusqu'au point où le

(1) Sitzungsber. der Berl. akad. 1889, p. 183 ; Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3303 (1890).

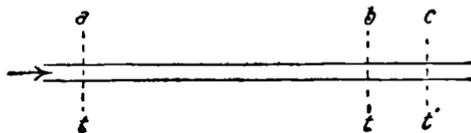
mélange gazeux est devenu explosif et que les produits de dissociation se recombinent avec explosion, après quoi le même jeu recommence.

**Détermination des équilibres chimiques dans les systèmes gazeux à haute température.** — Cette circonstance, que dans les systèmes gazeux l'équilibre aux basses températures s'établit le plus souvent avec une extrême lenteur, et qu'en outre, comme c'est le cas pour la vapeur d'eau, il est aux basses températures le plus souvent tellement reculé dans un sens que sa détermination exacte devient impossible, oblige l'expérimentateur à étudier la région des hautes températures.

Pour une première orientation les méthodes de détermination des poids moléculaires aux hautes températures exposées T. I, p. 287 et suiv. sont suffisantes ; pour des mesures plus précises, l'auteur, en collaboration avec ses élèves, a dans ces dernières années élaboré une série de méthodes qui vont être décrites :

1. *Méthode du courant de gaz.* — La méthode de DEVILLE mentionnée ci-dessus peut facilement être mise sous une forme qui la rend propre aux déterminations quantitatives, le mélange gazeux à étudier traverse un espace maintenu à une température élevée et constante, puis il est analysé ; mais il faut observer certaines précautions.

Considérons d'abord le dispositif le plus simple, que fait comprendre la figure 44. Le gaz s'écoule par un long tube ; entre les points *a* et *b* règne la température *t*, à laquelle on veut chercher l'équilibre ; de *b* en *c* la température s'abaisse aussi rapidement que possible ; supposons qu'au point *c* la température *t'* soit tellement basse



que la vitesse de réaction soit devenue pratiquement nulle. Il est évident que les deux conditions suivantes doivent être remplies pour que le mélange gazeux possède une composition correspondant à la température de l'équilibre : en premier lieu l'espace *ab* doit être assez long pour que le gaz ait le temps de s'y mettre en équilibre, et ensuite la période de refroidissement de *b* à *c* doit être assez brève pour que l'équilibre ne se déplace plus.

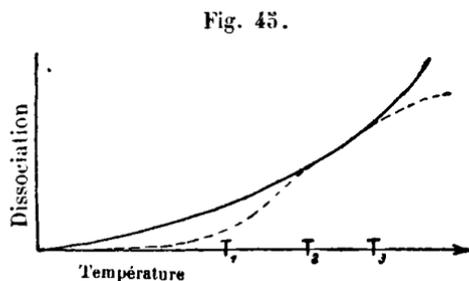
La première condition peut être assez bien réalisée en prenant *ab* assez grand ; pratiquement on y arrive le plus simplement en donnant à la portion *ab* du tube une forme élargie ; quelquefois

encore on met entre  $a$  et  $b$  une substance catalytique, comme l'a fait KNIETSCH (1) dans son travail sur la formation de l'anhydride sulfurique. Quant à la question de savoir si la vitesse de réaction à la température  $t$  n'est pas trop faible, il est facile d'y répondre dans tous les cas en faisant passer dans le tube des mélanges gazeux écartés de l'équilibre une fois dans un sens, une autre fois dans l'autre sens.

La seconde condition est réalisée le plus facilement en donnant à la portion  $bc$  un diamètre presque capillaire, pour obtenir les plus grandes vitesses gazeuses possible et rendre la chute de température aussi grande que possible. Il est vrai qu'en raison de la conductivité de la matière du tube il est impossible de dépasser une certaine limite, et l'on ne peut nullement conclure que, même si le mélange gazeux sortant a une composition indépendante de la vitesse d'écoulement, la cause d'erreur soit nécessairement évitée. Ceci résulte déjà simplement de ce fait, qu'à une vitesse d'écoulement infiniment grande ne correspond pas une chute de température infiniment rapide. Il va de soi qu'il faut éviter la présence de substances catalytiques dans la portion  $bc$  du tube.

Cette remarque paraît importante en principe, qu'à haute température et avec la grande vitesse de réaction correspondante, l'équilibre s'établit sûrement dans l'espace  $ab$ , mais que certainement il se déplace aussi dans l'espace  $bc$ . Les gaz sortants auront alors la même composition, quel que soit le sens dont ils pouvaient auparavant s'écarter de l'équilibre, et ils peuvent malgré cela fournir des valeurs assez différentes de celles de l'équilibre.

La figure 45 fera saisir plus clairement ces relations ; la courbe en trait plein étant la courbe d'équilibre (dans le cas de la vapeur



d'eau, par exemple, elle représente la quantité de gaz tonnant formé par la dissociation), tandis que la courbe en pointillé représente les nombres observés. En général, par suite des causes d'erreur que nous avons indiquées, on trouvera des résultats trop faibles ; mais si la longueur  $ab$  est assez grande vis-à-vis de  $bc$ , il y a toujours une région où l'on obtiendra des nombres exacts.

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 4069 (1901).

La tâche de l'expérimentateur est donc de trouver le domaine de température de  $T_2$  à  $T_3$ , qui peut évidemment s'étendre d'autant plus vers la gauche que  $ab$  a été choisi plus grand, et vers la droite que le refroidissement est plus rapide. Un contrôle très important, c'est que si l'on se trouve dans ce domaine la tangente à la courbe donnée par l'observation coïncide avec la tangente à la courbe d'équilibre, et comme celle-ci, dans la plupart des cas, peut être calculée d'après l'effet thermique du phénomène, nous avons là un critérium sûr pour savoir si les valeurs observées dans un certain intervalle concordent avec les véritables valeurs de l'équilibre.

Aux basses températures, lorsque la vitesse de réaction, encore mesurable, est trop faible pour qu'on puisse atteindre l'équilibre, où l'on se trouve par conséquent dans la région  $T_1$  (Fig. 43), on peut, partant des deux côtés de l'équilibre, mesurer les vitesses avec lesquelles le système s'en approche et, par le calcul ou par l'interpolation graphique de la concentration pour laquelle la vitesse devient nulle, calculer l'état d'équilibre (J. SAND) (1).

Pour les applications de ces principes, voir NERNST, Formation de l'oxyde azotique (Zeitschr. anorg. Chem., **49**, 213, 1906); NERNST et WARTENBERG. Dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique (Zeitschr. physik. Chem. **56**.513, 1906).

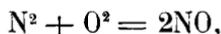
2. *Méthode de l'explosion.* — Les mêmes considérations s'appliquent exactement à un dispositif expérimental en apparence très différent. Comme dans la méthode du courant de gaz, le mélange est porté par l'explosion à une haute température, puis il est refroidi brusquement. Dans ce cas le mélange n'étant à une température élevée que pendant un temps très court, la méthode n'est applicable que dans les domaines des grandes vitesses de réaction, c'est-à-dire à des températures trop élevées pour que la méthode précédente soit applicable. Mais le plus souvent l'équilibre se déplace pendant la période du refroidissement; ainsi après l'explosion du gaz tonnant dans l'eudiomètre on observe que tout est transformé en eau, bien qu'à la température maxima de l'explosion la dissociation soit assez forte; pour la même raison les expériences effectuées par divers auteurs (2) pour déterminer la répartition de l'oxygène entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone, ou de l'hydrogène entre l'oxygène et le chlore, sont inutilisables

(1) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 463 (1904).

(2) Voir p. ex. BUNSEN, Lieb. Ann. **85**, 437 (1853); HORSTMANN, ibid. **190**, 228 (1878); BÖRSCH, ibid. **210**, 207 (1881); SCHLEGEL, ibid. **226**, 133 (1884); HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, Ann. chim. phys. [6], **20**, 416 (1890), etc.

pour le calcul des équilibres, parce qu'on ne sait pas à quelles températures correspondent les rapports de concentration que l'on trouve après la combustion dans l'eudiomètre.

Des quantités d'oxydes d'azote qui se forment par l'explosion du gaz tonnant mélangé d'air atmosphérique, on a pu cependant, par application des principes exposés précédemment, calculer l'équilibre de la réaction (voir p. 252)



aux températures absolues de 2600° à 2700°, et avec assez de certitude, semble-t-il ; ce sont d'ailleurs les plus hautes températures auxquelles la mesure des équilibres ait pu jusqu'ici mériter confiance.

3. *Déduction des équilibres chimiques d'après la pression maxima de l'explosion.* — La pression maxima de l'explosion peut être déterminée avec assez de précision (T. I, p. 52), et comme le dégagement de chaleur dépend de la position de l'équilibre et qu'il en est de même de la pression maxima, on pourra de la valeur de celle-ci tirer des indications sur l'état de l'équilibre ; en outre la pression maxima variera encore avec le déplacement de l'équilibre dans les cas où la variation de celui-ci entraîne un changement du nombre des molécules. Le développement de cette méthode, qui jusqu'ici n'a été employée que dans quelques cas (1), semble promettre des succès.

4. *Méthode du catalyseur chauffé.* — Aux températures pour lesquelles la vitesse de réaction est encore faible dans l'espace gazeux, mais où elle devient assez grande à la surface d'un catalyseur, il suffit évidemment de porter ce catalyseur à une haute température. Cette méthode proposée par l'auteur et élaborée par LANGMUIR (2), prend une forme très simple si l'on chauffe le catalyseur, par exemple un fil de platine, par un courant électrique. Au bout d'un temps assez court on obtient dans une atmosphère de vapeur d'eau la concentration du gaz tonnant qui correspond à la température du fil de platine incandescent, laquelle est déterminée facilement par la résistance électrique du fil.

5. *Méthode des parois semi-perméables.* — Une méthode très exacte est, comme l'a montré le premier LÖEWENSTEIN (3), celle qui repose sur l'emploi d'une membrane perméable seulement pour un seul des composants du mélange en équilibre. Jusqu'ici on ne

(1) NERNST, Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 130 (1905).

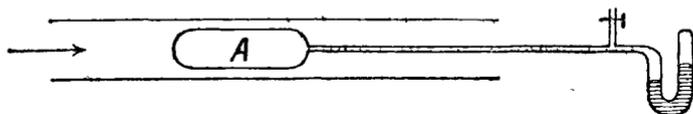
(2) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357 (1906).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **54**, 707 (1906).

possède de telles membranes que pour l'hydrogène et sous forme de vases de palladium, de platine ou d'iridium.

Le dispositif qui peut convenir pour la dissociation de la vapeur d'eau se comprend d'après la fig. 46 : A est un vase qui, suivant la température de l'expérience, est fait en palladium, platine ou iridium, et qui est chauffé à l'intérieur d'un four électrique ; il

Fig. 46.



communiqué par un tube capillaire avec un manomètre et une pompe à mercure ; après avoir fait le vide dans ce vase et l'avoir fermé par un robinet, on le place dans un tube chauffé où l'on fait passer un courant de vapeur d'eau, et bientôt il s'établit à l'intérieur une pression d'hydrogène qui correspond à la dissociation de la vapeur d'eau à la température du four.

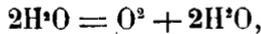
**Dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique.** — Les méthodes décrites dans le paragraphe précédent ont été employées pour déterminer la dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, grandeurs qui sous divers rapports sont d'une importance générale.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus ;  $x$  est le degré de dissociation de la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique ; les nombres inscrits dans l'avant-dernière colonne sont les numéros d'ordre des méthodes indiquées dans le paragraphe précédent. Les nombres inscrits dans la dernière colonne à côté des noms d'auteur indiquent la page de ce livre où la littérature correspondante est citée.

*Dissociation de la vapeur d'eau*

T	100 $x$ obs.	100 $x$ calc.	Méthode	Observateurs
1300	0,0027	0,0029	4	LANGMUIR (p. 274)
1397	0,0078	0,0084	1	NERNST et WARTENBERG (p. 273)
1480	0,0189	0,0185	1	" "
1500	0,0197	0,0221	4	LANGMUIR
1561	0,034	0,0368	1	NERNST et WARTENBERG
1705	0,102	0,108	5	LÖWENSTEIN (p. 274)
2155	1,18	1,18	5	V. WARTENBERG (p. 276)
2257	1,77	1,79	5	"
2300	2,6	2,08	3	NERNST (p. 274),

Pour la réaction



la loi de l'action des masses fournit

$$K c_1^2 = c_2 c_3^2,$$

les concentrations des espèces moléculaires  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{O}^2$  et  $\text{H}^2$  étant respectivement  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ . Excluons un excès des produits de la décomposition et désignons par  $P$  la pression totale et par  $x$  le coefficient de dissociation correspondant à la pression  $P$  et à la température  $T$ , il vient

$$c_1 = \frac{P \frac{2-2x}{2+x}}{RT}, \quad c_2 = \frac{P \frac{x}{2+x}}{RT}, \quad c_3 = \frac{P \frac{2x}{2+x}}{RT},$$

et par conséquent

$$K = \frac{P}{RT} \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Ecrivons pour les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau (1)

$$C_v = 5,61 + 0,000717 T + 3,12 \cdot 10^{-7} T^2,$$

et de  $\text{H}^2$  et  $\text{O}^2$

$$C_v = 4,68 + 0,00026 T,$$

nous aurons, d'après p. 176,

$$-U = 114400 + 2,74 T - 0,00063 T^2 - 6,24 \cdot 10^{-7} T^3,$$

en prenant pour  $-U$ , à  $T = 373$ , 115300 cal.

Pour  $T = 1000^\circ$ , prenons  $100 x = 3,02 \cdot 10^{-5}$ , nous obtenons facilement d'après l'équation intégrée de l'isochore de réaction, p. 254.

$$\log \frac{2P (100x)^3}{(2+x)(1-x)^2} = 11,46 - \frac{25030}{T} + 2,38 \log \frac{T}{1000} - 1,38 \cdot 10^{-4} (T - 1000) - 0,685 \cdot 10^{-7} (T^2 - 1000^2).$$

Les nombres calculés par cette équation concordent aussi bien qu'on peut le désirer avec les nombres observés, comme le montre le tableau précédent, c'est-à-dire que les degrés de dissociation déterminés par des méthodes très différentes sont en concordance thermodynamique excellente.

On a déterminé de la même façon la dissociation de l'anhydride carbonique, ce qui a donné

$$-U = 135400 + 3,83 T - 0,00588 T^2 + 1,47 \cdot 10^{-6} T^3,$$

(1) V. WARTENBERG, Verhandl. d. d. physik. Ges. **8**, 97 (1906).

et de plus

$$\log \frac{2P (100 x)^2}{(2+x) \left(1 - \frac{x}{100}\right)^2} = 15,48 - \frac{29600}{T} + 2,93 \log \frac{T}{1000} - 0,001286 (T - 1000) + 1,61 \cdot 10^{-7} (T^2 - 1000^2).$$

Dans les tableaux suivants on a calculé les degrés de dissociation (0/0) de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique pour une série de températures (absolues) et de pressions :

*Vapeur d'eau*

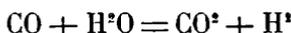
T	P = 10 atm.	P = 1 atm.	P = 0,1 atm.	P = 0,01 atm.
1000	1,39. 10 <sup>-5</sup>	3,00. 10 <sup>-3</sup>	6,46. 10 <sup>-5</sup>	1,39. 10 <sup>-4</sup>
1500	1,03. 10 <sup>-2</sup>	2,21. 10 <sup>-2</sup>	4,76. 10 <sup>-2</sup>	0,103
2000	0,273	0,588	1,26	2,70
2500	1,08	3,08	8,16	16,6

*Acide carbonique*

T	P = 10 atm.	P = 1 atm.	P = 0,1 atm.	P = 0,01 atm.
1000	7,31. 10 <sup>-6</sup>	1,58. 10 <sup>-5</sup>	3,40. 10 <sup>-5</sup>	7,31. 10 <sup>-5</sup>
1500	1,88. 10 <sup>-2</sup>	4,06. 10 <sup>-2</sup>	8,72. 10 <sup>-2</sup>	0,188
2000	0,818	1,77	3,73	7,88
2500	7,08	15,8	30,7	33

La considération suivante fournit un autre contrôle de ces nombres :

L'équilibre de la réaction



a été étudié d'abord par BOUDOUARD (1), puis avec plus de précision par HAHN (2) ; il s'est trouvé, par exemple, qu'à 1000° la constante de la loi de l'action des masses (3)

$$K = \frac{[\text{CO}] [\text{H}^2\text{O}]}{[\text{CO}^2] [\text{H}^2]} \quad (1)$$

est égale à 1,6. Désignons par K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> les constantes de dissociation

(1) Thèses, Paris, 1901.

(2) Zeitschr. physik. Chem. 44, 513 (1903).

(3) Ici comme plus loin, les formules chimiques mises entre crochets représentent les concentrations des espèces moléculaires correspondantes.

tion de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique à la même température, et par  $x$  et  $y$  leurs degrés de dissociation, il vient

$$K_1 = \frac{[\text{H}^2]^2 [\text{O}^2]}{[\text{H}^2\text{O}]^2} = \frac{x^3}{2v(1-x)^2}, \quad (2)$$

en appelant  $v$  le volume occupé par un mol de  $\text{H}^2\text{O}$ ; par conséquent

$$[\text{O}^2] = \frac{x}{2v}, \quad [\text{H}^2] = \frac{x}{v}, \quad [\text{H}^2\text{O}] = \frac{1-x}{v}.$$

De même pour l'acide carbonique,

$$K_2 = \frac{[\text{CO}^2] [\text{O}^2]}{[\text{CO}^2]^2} = \frac{y^3}{2v(1-y)^2}. \quad (3)$$

Dans l'équilibre exprimé par l'équation (1) il y a toujours une certaine quantité d'oxygène libre qui doit être en équilibre à la fois avec la vapeur d'eau suivant l'équation (2) et avec l'acide carbonique suivant l'équation (3). Divisons donc l'une par l'autre les équations (2) et (3) appliquées au système (1); la concentration de l'oxygène, qui est la même pour ce cas, s'élimine du calcul et nous avons

$$K^2 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{y^3(1-x)^2}{x^3(1-y)^2}.$$

A l'aide des valeurs de  $K$  données ci-dessus, on calcule par cette équation qu'à  $1000^\circ$  ( $T = 1273^\circ$ ) la dissociation de la vapeur d'eau est 0,73 de celle de l'acide carbonique, ce qui est d'accord avec les formules et les tableaux précédents.

Dans presque toutes les combustions utilisées dans la pratique, les produits définitifs sont la vapeur d'eau et l'acide carbonique; c'est pourquoi la connaissance de la dissociation de ces substances a une grande importance pratique. Comme l'a démontré LE CHATELIER (1), l'influence de la dissociation de l'acide carbonique est insignifiante chez les substances explosives et elle est toujours assez faible dans les fours de fusion et dans les flammes ordinaires; nous pouvons ajouter que cela est vrai également pour la combustion dans la chambre à explosion des moteurs à explosion, et que de plus les relations sont analogues pour la dissociation de la vapeur d'eau. D'ailleurs aux températures modérées et sous des pressions qui ne sont pas très faibles, on peut, selon la loi de l'action des masses, éliminer l'effet nuisible de la dissociation, pourvu qu'on introduise un excès, même très petit, d'oxygène.

(1) Zeitschr. physik. Chem., 2, 782 (1888).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

**Inflammation d'un mélange gazeux par compression adiabatique.** — Comprimons un mélange gazeux inflammable ; d'après les lois des gaz, sa température va s'élever (T. I, p. 56) ; la vitesse de réaction va s'accélérer, et lorsque la chaleur dégagée par la réaction va surpasser la chaleur perdue par rayonnement, l'inflammation aura lieu.

Dans l'hypothèse d'une compression très brusque, c'est-à-dire à peu près adiabatique, la température peut se calculer d'après la grandeur de la compression, et ainsi la mesure de la compression nécessaire pour produire l'inflammation nous fait connaître la *température d'inflammation* du mélange gazeux.

Comme dans ce dispositif expérimental les actions catalytiques des parois et autres sont éliminées, on peut penser qu'on obtiendra de cette façon des nombres exacts pour la température d'inflammation ; une recherche entreprise par G. FALK (1) d'après les conseils de l'auteur a pleinement confirmé cette attente. On a obtenu les valeurs suivantes pour les mélanges indiqués :

Mélanges	T	Pression d'inflammation en atmosphères
$4\text{H}^2 + \text{O}^2$	893	48,2
$2\text{H}^2 + \text{O}^2$	819	36,9
$\text{H}^2 + \text{O}^2$	796	31,8
$\text{H}^2 + 2\text{O}^2$	808	33,5
$\text{H}^2 + 4\text{O}^2$	849	39,8

Les pressions sont rapportées à la pression initiale de 1 atm. ; d'ailleurs l'influence de cette pression initiale est faible.

Ce fait que c'est le mélange  $\text{H}^2 + \text{O}^2$  (et non  $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ ) qui est le plus facilement inflammable s'explique manifestement par une formation primaire de peroxyde d'hydrogène. D'ailleurs EMICH (2) avait établi en 1897 que c'est ce mélange qui a besoin pour s'enflammer de la plus petite étincelle électrique.

**Propagation de la combustion dans un mélange gazeux inflammable.** — Des recherches récentes ont montré que la combustion amorcée par une étincelle électrique, par exemple, en un point d'un mélange gazeux inflammable peut se propager sous deux formes essentiellement différentes.

(1) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1517 (1906).

(2) Monatshefte f. Chemie **18**, 1897).

La nature de la combustion *lente* consiste en ce que la haute température de la couche enflammée la première se répand par conductivité et que les couches voisines sont elles-mêmes portées à la température d'inflammation ; la vitesse de la propagation est donc d'abord sous la dépendance de la grandeur de l'effet thermique, et aussi surtout de la vitesse avec laquelle une couche modérément chauffée commence à réagir et à prendre ainsi des températures de plus en plus élevées, c'est-à-dire que la vitesse de propagation dépend essentiellement de la variation de la vitesse de réaction avec la température (1).

Un second mode de propagation de la combustion, tout différent du premier, repose sur ce phénomène dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent, qu'un mélange gazeux explosif peut être enflammé par une forte pression, ou plus exactement par l'élévation de température qui en résulte. L'augmentation de la concentration des substances réagissantes causée par un accroissement de la pression élève la vitesse de réaction, conformément à la loi de l'action des masses, et favorise ainsi considérablement la rapidité avec laquelle la chaleur de combustion est dégagée. Nous voyons ainsi qu'une onde de très forte compression produite dans le mélange gazeux peut non seulement amorcer la combustion, mais encore la propager avec une vitesse extraordinairement grande.

Une telle onde de compression parcourt en effet le mélange gazeux porté par la combustion à une très haute température ; mais elle doit se propager beaucoup plus rapidement qu'une onde de compression ordinaire, parce que dans la couche comprimée (non encore comburée) il se produit par l'inflammation un très fort accroissement de pression qui, selon les principes de la théorie des ondes, doit augmenter la vitesse de propagation. D'après ces considérations, la vitesse absolue de l'onde explosive pourrait être déterminée par le calcul ; nous ne ferons pas ce calcul, mais il n'en est pas moins évident que la vitesse de l'onde explosive doit être notablement plus grande que la vitesse du son dans la masse gazeuse fortement échauffée par l'explosion ; c'est ce que confirment les mesures que nous donnons plus loin, d'après lesquelles la vitesse de l'onde explosive serait une fois et demie à deux fois la vitesse du son à la température de la combustion.

Nous pouvons maintenant nous faire l'idée suivante des phéno-

(1) Une combustion lente stationnaire existe dans le cône intérieur de la flamme du bec BUNSEN ; pour la théorie de ce phénomène voir HABER, *Techn. Gasreaktionen*, p. 262 et suiv.

mènes qui se passent après l'allumage dans un mélange gazeux combustible contenu dans un long tube. Nous avons d'abord l'état de combustion lente ; la chaleur est transportée par conduction aux couches avoisinantes et l'on a une vitesse de propagation qui peut n'être que de quelques mètres par seconde. Mais comme la combustion entraîne une forte augmentation de la pression, la couche voisine non encore brûlée se trouve être comprimée, et, comme nous l'avons déjà expliqué, la vitesse de réaction s'accroît et l'inflammation se fait plus rapidement ; les couches suivantes, à leur tour, sont encore plus fortement comprimées et nous voyons ainsi que, en admettant que le mélange gazeux soit capable de brûler assez rapidement, la vitesse de propagation de l'inflammation va augmenter continuellement. Mais dès que la compression des couches non encore brûlées atteint une grandeur telle que l'inflammation spontanée en résulte, l'onde de compression extrêmement forte qui se produit se propage en même temps que la combustion avec une vitesse excessivement grande, c'est-à-dire que nous avons le développement spontané de l'« onde explosive ».

BERTHELOT (1), qui a découvert le phénomène de l'onde explosive, a démontré que sa vitesse de propagation est indépendante de la pression, du diamètre du tube qui contient le mélange gazeux, ainsi que de la matière du tube, qu'elle est donc *pour chaque mélange une constante caractéristique* dont la détermination présente un grand intérêt.

Nous donnons dans le tableau suivant quelques-uns des résultats obtenus par BERTHELOT, puis plus tard par DIXON (2), pour la vitesse de l'onde explosive dans divers mélanges gazeux, vitesse qui est exprimée en mètres par seconde ; on voit que les nombres trouvés par les deux expérimentateurs sont assez concordants

	BERTHELOT	DIXON
$H^2 + O$	2810	2821
$H^2 + N^2O$	2284	2305
$CH^4 + 4O$	2287	2322
$C^2H^4 + 6O$	2210	2364
$C^2H^2 + 5O$	2482	2391
$C^2N^2 + 4O$	2195	2321
$H^2 + Cl^2$	—	1730
$2H^2 + Cl^2$	—	1849

(1) C. R. 93, 48 (1881).

(2) Pour la littérature voir Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2449 (1900).

La pression maxima de l'onde explosive a des valeurs très élevées : d'après les expériences communiquées p. 279, il faut une compression allant de 1 atm. jusqu'à 30 ou 40 atm. pour provoquer l'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'oxygène. Comme en outre le dégagement de chaleur qui accompagne l'explosion peut produire une élévation de température de 2000 à 3000 degrés, par exemple, on aura une température absolue environ quatre fois plus élevée que celle produite par la compression seule, et la pression pourra dépasser notablement 100 atmosphères. Ce n'est pas seulement la grandeur de cette pression, mais encore cette circonstance qu'elle se produit brusquement, qui est la cause des actions violentes qui distinguent l'onde explosive de la combustion lente.

Cette idée sur la propagation de la combustion se trouve déjà exprimée par MALLARD et LE CHATELIER, « Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs », Annales des Mines, Sept. à Déc. 1883 ; publié en tirage séparé, chez Dunod, Paris, 1883. Dans ce travail ne se trouvent pas seulement les méthodes expérimentales les plus ingénieuses et les plus habilement appliquées, mais les principes théoriques y sont encore développés de la façon la plus lucide, de sorte que pour l'objet qui nous occupe c'est un ouvrage absolument classique.

Dans l'esprit des considérations précédentes la théorie de la propagation de la combustion doit pouvoir être traitée complètement comme un problème essentiellement hydrodynamique ; pour ce qui concerne la vitesse de propagation de l'onde explosive nous devons des recherches intéressantes à E. JOUGUER (Journ. mathémat., 1905, p. 347 et 1905, p. 6) et à L. CRUSSARD (Bull. Société de l'industrie minière, 6, 1907) ; dans un certain nombre de cas la vitesse de propagation de l'onde explosive a pu être calculée en concordance excellente avec l'observation.

Les considérations moléculaires théoriques invoquées par BEATHLOT et par DIXON pour l'explication de ces phénomènes ne paraissent pas plus indispensables qu'en acoustique. Les phénomènes variés découverts par DIXON dans une remarquable étude expérimentale où, comme dans les expériences anciennes de MALLARD et LE CHATELIER, la marche de la combustion était fixée par la photographie, peuvent être interprétés simplement et clairement au point de vue purement hydrodynamique, ainsi que l'auteur l'a montré dans un petit opuscule « Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess » (Berlin 1905, chez Springer).

Rappelons encore que des gaz unitaires, comme l'acétylène, et même des éléments, comme l'ozone, sont capables de détoner ; ici encore la décomposition ou le passage à la forme plus stable se fait avec dégagement de chaleur.

**Explosifs liquides et solides.** — Tandis que les expériences effectuées jusqu'à ce jour ont établi avec certitude que la vitesse d'explosion dans les systèmes gazeux est en quelque sorte une grandeur caractéristique pour une espèce de gaz, comme la vitesse

du son, et d'ailleurs en relation étroite avec cette dernière ; il ne semble pas en être ainsi pour les explosifs sous d'autres états d'agrégation. C'est BERTHELOT (1) qui le premier a attaqué la question de savoir si les *explosifs solides et liquides* ont la même façon de se comporter. On comprend que les expériences de mesures sur les explosifs puissants que nous possédons ne soient pas absolument séduisantes, même pour un expérimentateur courageux, et ce n'est pas sans quelque étonnement qu'on prendra connaissance de l'étude expérimentale du savant français.

Ce qui est tout d'abord caractéristique d'une explosion, c'est le dégagement de chaleur et la variation de volume. Le tableau suivant indique ces grandeurs pour quelques explosifs ; les nombres inscrits sous le titre de « volume » représentent le volume à 0° des produits de la décomposition de 1 gr. de substance ; les dégagements de chaleur correspondants sont inscrits dans la dernière colonne.

Explosif	Volume	Chaleur dégagée
Nitrate de méthyle . . . . .	870 cmc.	1431 cal.
Nitroglycérine . . . . .	713 »	1459 »
Nitromannite . . . . .	692 »	1427 »
Fulmicoton . . . . .	859 »	1010 »

Lorsque ces substances explosent dans leur propre volume, elles développent une pression qui, selon une estimation approximative, s'élève à environ 10000 kg. par cmq.

La mesure de la vitesse avec laquelle l'explosion se propageait dans le nitrate de méthyle liquide, qui se trouvait dans de longs tubes de quelques millimètres de diamètre intérieur, se faisait par la méthode chronographique souvent employée par BERTHELOT. Elle s'élevait à 1616 m. par sec. dans des tuyaux de caoutchouc, de 1890 à 2482 m. dans des tubes de verre, à 1230 mètres dans des tubes de métal anglais, à 2100 m. dans des tubes d'acier. Dans tous les cas les tubes crevaient par l'explosion et souvent ils étaient déchirés en longues lanières ; les tubes de verre, naturellement étaient pulvérisés. Plus le tube est solide, plus vite, somme toute, se propage l'explosion ; on n'a pu décider si l'on obtiendrait des nombres constants dans le cas où les tubes ne créve-

(1) C. R. 119, 16 ; plus détaillé dans Ann. chim. phys. [6] 23, 485 (1891)

raient pas, puisqu'on n'a pas réussi à en obtenir d'assez résistants; BERTHELOT pense que la vitesse d'explosion dans ce cas serait approximativement égale à la vitesse du son dans le corps liquide, c'est-à-dire environ 5000 m. par seconde.

Dans des tubes de plomb la vitesse a été trouvée de 1300 m. pour la nitroglycérine, de 2500 m. pour la dynamite; la nature physique de l'explosif a donc une grande influence. On peut comparer à ces résultats la grande vitesse dans les explosifs solides, comme le nitromannite (7700 m.), l'acide picrique (6500 m.) ou le fulmicoton (5400 m. quand il est comprimé).

Pour les méthodes de détermination de l'action des explosifs et pour la littérature, voir l'article de WILL (1). Une étude théorique plus complète devrait s'étendre aux explosifs solides et liquides de la même manière qu'aux gaz, et là encore la pression qui serait nécessaire pour provoquer la transformation serait d'une importance déterminante pour la théorie de la formation de l'onde explosive.

**Pouvoir réagissant de l'oxygène (2).** — L'oxygène, qui à haute température est un des éléments doués du plus fort pouvoir réagissant, est au contraire d'une inertie surprenante à la température ordinaire, non pas parce qu'il serait dépourvu d'affinité, mais parce que son pouvoir de réaction est trop faible. Il n'y a qu'un nombre limité de corps qui s'oxydent spontanément, autrement dit sont « autoxydables », et sont capables à la température ordinaire de s'unir plus ou moins énergiquement à l'oxygène. On peut citer les métaux alcalins, surtout ceux dont le poids atomique est élevé, comme le rubidium et le césium, les combinaisons des acides sulfureux et hydro-sulfureux, les métaux finement divisés, certaines combinaisons d'oxydes métalliques capables de passer à un état d'oxydation plus élevé, mais surtout beaucoup de substances organiques, comme les combinaisons alkyliques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, les aldéhydes, de nombreuses huiles essentielles, comme l'essence de térébenthine, etc.

Dans leur oxydation spontanée, ces corps présentent ce phénomène remarquable de rendre possible par leur présence l'oxydation de certains autres corps sur lesquels l'oxygène gazeux est sans

(1) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 558 (1906).

(2) Voir BODLAENDER, Langsame Verbrennung, Stuttgart 1899, et surtout la monographie de ENGLER et WEISSBERG, Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig, 1904.

action dans les conditions ordinaires. On leur a, en conséquence, attribué la faculté de mettre l'oxygène dans un état d'activité chimique spécial, de l'« activer », comme on dit. Ce fait a trouvé des applications techniques, par exemple le blanchiment des tissus, des pâtes à papier, etc. au moyen de l'essence de térébenthine.

De tels phénomènes ont été particulièrement étudiés par SCHÖNBEIN, plus tard par ENGLER et WEISSBERG, BRODIE (1), CLAUSIUS (2), LÖW (3), HOPPE-SEYLER (4), BAUMANN (5), M. TRAUBE (6), et dans ces derniers temps par VAN'T HOFF (7), JORISSEN (8), et surtout ENGLER et WILD (9). La plupart des premiers chercheurs pensaient que l'activation reposait sur la transformation des molécules d'oxygène en ozone et en un hypothétique « antozone », ou bien sur la décomposition des molécules d'oxygène en atomes libres. M. TRAUBE (10) a démontré que dans de tels processus d'oxydation, particulièrement dans l'oxydation en présence de l'eau des métaux finement divisés, il se forme du peroxyde d'hydrogène, qui alors produit une oxydation ultérieure. VAN'T HOFF et JORISSEN ont étudié ces phénomènes quantitativement, et ils ont trouvé, comme l'avaient déjà fait en partie SCHÖNBEIN et TRAUBE (11), que la substance autoxydable active autant d'oxygène qu'elle en absorbe elle-même pour former son produit d'oxydation, et que par conséquent le corps autoxydable et le corps non autoxydable prennent des quantités d'oxygène égales. Ils ont cherché à expliquer ce phénomène par la division de la molécule d'oxygène en atomes portant des charges électriques contraires. D'après les importantes recherches d'ENGLER et WILD les effets qui se produisent dans l'autoxydation s'expliquent par cette raison, que le corps autoxydable s'unit, non aux atomes d'oxygène libres, mais aux molécules d'oxygène à demi dissociées —O—O—, pour former des composés peroxydés du type peroxyde d'hydrogène, ayant par conséquent la constitu-

(1) Phil. Transact. 1850, II<sup>e</sup> part. 759. Jahresber. f. Chem. 1850, 248.

(2) Pogg. Ann. **103**, 644 (1858); **121**, 256 (1864).

(3) Zeitschr. f. Chem. N. F. **6**, 610.

(4) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 24. Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1351 (1879).

(5) Zeitschr. physiol. Chem. **5**, 244.

(6) Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2434 (1882).

(7) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 411 (1895). Chem. Ztg. 1896, 807.

(8) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 34-59 (1897).

(9) Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 1669 (1897); Voir aussi ENGLER, ibid **33**, 1109 (1900), et aussi la monographie citée p.

(10) Journ. prakt. Chem. **93**, 23 (1864).

(11) Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 1471 (1893).

tion  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ | \\ \text{R}-\text{O} \end{array}$  ou  $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ . Ces peroxydes peuvent, comme le peroxyde

d'hydrogène lui-même, céder un atome d'oxygène à d'autres substances oxydables, tandis qu'eux-mêmes repassent à l'état d'oxydes simples  $\text{R}^2\text{O}$  ou  $\text{R}\text{O}$ , plus stables. L'oxygène activé ne serait donc pas de l'oxygène sous forme d'atomes libres, mais de l'oxygène lié chimiquement, bien que facilement séparable. La stabilité des divers composés peroxydés est très différente et elle dépend de la nature du radical R. Quelques peroxydes, comme ceux qui résultent de l'oxydation des métaux alcalins (peroxydes de sodium, de rubidium, etc.), comme le peroxyde d'hydrogène formé par oxydation de l'hydrogène (dans l'hydrure de palladium), comme les peroxydes d'acidyles formés par l'oxydation des aldéhydes (peroxydes d'acétyle, de propionyle, de benzoyle) sont faciles à isoler ; d'autres sont moins stables. Il est probable que dans l'autoxydation du phosphore il se forme aussi un peroxyde particulièrement facile à décomposer, qui perd spontanément un atome d'oxygène, lequel s'unissant à une molécule d'oxygène forme de l'ozone.

L'action de la lumière est très importante pour l'autoxydation, qu'elle accélère considérablement ; c'est ce qu'on remarque tout particulièrement dans l'oxydation de substances organiques telles que les aldéhydes, les essences de térébenthine, etc. De même le blanchiment des étoffes est basé sur la formation, fortement accélérée par la lumière, de peroxydes qui agissent comme oxydants. On serait porté à croire que les molécules fermées d'oxygène  $\text{O}=\text{O}$  sont transformées par la lumière en le complexe  $-\text{O}-\text{O}-$  capable de réagir ; mais cette supposition n'a pu jusqu'ici être démontrée.

La règle trouvée par VAN'T HOFF et JORISSEN sur les quantités d'oxygène absorbées par les corps autoxydables et non autoxydables, ne s'applique qu'au cas où l'oxyde inférieur formé aux dépens du peroxyde est stable et n'est pas lui-même oxydé davantage. Cependant si l'oxyde inférieur peut encore perdre son oxygène, le corps autoxydable primitif peut être reformé et des quantités quelconques d'autres substances peuvent être oxydées par suite d'une action en apparence catalytique. Il est très probable que c'est ainsi que se font les oxydations dans l'organisme animal. L'hémoglobine possède, en effet, deux degrés d'oxydation, l'oxyhémoglobine et la métoxyhémoglobine, et les recherches de SCHÜTZENBERGER et autres ont montré qu'une moitié de l'oxygène de

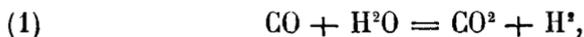
l'oxyhémoglobine est plus facilement séparable que l'autre ; la première serait de l'oxygène de peroxyde et la seconde, de l'oxygène d'oxyde.

L'autoxydation qui se produit dans les solutions aqueuses s'explique par cette image, due à HABER (1), d'un élément de pile qui fournit à l'anode un mol d'oxyde de la substance considérée, tandis qu'à la cathode chargée d'oxygène, mais distante de l'anode, il se forme un mol de peroxyde d'hydrogène.

**Action catalytique de l'humidité.** — Un phénomène très surprenant, c'est l'importance décisive que possèdent des traces même insignifiantes de vapeur d'eau pour l'inflammation de certains mélanges gazeux explosifs ; ainsi, comme l'a montré DIXON (2), un mélange parfaitement sec d'oxyde de carbone et d'oxygène ne peut pas, ou tout au moins ne peut que très difficilement détoner par l'étincelle électrique, tandis que l'addition d'une quantité infinitésimale de vapeur d'eau le rend facilement explosible.

Lorsqu'au mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène on ajoute, au lieu de vapeur d'eau, des gaz étrangers, dans tous les cas où ces gaz contiennent de l'hydrogène ( $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4$ ,  $\text{H}^2\text{CO}^2$ ,  $\text{NH}^3$ ,  $\text{C}^3\text{H}^2$ ,  $\text{HCl}$ ), l'explosion se produit par le passage de l'étincelle, mais non avec les autres gaz ( $\text{SO}^2$ ,  $\text{CS}^2$ ,  $\text{CO}^2$ ,  $\text{N}^2\text{O}$ ,  $\text{C}^2\text{N}^2$ ,  $\text{CCl}^4$ ).

D'après l'idée de DIXON et aussi de L. MEYER (3), l'action de la vapeur d'eau, indispensable pour l'inflammation du mélange tonnant d'oxyde de carbone, repose sur la réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone et la combustion du gaz tonnant d'hydrogène à une température beaucoup plus basse et avec une vitesse bien plus grande que dans le cas de l'oxyde de carbone ; la vapeur d'eau agirait comme transporteur d'oxygène, suivant les équations



qui conduisent indirectement à ce résultat :



seulement la réaction (3) a besoin d'une élévation de température beaucoup plus élevée que les réactions (1) et (2) pour acquérir une vitesse suffisante pour déterminer l'explosion. Mais il est bien

(1) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 81 (1900).

(2) Trans. Roy. Soc. **175**, 617 (1884) ; Journ. Chem. Soc. **49**, 94 et 384 (1886).

(3) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1090 (1884).

possible aussi que la véritable explication de l'action de l'eau se trouve dans ce fait, qu'aux températures élevées l'équilibre



s'établisse en un temps pratiquement infiniment petit, et que le peroxyde d'hydrogène agisse comme oxydant, selon l'équation



beaucoup plus rapidement que ne le fait l'oxygène à la même température (voir p. 279).

Cependant ces explications sont insuffisantes dans d'autres cas, dont BAKER (1) a fourni de nombreux exemples ; ainsi l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque ne forment pas de chlorure d'ammonium, et la vapeur de ce dernier ne se dissocie pas lorsque ces corps sont parfaitement secs. Le rôle particulier que l'eau paraît jouer comme agent catalytique rappelle la force dissociante exceptionnellement grande de l'eau liquide (2).

**Equilibre chimique et chute de température.** — L'équilibre chimique peut aussi être modifié par une chute de température, c'est-à-dire que même dans l'état stationnaire l'équilibre d'un système dont la température n'est pas uniforme peut être en chaque point différent de celui qui devrait correspondre à la température, à la pression et aux rapports quantitatifs des substances réagissantes. Comme dans un tel système les pressions partielles des composants particuliers varient d'un point à un autre, la diffusion devra tendre à uniformiser l'ensemble, ce qui exige nécessairement qu'il y ait un déplacement plus ou moins considérable de l'équilibre. Ce déplacement sera d'autant plus important que la diffusion sera plus rapide par rapport à la vitesse de réaction. Nous avons déjà vu un cas extrême, p. 274 ; l'équilibre qui s'établit au voisinage immédiat d'un fil de platine incandescent entre l'eau, l'hydrogène et l'oxygène, est en quelque sorte imposé par la diffusion à tout le système, parce que dans ce cas la vitesse de réaction dans tout le reste de la masse gazeuse est excessivement faible. Pour l'établissement des formules générales, voir le travail où cette théorie a été développée pour la première fois (3).

(1) Journ. Chem. Soc. 1894, p. 611 ; Chem. News 69, 270 (1894).

(2) Pour la littérature voir l'art. de DIXON indiqué p. 281.

(3) NERNST, Festschrift en l'honneur de LUDWIG BOLTZMANN, p. 904 (Leipzig 1904). — D'ailleurs il semble encore possible que dans un mélange gazeux incandescent (p. ex. dans une flamme) l'équilibre se trouve déplacé par rayonnement vers l'espace environnant plus froid, où les composants sont différemment répartis, tandis que la température des composants particuliers s'écarte plus ou moins de la valeur moyenne.

## CHAPITRE V

### THERMOCHEMIE V. CHALEUR ET ÉNERGIE CHIMIQUE

---

Le principe du travail maximum est une interprétation fautive des effets thermiques. — Nous avons étudié dans ce qui précède les lois les plus importantes qui se déduisent de l'application de la théorie de l'énergie aux transformations chimiques ; dans la loi de la *constance des sommes de chaleur* (expression du premier principe) et dans l'équation de l'*isochore de réaction* (expression la plus simple du second principe) nous devons voir des résultats d'investigation qui, d'une part, reposent sur une base théorique certaine, et qui, d'autre part, sont appuyés de tous côtés sur l'expérience, de sorte qu'ils forment une possession incontestée de la science.

L'application inexacte de ces principes, comme le montre l'histoire de la chimie théorique pendant les quatre dernières dizaines d'années, a fait naître une conception erronée. Cette erreur doit son origine à une opinion qu'on rencontre sous une forme variée et dans les domaines les plus divers, et qui consiste à admettre que *l'effet thermique* (dégagement de chaleur augmenté du travail extérieur) *qui accompagne un changement qui se produit dans la nature peut être considéré comme la mesure de la force qui fait passer le système à un nouvel état*. Suivant cette conception, on aurait encore à considérer comme la mesure de l'affinité réciproque des substances réagissantes l'effet thermique qui est lié à la réaction, et l'on devrait en conclure que *toute transformation chimique devrait donner naissance aux substances dont la formation dégage le plus de chaleur*.

Cette proposition a été exprimée en 1867 par l'expérimentateur génial BERTHELOT (THOMSEN avait dès 1854 émis une présomption analogue), qui en fit par la suite, non seulement le principe directeur de la thermochimie, mais encore de toute la mécanique

chimique (1) ; cette proposition fut longtemps acceptée comme absolue, malgré que de divers côtés il fut bientôt démontré, tant par la théorie que par l'expérience, qu'elle était intenable (HORSTMANN, RATHKE, HELMHOLTZ, BOLZMANN et autres).

**Mesure de l'affinité chimique.** — Avant de passer à la critique du principe de BERTHELOT, nous nous demanderons quelle grandeur on doit considérer comme donnant la mesure de l'affinité.

Que la vitesse de la réaction ne puisse être une telle mesure, c'est ce qu'il est inutile de démontrer, puisque cette vitesse dépend des résistances de frottement éventuelles qui retardent la marche de la réaction. Prétendre qu'à 400° l'iode a pour l'hydrogène une affinité plus grande que pour l'oxygène, parce qu'à cette température il agit plus rapidement sur le premier que sur le second de ces gaz, serait tout aussi inconsideré que de vouloir comparer la puissance de deux moteurs par leur nombre de tours. Si, par exemple, d'après les intéressantes expériences de RAOUL PICTET (2), le sodium n'agit plus à — 80° sur l'alcool aqueux, nous ne pouvons en conclure que l'affinité du sodium pour l'eau est beaucoup moindre qu'à la température ordinaire ; cette conclusion ne serait permise que si l'on avait prouvé qu'un courant d'hydrogène peut précipiter du sodium d'une solution de soude dans l'alcool aqueux, ce qui n'est certainement pas le cas. La signification évidente de ces expériences, c'est que la vitesse de réaction a été considérablement diminuée par le grand abaissement de température, ce qui fait que le sodium et l'eau présentent à — 80° la même indifférence (apparente) que l'hydrogène et l'oxygène aux températures ordinaires (3).

Puisque tout changement chimique, de même que tout phénomène naturel (T. I, p. 20), ne peut sans apport d'énergie s'effectuer que dans le sens où il est capable de produire du travail, et que dans la mesure de l'affinité chimique on doit admettre d'une façon absolue que tout phénomène ne peut avoir lieu que dans le sens de l'affinité, nous croyons pouvoir établir que *le travail extérieur maximum d'un processus chimique (« variation de l'énergie libre ») mesure l'affinité*. Le problème qui se pose nettement à la thermochimie est donc de mesurer avec la plus grande précision

(1) Essai de mécanique chimique. Paris, 1878.

(2) Chem. Zentralbl. 1893, I, p. 438.

(3) L'explication précédente des expériences de PICTET, que j'avais donnée dès que ces expériences étaient parvenues à ma connaissance (Jahrbuch der Chemie II, p. 41, 1893), a été parfaitement confirmée par un travail de DORN et VÖLLMER (Wied. Ann. 60, 468, 1897).

les variations de l'énergie libre qu'entraîne un processus chimique et, autant que possible, dans toute l'étendue où les variations de l'énergie totale ont été déterminées par la mesure de l'effet thermique. Une fois ce problème résolu, on pourra prévoir si une réaction est possible ou non dans des conditions données. Toute réaction ne peut se faire que dans le sens d'une diminution de l'énergie libre, c'est-à-dire dans le sens de l'affinité telle que nous l'avons définie.

Pour déterminer la variation de l'énergie libre qui est causée par une transformation chimique, il faut produire cette transformation d'une façon *isotherme et réversible*, ce qui fera connaître immédiatement le travail extérieur maximum qu'on peut en obtenir. Imaginons que dans les conditions indiquées la transformation puisse se faire par plusieurs voies, la variation de l'énergie libre devra être la même ; sans quoi nous pourrions effectuer la transformation par une première voie, revenir à l'état initial par une seconde et réaliser ainsi un cycle isotherme réversible, à l'aide duquel nous pourrions produire du travail extérieur aux dépens de la chaleur du milieu ambiant, ce qui est contraire au second principe. Nous arrivons donc à cette proposition : *La variation de l'énergie libre dans les phénomènes chimiques est indépendante de la voie par laquelle s'effectue la transformation et elle est complètement déterminée par l'état initial et l'état final du système ; cette proposition est l'analogue de la loi de la conservation des sommes de chaleur (p. 174).*

De là résulte immédiatement que nous pouvons calculer avec les variations de l'énergie libre exactement comme avec les variations de l'énergie totale. Par exemple, la variation de l'énergie libre dans un processus chimique doit être égale à la somme des énergies libres de formation des espèces moléculaires nouvelles, diminuée de la somme des énergies libres de formation des molécules transformées, en désignant par « *énergie libre de formation* » d'une combinaison le travail maximum qu'on peut obtenir par l'union des éléments qui y sont contenus ; cette grandeur joue donc dans la chimie des variations de l'énergie libre un rôle correspondant à celui des chaleurs de formation dans la thermochimie, et nous attachons une grande valeur à sa détermination.

**Comparaison de l'énergie totale et de l'énergie libre.** — La proposition de BERTHELOT, selon laquelle l'effet thermique, c'est-à-dire la variation de l'énergie totale  $U$ , a une influence prépondérante

sur la marche des phénomènes chimiques, exigerait donc, d'après ce qui précède, que l'on ait

$$A = U. \quad (1)$$

Mais il est facile de démontrer que cette proposition ne peut être absolument générale. Dans les réactions entre les gaz ou en solutions étendues, par exemple,  $U$  est indépendant de la concentration (p. 180), mais il n'en est pas de même de  $A$ , comme l'indique la formule établie p. 241.

$$A = RT \operatorname{Lg} \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} + RT \operatorname{Lg} K \quad (2)$$

Désormais nous excluons donc l'égalité de ces deux grandeurs. Comparant l'équation (1) avec notre équation fondamentale

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \quad (3)$$

d'après (1)  $\frac{dA}{dT}$  serait nul, et par suite on aurait aussi

$$\frac{dU}{dT} = 0;$$

nous arrivons ainsi à cette condition nécessaire (mais non suffisante) pour la validité de la proposition de BERTHELOT, que *l'effet thermique  $U$  devrait être indépendant de la température.*

Mais ceci n'est nullement confirmé par l'expérience ; bien plus, le dégagement de chaleur varie notablement avec la température dans tous les cas où des liquides et des gaz entrent en réaction, à cause de la différence assez considérable de la chaleur spécifique des substances réagissantes et de celle des substances formées, de sorte que nous pouvons conclure que l'effet thermique lié à une transformation chimique ne correspond pas du tout au travail extérieur maximum qu'on peut obtenir par la marche isotherme de la réaction. Il en est autrement, il est vrai, dans l'union de substances solides en un nouveau complexe qui se trouve aussi à l'état solide ; nous avons trouvé, en effet, qu'alors l'effet thermique est souvent assez indépendant de la température (p. 177) et l'on ne pourrait ici nier *a priori* que, bien que ce ne soit nullement nécessaire, l'énergie transformée en chaleur dans les conditions ordinaires ne puisse, par une utilisation appropriée du phénomène de la réaction, être obtenue en totalité sous forme d'énergie mécanique.

Si  $A$ , le travail maximum, est indépendant de la température, on a  $\frac{dA}{dT} = 0$  ; cette dernière condition est donc

identique au principe du travail maximum, mais elle ne se trouve pas remplie non plus.

L'égalité du travail maximum A et de l'effet thermique U peut d'ailleurs exister sans que le coefficient de température de A,  $\frac{dA}{dT}$ , devienne nul; il suffit que l'autre facteur du second membre de l'équation, T, s'annule. Au zéro absolu, le travail maximum et l'effet thermique sont donc identiques (1). A cette température le principe de BERTHELOT est absolument rigoureux, puisqu'il ne peut s'y produire que des réactions exothermiques et totales; plus nous nous en éloignons, plus grande devient la probabilité d'avoir des phénomènes endothermiques. Effectivement, on peut dire d'une façon générale *qu'aux basses températures s'effectuent principalement les combinaisons (associations) accompagnées d'un dégagement de chaleur, et qu'aux températures élevées on trouve surtout des décompositions (dissociations) qui se font avec absorption de chaleur* (2).

**Résultats de l'expérience.** — En fait la comparaison critique, faite avec circonspection, des données thermochimiques et de la marche de la réaction, nous apprend que le sens de la réaction chimique ne concorde pas nécessairement avec celui où elle est exothermique (3). Mettons dans un espace donné des quantités équivalentes de gaz acide chlorhydrique et de gaz ammoniac, une partie se combine et produit du sel ammoniac solide, et la formation de ce dernier se continue jusqu'à ce que s'établisse la tension de dissociation correspondant à la température du mélange; prenons, au contraire, ces deux substances sous forme de sel ammoniac solide, que nous introduirons, à la même température, dans un espace assez grand; alors la même substance qui se formait dans le premier cas se décompose en ses deux produits de dissociation. Dans le premier cas la réaction est exothermique, dans le second elle est endothermique. Et nous pouvons dire d'une façon tout à fait générale que, de tous les nombreux exemples de réactions réversibles, chacun en particulier suffit pour réfuter la généralité du principe de BERTHELOT; car si la marche d'une réaction est exothermique dans un sens, elle doit être endothermique dans

(1) En général, nous excluons le cas où à cette température U (et par suite A) deviendrait nul.

(2) VAN'T HOFF, *Etudes*, p. 474.

(3) Voir en particulier RATHKE, *Abh. der naturforschenden Gesellschaft zu Halle*, 15 (1881); *Beibl. z. Wied. Ann.*, 5, 183.

le sens inverse ; si la première était seule possible, il n'y aurait que des réactions totales et pas du tout d'état d'équilibre chimique. D'après ce que nous avons vu dans le Livre III, nous sommes obligés de souscrire à l'opinion d'OSTWALD (1), que l'établissement du principe de BERTHELOT est une sorte de retour à la théorie de l'affinité de BERGMANN (p. 10).

BERTHELOT a lui-même reconnu bientôt l'insuffisance de son principe dans la forme indiquée ci-dessus ; il y a ajouté une restriction : *ce n'est que dans les cas où n'intervient aucune énergie étrangère* qu'un système chimique tend vers l'état final pour lequel la diminution de l'énergie est le plus grande. Quant aux nombreux essais infructueux qui ont été tentés pour ramener tout phénomène qui se produit avec absorption de chaleur à l'intervention d'une énergie étrangère (non chimique) ; nous n'en parlerons pas ici.

Toutefois nous ne pouvons nous dispenser d'ajouter cette indication en faveur de la généralité du principe de BERTHELOT, que dans l'ensemble la *probabilité* des réactions qui dégagent de la chaleur est beaucoup plus grande que celle des réactions qui en absorbent, et qu'ainsi *très souvent le sens des forces chimiques concorde avec celui suivant lequel un phénomène chimique se fait avec dégagement de chaleur.*

Cette règle, que nous ne pouvons admettre comme une loi naturelle absolue, se vérifie cependant trop souvent pour que nous puissions la passer sous silence ; il ne serait donc pas plus absurde de l'admettre comme absolue que de n'en tenir aucun compte. On ne songe pas toujours dans l'étude de la nature qu'une règle qui est vérifiée dans beaucoup de cas, mais qui dans quelques-uns tombe en défaut, peut contenir un noyau de vérité qui attend d'être dépouillé de son enveloppe, et précisément dans le cas que nous considérons, il me semble, comme je l'ai affirmé dans les premières éditions de cet ouvrage, qu'il est possible qu'un jour le principe de BERTHELOT s'impose de nouveau sous une forme rajeunie et plus limpide.

Du reste il faut se mettre en garde contre une confusion à laquelle on peut être exposé dans de telles considérations : comme le dégagement de chaleur, par l'élévation de température qui en résulte, augmente toujours la vitesse de la réaction, et qu'inversement l'absorption de chaleur la diminue toujours, les réactions exothermiques, à moins qu'on ne maintienne artificiellement la

(1) *Allg. Chem.*, II, 614 (1887).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

température constante, contiennent en elles-mêmes un facteur qui les facilite, tandis que les réactions endothermiques contiennent un facteur qui tend à les arrêter.

Avant tout il ne faut pas oublier que la *vitesse de réaction* joue un rôle décisif pour déterminer laquelle va se former de toutes les combinaisons possibles dans un système. Aussi arrive-t-il souvent qu'au commencement il se forme des substances relativement instables qui au bout d'un certain temps, quelquefois extrêmement long, passent à des formes plus stables. C'est surtout la chimie organique qui est riche en de tels exemples (voir aussi p. 264).

On peut même dire que l'apparition de telles formes intermédiaires instables avant l'établissement de l'équilibre définitif est presque la règle ; ce phénomène a été très justement ramené par HORSTMANN (1) à ce que *la vitesse de formation d'une combinaison est, en règle générale, d'autant plus petite que le dégagement de chaleur est plus considérable*. — Cependant les relations qui règnent ici sont encore peu élucidées, et en tout cas il serait prématuré de parler d'une « loi graduelle » (Stufengesetz), ainsi qu'on l'a fait récemment.

**Méthodes de détermination de l'affinité.** — Nous avons déjà vu dans *la détermination de l'équilibre entre les substances réagissantes* une méthode d'un emploi très général pour déterminer l'affinité d'une réaction ; la variation de l'énergie libre rapportée à l'unité de concentration est (p. 239)

$$A = RT \text{ Lg } K ;$$

s'il s'agit d'une dissociation, K est la constante de dissociation, et une valeur négative de A représente l'énergie libre de formation de la combinaison. Si nous connaissons les constantes de dissociation de toutes les combinaisons réagissantes, nous connaissons l'affinité de toutes les réactions entre ces corps, proposition dont l'étude des réactions entre électrolytes, contenue dans le chap. IV du Livre précédent, fournit un exemple remarquable (2).

Une seconde méthode, à la fois très simple et très précise, nous est fournie, comme nous le verrons dans le chap. suivant, par *la détermination de la force électromotrice des assemblages galvaniques* (3).

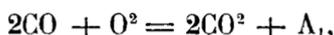
L'exemple suivant nous montrera mieux que beaucoup d'autres

(1) Theoret. Chem. Braunschweig, 1885.

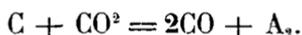
(2) Voir VAN'T HOFF, Zeitschr. physik. Chem. 3, 608 (1889).

(3) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 145 (1897).

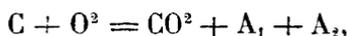
l'importance de ces déterminations de l'affinité. La combustion du carbone est, comme chacun sait, la réaction dont la capacité de travail est utilisée dans la plupart des nos moteurs. L'affinité de cette réaction, c'est-à-dire le travail extérieur maximum que peut fournir un atome-gramme de carbone (= 12 gr.) par sa combustion en gaz carbonique, n'était pas connue auparavant, et par conséquent on ne pouvait déterminer le maximum d'effet utile d'une machine idéale alimentée par du charbon. La voie suivante conduit à la solution de ce problème; nous connaissons l'équilibre entre le gaz carbonique, l'oxyde de carbone et l'oxygène (p. 277), c'est-à-dire l'affinité  $A_1$  de la réaction



et cela pour toutes les températures; d'autre part, РАТНКЕ (p. 293) indique que d'après ses observations l'acide carbonique n'est pas *totalemment* réduit en oxyde de carbone par le carbone incandescent. Un seul essai quantitatif sur l'équilibre entre l'oxyde de carbone, l'acide carbonique et le carbone solide à une température quelconque nous donnerait, comme dans le cas précédent, l'affinité  $A_2$  de la réaction



L'addition de ces deux équations énergétiques donne indirectement



c'est-à-dire l'affinité cherchée de la combustion du charbon qui, en raison de la faiblesse extrême de la dissociation de l'acide carbonique en oxygène et carbone, échappe à la détermination directe.

Les travaux récents de BODOUARD (C. R. 128. 842; Bull. Soc. chim. du 5 août 1899 et du 5 mars 1900), qui a trouvé qu'à 1000° et sous la pression ordinaire 99,3 0/0 de CO et 0,7 0/0 de CO<sup>2</sup> coexistent en présence du carbone solide (amorphe), permettent de déterminer l'affinité du carbone et de l'oxygène dans le sens qui vient d'être indiqué. D'après p. 277, à 1000° et sous la pression d'une atmosphère, le gaz carbonique est dissocié dans la proportion de 0,0127 0/0. La quantité  $x$  d'oxygène qui existe à côté de CO à la pression de 0.993 atmosphères et de CO<sup>2</sup> à 0,007 atmosphères se calcule d'après la loi de l'action des masses

$$K(1)^2 = (0,000027)^2 \cdot 0,0000135$$

$$K(0,007)^2 = (0,993)^2 \cdot x,$$

d'où  $x = 4,9 \cdot 10^{-10}$  atmosphères. Pour combiner le carbone solide et l'oxygène à la pression atmosphérique par voie isotherme et réversible, nous pouvons, suivant le cycle décrit p. 237. imaginer que dans l'équilibre déterminé par BODOUARD on introduise de l'oxygène et qu'on en extraie de l'acide carbonique. Ceci nous donnera l'affinité cherchée

$$A = A_1 + A_2 = RT \text{Lg} \frac{1}{x} - RT \text{Lg} \frac{1}{0,007},$$

$$\text{ou (p. 241)} \quad A = 4,571.1273 \log \frac{0,007}{x'} = 94000 \text{ cal.}$$

L'effet thermique de la réaction à la température ordinaire est (p. 175) 97650 cal., valeur peu différente de celle que nous venons de déduire. Mais puisque (p. 293) A et Q dans tous les cas s'approchent beaucoup l'un de l'autre aux basses températures, nous arrivons à cette conséquence, que *la chaleur de combustion du carbone à la température ordinaire peut être assez complètement transformée en travail extérieur*. Nous vérifierons plus loin ce résultat d'une manière toute différente.

**Nouveau théorème de thermodynamique.** — Ainsi que nous l'avons vu p. 292, l'énergie libre et l'énergie totale ne peuvent être égales dans les réactions où des gaz ou des solutions entrent en jeu ; d'autre part, dans les cas où la réaction se fait entre des substances pures qui sont toutes à l'état solide ou à l'état liquide, les différences entre A et U, d'après l'expérience, sont souvent très petites ; c'est pourquoi j'ai eu la présomption qu'il s'agit ici d'une loi limite, selon laquelle A et U non seulement deviendraient égaux au zéro absolu, mais encore *se toucheraient asymptotiquement*. D'après cela on devrait avoir

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dt} \text{ (pour } T = 0 \text{)} ; \quad (4)$$

mais il est à observer que cette équation n'est applicable qu'aux substances solides ou liquides ; les gaz ne peuvent exister au zéro absolu et la façon de se comporter des solutions exige encore une étude plus complète.

De ce théorème simple découlent une série de conséquences qui, à ce qu'il me semble, ont été parfaitement confirmées par l'expérience. Au point de vue de la théorie moléculaire des solides et des liquides, le nouveau théorème ne paraît pas non plus invraisemblable. En effet, pour ce qui concerne le zéro absolu, nous devons d'abord admettre, conformément au second principe (p. 292), que A et U sont égaux, c'est-à-dire que la diminution de l'énergie potentielle dans le processus considéré est égale à la chaleur dégagée. Si maintenant nous réalisons la réaction un peu au-dessus du zéro absolu, nous pouvons bien admettre que chez les solides et les liquides, puisque les atomes, en vertu de leur force vive très faible, n'exécutent que de très petites vibrations autour de leur position d'équilibre, la distance de leurs centres de gravité et par suite l'énergie potentielle n'éprouvent que des variations infiniment petites, c'est-à-dire que

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ (pour } T = 0 \text{)} ;$$

mais d'après l'équation (3) p. 292, ceci exige nécessairement que l'on ait aussi

$$\lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ (pour } T = 0),$$

et par conséquent on doit avoir

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ (pour } T = 0).$$

Il est très remarquable que de l'hypothèse précédente découlent des relations entre l'affinité chimique et la chaleur, telles qu'elles permettent de calculer les équilibres chimiques d'après les données thermiques, c'est-à-dire qu'ainsi se trouve résolu le problème que BEAUFELOT avait cherché à résoudre par son principe du travail maximum (1).

Les récentes considérations de A. EINSTEIN (Ann. der Phys. [4], 22, p. 484 et 800, 1907) et de M. THIESSEN (Verh. d. D. Physik. Ges., 20 déc. 1908), comme on peut le montrer facilement, sont d'accord en principe avec celles que j'ai développées. D'après cela la chaleur spécifique des corps solides devrait presque s'évanouir au zéro absolu, puis augmenter d'abord rapidement et ensuite plus lentement avec la température. Mais il en résulte en fait pour la variation d'énergie U liée à la transformation chimique

$$\lim \frac{dU}{dT} = 0, \text{ pour } T = 0.$$

EINSTEIN admet en outre qu'au zéro absolu les molécules d'un corps cristallisé sont maintenues par des forces élastiques dans des positions déterminées du réseau cristallin. A une température plus élevée les molécules exécutent autour de leur position d'équilibre des vibrations isochrones amorties, et l'impulsion qui produit ces vibrations est donnée par le rayonnement noir qui remplit le corps. Il est évident que les mêmes suppositions s'appliquent aux substances solides isotropes (liquides sous-refroidis), et si nous observons de plus que l'énergie du rayonnement et par suite l'amplitude de ces vibrations augmentent avec la température suivant une puissance certainement plus élevée que la première, il vient, d'accord avec mes déductions,

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0, \text{ pour } T = 0.$$

[Voir la conférence de NERNST à la Soc. fr. de Phys., du 1<sup>er</sup> avril 1910. Journ. de Phys. [4], 9, p. 721].

(1) Le théorème thermodynamique précédent se trouve développé dans NERNST, Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math. phys. Kl., 1906, Heft 4; voir en outre NERNST, Sitzungsber. Preuss. Akad. d. Wissensch., 20 déc. 1906. On trouvera un exposé complet et le calcul de nombreux exemples dans la monographie de NERNST, Silliman lectures, Applications of Thermodynamics to Chemistry (New-York, 1907, chez Ch. Scribners Sohn); voir aussi la littérature indiquée à la fin de ce chapitre.

**Relation entre l'affinité et le dégagement de chaleur dans les systèmes condensés.** — Admettons, comme l'expérience nous y autorise, que les chaleurs spécifiques des solides et des liquides puissent être développées suivant les puissances entières de la température ; le dégagement de chaleur devra aussi prendre la forme

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (5)$$

portons cette expression dans l'équation

$$\Lambda - U = T \frac{d\Lambda}{dT}, \quad (3)$$

et intégrons, nous obtenons, comme il est facile de le voir en portant cette valeur dans (3),

$$\Lambda = U_0 + aT - \alpha T \operatorname{Lg} T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots \quad (6)$$

où  $a$  désigne une constante d'intégration inconnue.

On a par différentiation

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dT} &= \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots \\ \frac{d\Lambda}{dT} &= a - \alpha \operatorname{Lg} T - 2\beta T - \frac{2}{3} \gamma T^2 - \dots \end{aligned}$$

Notre théorème

$$\lim \frac{d\Lambda}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ (pour } T = 0 \text{)}, \quad (4)$$

fournit immédiatement

$$\alpha = 0 \quad \text{et} \quad a = 0, \quad (7)$$

et il vient ainsi

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (8)$$

$$\Lambda = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots \quad (9)$$

c'est-à-dire que nous voyons que  $\Lambda$  (ce que ne montraient pas les théorèmes thermodynamiques connus jusqu'ici) peut être calculé au moyen de simples données thermiques.

La relation

$$\alpha = \lim \frac{dU}{dT} = 0$$

exprime d'ailleurs qu'au voisinage du zéro absolu les chaleurs moléculaires sont purement additives, égales à la somme des chaleurs atomiques, aussi bien pour les solides que pour les liquides (corps amorphes).

Les coefficients  $\beta$  et  $\gamma$ , qu'on peut calculer d'après les chaleurs

spécifiques, ne sont pas numériquement très grands, comme l'a montré le calcul de nombreux exemples, et par là s'explique que, lorsqu'il ne s'agit pas d'effets thermiques considérables,  $A$  et  $U$  diffèrent peu l'un de l'autre, fait qui dans ces derniers temps a été constaté par divers expérimentateurs, particulièrement dans la transformation des corps solides; ceci explique également les régularités invoquées par BERTHELOT en faveur de son principe.

Une construction graphique ferait mieux saisir ces relations. Pour exprimer  $U$  comme fonction de la température ne prenons que le premier terme; à l'aide des équations (5) et (6), c'est-à-dire en utilisant simplement les deux principes connus, la marche de la fonction serait représentée par la courbe de la figure 47; de telles courbes ont été discutées récemment par VAN'T HOFF (1) et par BROENSTED (2).

Fig. 47.

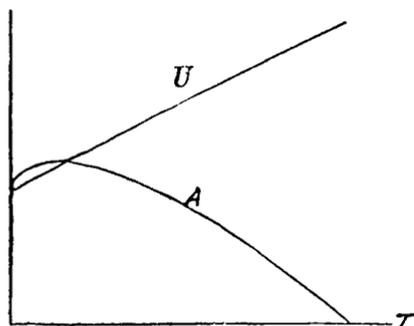
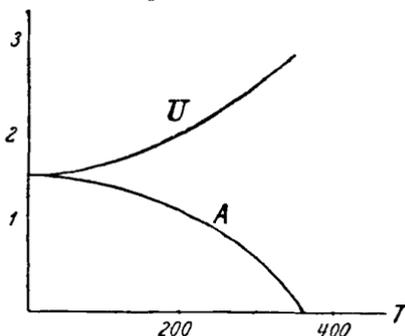


Fig. 48.



Les courbes doivent avoir une allure essentiellement différente si on ajoute la nouvelle hypothèse aux principes thermodynamiques connus (4). Ne prenant encore qu'un seul terme du développement, nous devons écrire :

$$U = U_0 + \beta T^2, \quad A = U_0 - \beta T^2,$$

et nous obtenons les courbes de la figure 48.

Le progrès réalisé par notre nouvelle hypothèse se manifeste en ce que la constante d'intégration  $\alpha$ , qui devrait être déterminée pour chaque réaction séparément, s'évanouit, et que, par conséquent, dans tous les systèmes condensés le calcul de  $A$  devient possible à l'aide des données thermiques seules. La relation

$$\alpha = 0,$$

(1) BOLTZMANN, Festschrift, 1904, p. 233.

(2) Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 643 (1906).

nous fournit en outre une certaine orientation pour la marche des chaleurs spécifiques.

**Point de transformation.** — Tandis que, pour les réactions qui se passent dans les systèmes condensés et manifestent une grande affinité, la nouvelle hypothèse ne fait essentiellement que nous expliquer des régularités déjà observées empiriquement (toutefois elle nous permet aussi de calculer quantitativement les petites différences de A et U d'après les chaleurs spécifiques), elle peut nous fournir de nouveaux éclaircissements pour les cas où A est très petit en comparaison de U et où, par conséquent, le principe de BERTHELOT tombe complètement en défaut.

Un tel cas se présente aux points de transformation (p. 221) ; le théorème qui, d'après les formules précédentes, permet de déterminer A à l'aide de données purement thermiques, doit donc aussi permettre, entre autres, de calculer la température pour laquelle

$$A = 0,$$

c'est-à-dire la température de transformation ; pour cela on se servira de la formule

$$A = U_0 - \beta T^2,$$

où nous nous bornons à deux termes pour le développement de U, admettant ainsi que la différence des chaleurs spécifique de la substance qui disparaît et de celle qui prend naissance varie proportionnellement à la température.

Comme exemple, considérons la *transformation du soufre monoclinique en soufre rhombique*. Nous devons à BROENSTED (1) une belle étude de cette transformation, où cet expérimentateur a déterminé U et A pour différentes températures.

Posons pour la transformation de 1 gr. de soufre

$$U = U_0 + \beta T^2,$$

c'est-à-dire admettons que, d'après le premier principe,

$$\frac{dU}{dT} = 2\beta T = c_2 - c_1,$$

( $c_2$  et  $c_1$  sont les chaleurs spécifiques des deux modifications) ou que la différence des chaleurs spécifiques des deux modifications croît proportionnellement à la température absolue (2), nous trouvons

$$U = 1,57 + 1,13.10^{-5} T^2$$

(1) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 371 (1906).

(2) Au zéro absolu  $c_2$  et  $c_1$  doivent être égaux d'après l'équation (7).

T	U obs.	U calc.	Observateurs
273	2,40	2,43	BROENSTED (l. c.) TAMMANN (p. 223)
368	3,19	3,13	

Le calcul précédent satisfait aux déterminations que nous possédons ; il concorde d'ailleurs avec les mesures de la chaleur spécifique. On doit avoir, en effet, d'après ce qui précède,

$$c_2 = c_1 + 2,30.10^{-5} T,$$

ce que confirme le tableau suivant :

T	$c_1$	$c_2$ calc.	$c_2$ obs.	Observateurs
290	0,1720	0,1787	0,1774	WIGAND (1)
399	0,1727	0,1796	0,1809	
329	0,1764	0,1840	0,1844	REGNAULT (1844)

A est ainsi déterminé en même temps :

$$A = 1,57 - 1,15.10^{-5} T^2.$$

La figure 48 donne la marche de U et de A d'après ces formules.

Calculons maintenant la température de transformation  $T_0$  (sous la pression de la vapeur de soufre saturée), à laquelle A (abstraction faite du très faible travail extérieur résultant de la différence de volume des deux modifications) devient nul, nous trouvons

$$T_0 = \sqrt{\frac{1,57}{1,15.10^{-5}}} = 369,5$$

(au lieu de  $273 + 95,4 = 368,4$ ).

De plus, BROENSTED, par des déterminations de la solubilité (voir aussi p. 244) a trouvé les valeurs de A (en cal. gr.) pour une série de températures :

T	A obs.	A calc.
273	0,72	0,71
288,5	0,64	0,61
291,6	0,63	0,59
298,3	0,57	0,55

(1) Ann. der Physik (4), 22, 79 (1907).

Les valeurs observées sont, d'après BROENSTED, incertaines à quelques centièmes près, et la concordance est aussi bonne. Nous pouvons ainsi constater que réellement le travail maximum de la réaction précédente peut se déduire des données thermiques seules (1).

Désignons par  $c_1^0$  et  $c_2^0$  les chaleurs spécifiques et par  $U^0$  la chaleur de transformation au point de transformation  $T_0$ , on déduit encore facilement

$$T_0 = \frac{U^0}{c_2^0 - c_1^0}.$$

L'équation correspondante convient naturellement aussi pour le point de fusion, mais toujours avec cette supposition que la différence des chaleurs spécifiques de la substance solide et du liquide sous-refroidi croît proportionnellement à la température absolue. Ceci paraît, en effet, approximativement vrai dans beaucoup de cas, puisque TAMMANN (2) a trouvé la relation précédente d'une façon purement empirique ; ainsi, par exemple, pour la naphthaline

$$U^0 = 34,7, c_1^0 = 0,332, c_2^0 = 0,442,$$

et par suite

$$T_0 = \frac{34,7}{0,11} = 315 \text{ (au lieu de 353).}$$

Pour l'eau, qui, par suite de son haut degré d'association, présente à l'état liquide de grandes anomalies au sujet de la chaleur spécifique, et pour laquelle le développement de  $U$  ne peut être arrêté au second terme, la relation précédente n'est plus valable, même approximativement, puisqu'elle donne

$$T_0 = \frac{80}{4,00 - 0,54} = 163 \text{ (au lieu de 273).}$$

Pour être à même d'effectuer le calcul, nous devons connaître ici la marche aux basses températures de la chaleur spécifique de l'eau en surfusion. La mesure directe est impossible, mais on pourrait sans doute en obtenir une idée par voie théorique.

Il faut avant tout faire observer que ce n'est que lorsque nous aurons une connaissance profonde de la marche des chaleurs spécifiques que le problème étudié dans ce chapitre pourra être résolu avec une assez grande exactitude ; cette circonstance que, suivant le nouveau théorème thermodynamique que nous avons

(1) Le calcul effectué par BROENSTED à l'aide de formules très compliquées et sur la base du second principe seul est d'autant moins sur que  $T_0$  est supposé connu.

(2) Kristallisieren und Schmelzen, p. 42 et suiv. (Leipzig, 1903).

expliqué, les chaleurs moléculaires des substances solides et liquides sont rigoureusement additives aux basses températures, fournit une base importante pour ces recherches.

Faisons encore la remarque suivante, qui est très générale : Il est évident qu'en toute rigueur, pour utiliser l'équation (8), on a besoin de connaître les chaleurs spécifiques jusqu'au zéro absolu, et l'on pourrait avoir l'impression que l'application du nouveau théorème de thermodynamique doit être très hypothétique. Mais en réalité les choses sont telles que déjà pour des températures faciles à atteindre les conditions

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dQ}{dT} = 0,$$

en d'autres termes, l'égalité de A et de Q, sont remplies. Le calcul de nombreux exemples a montré en effet que même à des températures absolues de 100°, auxquelles on peut actuellement opérer avec exactitude et sans difficulté, la différence entre A et Q comprend au plus quelques centaines de calories, mais le plus souvent beaucoup moins. Au point d'ébullition de l'hydrogène (20°), région de température qui, ainsi que l'ont particulièrement montré les travaux récents de DEWAR et de KAMERLINGH ONNES, est très accessible à une recherche exacte, la différence en question est presque toujours totalement négligeable.

**Equilibre chimique dans un système gazeux homogène.** — Il est maintenant facile de montrer que l'équilibre dans un système gazeux homogène peut aussi se calculer, lorsque, comme précédemment, nous connaissons les effets thermiques et en outre les constantes d'intégration des courbes de tension de vapeur des substances réagissantes.

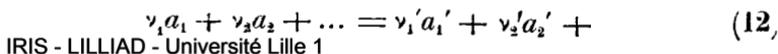
Si l'effet thermique est donné par l'expression

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (10),$$

le second principe fournit la relation (p. 254)

$$\text{Lg} K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \text{Lg} T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + I \quad (11)$$

Pour pouvoir appliquer notre théorème, considérons l'équilibre en question à des températures assez basses pour que toutes les espèces moléculaires réagissantes puissent y exister comme corps de fond ; nous pouvons alors envisager la même réaction entre des substances simplement solides et liquides (pures) et se faisant selon le schéma



Pour chacune de ces substances, le second principe de la thermodynamique fournit une formule de tension de vapeur que nous pouvons considérer comme une forme spéciale de l'équation (11); représentant par  $\xi$  la concentration de la vapeur saturée, il vient

$$K = \frac{1}{\xi},$$

et par suite

$$- \text{Lg} \xi = \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{\alpha_0}{R} \text{Lg} T - \frac{\beta_0}{R} T - \frac{\gamma_0}{2R} T^2 \dots - i, \quad (13)$$

où

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 + \gamma_0 T^3 + \dots \quad (14)$$

représente l'effet thermique du phénomène de condensation et  $i$  la constante d'intégration.

Pour calculer l'affinité de la réaction (12), conduisons celle-ci d'une façon isotherme et réversible, exactement comme il a été indiqué p. 237 et suiv., nous trouvons

$$\Lambda = RT (\text{Lg} K - \Sigma \nu \text{Lg} \xi), \quad (15)$$

expression où  $\Sigma \nu \text{Lg} \xi$  représente la somme

$$\nu_1 \text{Lg} \xi_1 + \nu_2 \text{Lg} \xi_2 + \dots - \nu'_1 \text{Lg} \xi'_1 - \dots$$

Or notre théorème de thermodynamique (p. 297) nous a appris que, pour une réaction qui se fait selon le schéma de l'équation (12), les coefficients des termes  $T$  et  $T \text{Lg} T$  dans l'équation (13) doivent s'évanouir; alors en combinant ces équations avec (11) et (13), nous voyons immédiatement que le terme du développement en série qui contient  $T$  comme facteur est (1)

$$RT (I - \Sigma \nu i);$$

par conséquent

$$I = \Sigma \nu i. \quad (16)$$

Cette équation exprime une conséquence remarquable du nouveau théorème thermodynamique. L'équation (11) ne contient, en effet, outre les grandeurs thermiques, que la constante d'intégration  $I$ ; mais celle-ci est ramenée à une somme de constantes d'intégration qui peuvent être déterminées une fois pour toutes pour chaque espèce de molécules et de la façon la plus directe, au moyen des courbes des tensions de vapeur des substances considérées prises à l'état liquide ou à l'état solide. D'ailleurs les calculs précédents nous apprennent que la constante d'intégration *est indé-*

(1) La condition pour que le facteur de  $T \text{Lg} T$  disparaisse aussi est remplie par l'additivité des chaleurs atomiques des solides aux très basses températures; ainsi elle ne fournit rien de nouveau.

*pendante de la nature du produit de condensation, c'est-à-dire, par exemple, qu'elle a la même valeur pour la glace que pour l'eau liquide ; les deux principes connus de la théorie de la chaleur ne nous disent rien à ce sujet.*

**Équilibre hétérogène.** — Nous admettrons maintenant qu'à un système gazeux homogène, pour lequel, d'après les développements du paragraphe précédent, s'applique la relation

$$\text{Lg } K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \text{Lg } T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 + \sum \nu_i, \quad (17)$$

s'ajoute une espèce moléculaire agissant comme corps de fond. Retranchons de l'équation précédente l'expression

$$- \nu \text{Lg } \xi = \left( \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{\alpha_0}{R} \text{Lg } T - \frac{\beta_0}{R} T - \frac{\gamma_0}{2R} T^2 - i \right) \nu,$$

qui se rapporte au corps de fond. Nous obtenons ainsi que la constante d'équilibre  $K$  passe à la valeur qui, d'après les règles établies précédemment (p. 49), correspond à l'équilibre hétérogène considéré ; du second membre disparaît la valeur de  $i$  qui correspond à cette espèce moléculaire, et les autres termes qui ne comprennent que des grandeurs thermiques passent d'une façon analogue aux valeurs qui se rapportent au système hétérogène.

Si plusieurs espèces de molécules prennent part à l'équilibre comme corps de fond, on répétera autant de fois l'opération précédente, et l'on arrivera ainsi à ce résultat simple, que l'équation (17) s'applique aussi aux systèmes hétérogènes dans lesquels autant de corps solides qu'on veut coexistent en présence d'une phase gazeuse ; les grandeurs thermiques se rapportent alors à l'effet thermique de la réaction qui amène l'équilibre ; pour la formation de la grandeur  $K$ , il n'y a à considérer que les espèces moléculaires *qui n'existent pas en même temps comme corps de fond*, et de même ce n'est que pour ces espèces qu'il faut additionner les valeurs de  $i$  pour obtenir la constante d'intégration  $I$ .

**Calcul numérique des équilibres chimiques au moyen des effets thermiques.** — Si l'on veut soumettre les formules précédentes à une vérification exacte, il faut connaître jusqu'aux très basses températures la marche des chaleurs spécifiques des substances gazeuses ou condensées, ce qui jusqu'ici n'est pas le cas. Mais il est bien établi que la chaleur spécifique des substances condensées diminue fortement avec la température (T. I, p. 197 et T. II, p. 298), et j'ai ~~PRÉSENTÉ~~ ~~INDICÉ~~ ~~UN~~ ~~PRO~~ ~~CESSUS~~ ~~QUI~~ ~~PERMET~~ ~~DE~~ ~~CONNAÎTRE~~ ~~QUE~~ ~~POUR~~ ~~DE~~ ~~TRÈS~~ ~~BASSES~~ ~~TEMPÉRA-~~

tures la chaleur atomique des éléments descend au moins au-dessous de 1,5 ; heureusement il importe peu quelle valeur nous adoptons parmi celles qui sont, par exemple, comprises entre 0 et 2. Comme la chaleur moléculaire des gaz monoatomiques (à volume constant) doit être constante et égale à 3 (T. I, p. 231), la chaleur atomique des substances monoatomiques à l'état gazeux devrait, aux basses températures, être 1,5 fois plus grande qu'à l'état condensé, et j'ai admis d'une manière générale que la chaleur moléculaire des gaz à volume constant est 1,5 fois, et celle des gaz à pression constante est 3,5 fois plus grande que la chaleur moléculaire du produit de condensation.

Avec ces hypothèses on est arrivé à la formule de la tension de vapeur déjà donnée T. I, p. 267, formule qui par l'introduction des logarithmes vulgaires prend la forme :

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,571} T + C, \quad (18)$$

où

$$C = \frac{i + \text{Lg R}}{2,3023}.$$

Calculons maintenant en prenant les pressions partielles au lieu des concentrations, ce qui est préférable pour les systèmes gazeux, et posons en conséquence

$$K' = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1^{\nu_1'} \dots} = \frac{1}{K} \cdot (RT)^{\nu_1 + \nu_2 + \dots - \nu_1' - \dots},$$

il vient, comme il est facile de le déduire,

$$\log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \sum \nu 1,75 \log T + \frac{\beta}{4,571} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \sum \nu C_i \quad (1) \quad (19)$$

Le dégagement de chaleur Q à pression constante est donné par l'équation

$$Q = Q_0 + \sum \nu 3,5 T + \beta T + \gamma T.$$

La détermination des valeurs C, que nous désignerons sous le nom de « constantes chimiques », parce qu'avec les grandeurs thermiques elles caractérisent l'allure chimique des espèces moléculaires, a d'abord rencontré de grandes difficultés ; pour peu de substances seulement nous possédons des mesures de tensions de vapeur suffisamment exactes, s'étendant sur un domaine de température suffisamment vaste, pour pouvoir évaluer avec certitude les trois constantes  $\lambda_0$ ,  $\epsilon$  et C, qui entrent dans l'équation (18). Mais

quand on y a eu réussi dans un certain nombre de cas, on a trouvé un parallélisme nettement marqué entre les valeurs  $a$  de l'équation (1) (T. I, p. 265), d'une part, et ce qu'on nomme les constantes de TROUTON (T. I, p. 312), d'autre part. Si dans l'équation (19) on évalue la pression en atmosphères, on a les formules

$$C = 1,1 a = 0,14 \frac{\lambda}{T} \text{ (approximativement).}$$

De cette façon on a pu dresser le tableau suivant :

*Constantes chimiques*

H <sup>2</sup>	1,6	HCl	3,0	CS <sup>2</sup>	3,1
CH <sup>4</sup>	2,5	HI	3,4	NH <sup>3</sup>	3,3
N <sup>2</sup>	2,6	NO	3,5	H <sup>2</sup> O	3,6
O <sup>2</sup>	2,8	N <sup>2</sup> O	3,3	CCl <sup>4</sup>	3,1
CO	3,5	H <sup>2</sup> S	3,0	CHCl <sup>3</sup>	3,2
Cl <sup>2</sup>	3,4	SO <sup>2</sup>	3,3	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	3,0
I <sup>2</sup>	3,9	CO <sup>2</sup>	3,2		

Nous voyons que le plus grand nombre des substances ont une valeur de  $C$  voisine de 3,1 ; les corps possédant un point d'ébullition très bas, particulièrement l'hydrogène, présentent des valeurs plus petites, tandis que les molécules associées ont des valeurs plus grandes, c'est-à-dire que  $C$  se comporte tout à fait comme le quotient  $\frac{\lambda}{T_0}$  (T. I, p. 312) ; toutefois il n'y a pas de parallélisme rigoureux entre les deux grandeurs.

*Exemples.* — Pour mieux montrer l'application pratique de l'équation (19), nous allons calculer la dissociation de la vapeur d'eau.

Ici nous avons à écrire

$$Q = 113\,880 + 3,5 T + 0,0035 T^2 - \frac{4}{3} \frac{T^3}{10^6} - 0,4 \frac{T^4}{10^9},$$

ce qui donne, pour  $T = 290$ ,

$$Q = 115\,160 = 2 (68\,200 - 18 \times 590)$$

(68 200, chaleur de formation d'une molécule d'eau liquide ; 590, chaleur de vaporisation d'un gramme d'eau). Par différentiation, nous trouvons pour la différence des chaleurs moléculaires l'expression

$$2H^2 + O^2 - 2H^2O = 3,5 + 0,007 T - \frac{4T^2}{10^6} - 1,6 \frac{T^3}{10^9},$$

qui concorde assez bien jusqu'à des températures passablement élevées avec les mesures récentes de HOLBORN (Ann. der Phys., 23, p. 809, 1907).

Il résulte en outre :

$$\log K' = - \frac{113\,880}{4,571 T} + 1,75 \log T + \frac{0,0035}{4,6} T - \frac{0,67}{4,6} \frac{T^2}{10^6} - \frac{0,43}{4,6} \frac{T^3}{10^9} - 1,2.$$

D'après p. 275 le degré de dissociation de l'eau à  $T = 1300^{\circ}$  et sous la pression atmosphérique est  $0,29 \cdot 10^{-4}$ , et l'on a par suite

$$\log K' = \log \frac{x^3}{2} = -13,90;$$

la valeur de  $T$  correspondant à cette valeur de  $K'$  est

$$T = \frac{113\,880}{4,571 \left( 13,90 + 1,75 \log T + \frac{0,0035}{4,6} T - \frac{0,67}{4,6} \frac{T^2}{10^6} - \frac{0,43}{4,6} \frac{T^3}{10^9} - 1,2 \right)}$$

Les termes entre parenthèses qui contiennent  $T$  n'étant que des termes correctifs, on peut facilement déterminer  $T$  par approximations successives, et l'on trouve ainsi

$$T = 1320 \text{ (calc.)}, \text{ au lieu de } 1300 \text{ (obs.)}.$$

De telles différences, souvent plus grandes, sont manifestement dues à l'incertitude des données thermiques, particulièrement des chaleurs spécifiques; comme le degré de dissociation varie fortement avec la température, on comprend que les écarts du calcul et de l'expérience puissent atteindre des valeurs assez grandes; mais ce serait manquer de sens critique que de vouloir saper les bases de la théorie au nom de ces écarts qui s'expliquent tout naturellement; cela ne serait admissible que si les écarts se montraient certainement plus grands que ne le comporte l'exactitude des données thermiques.

**Etablissement d'une formule d'approximation.** — Ce n'est que dans des cas isolés que l'on peut calculer les coefficients  $\beta$  et  $\gamma$  des équations (19) et (20), mais on peut provisoirement utiliser la formule approximative

$$\log K' = - \frac{Q'}{4,571 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \log T + \Sigma \nu C; \quad (21)$$

$Q'$  désigne la chaleur dégagée à pression constante pour la température ordinaire, telle qu'on la trouve dans les tables thermochimiques.

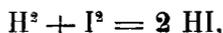
Il va de soi que s'il s'agit de vérifier le théorème thermodynamique que nous venons de développer, il faut revenir aux équations (8), (9) et (16); mais pour s'orienter rapidement sur la position *approximative* d'un équilibre à l'aide des tables thermochimiques, l'équation simplifiée précédente convient très bien, comme l'a montré le calcul de cas très nombreux.

**Examen de quelques exemples.** — Considérons d'abord le cas où  $\Sigma \nu = 0$ , c'est-à-dire le cas où dans la réaction, il se détruit autant de molécules gazeuses qu'il s'en forme; alors il vient simplement

$$\Sigma \nu \cdot 1,75 \log T = 0;$$

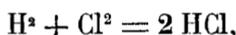
il faut remarquer en outre que l'expression  $\Sigma \nu C$ , en raison de la

presque égalité des valeurs de  $C$ , n'a qu'une faible importance. Si de plus l'effet thermique est très petit, comme dans la réaction



ou même nul, comme dans la transformation d'un isomère optique en son antipode,  $K'$  sera très voisin de 1 ou égal à 1. Cela ne signifie rien autre chose que, lors de l'équilibre, les composants coexistent avec des pressions partielles approximativement ou rigoureusement égales. C'est ce que l'expérience vérifie parfaitement. Outre les exemples déjà indiqués, rappelons celui de la formation des éthers, le cas classique de l'équilibre chimique ; comme la formation des vapeurs de l'acétate d'éthyle et de l'eau aux dépens des vapeurs d'acide acétique et d'alcool ne s'accompagne que d'un faible effet thermique, il doit, comme pour l'acide iodhydrique, s'établir un équilibre auquel tous les composants participent avec des concentrations sensibles, et comme les tensions de vapeur des quatre substances en présence ne sont pas très différentes, nous devons retrouver cet équilibre dans le mélange liquide.

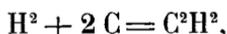
Mais si, comme dans la réaction



il y a un grand dégagement de chaleur, le second membre de l'équation (21) est fortement négatif pour les basses températures, c'est-à-dire que pratiquement l'équilibre est complètement déplacé dans le sens de gauche à droite ; ce n'est que pour de très hautes températures que le second membre commence à se rapprocher de zéro, ou au moins à devenir très petit, et que nous arrivons dans le domaine d'une dissociation sensible. Dans la réaction



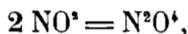
qui se fait aussi dans le sens de gauche à droite avec un grand dégagement de chaleur, ce n'est de même qu'à de hautes températures que nous trouvons un domaine de stabilité appréciable de l'oxyde azotique. Les choses se passent encore ainsi dans la formation de l'acétylène aux dépens de l'hydrogène et du carbone selon l'équation



qui a lieu comme celle de l'oxyde azotique avec une forte absorption de chaleur ; par conséquent l'acétylène ne peut se former aux dépens de ses éléments qu'à de très hautes températures, et encore en quantités minimales (1).

(1) Une application quantitative de la théorie à ce cas et à d'autres analogues  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Considérons maintenant le cas où la réaction entraîne une variation du nombre des mols gazeux ; les phénomènes de dissociation nous en fournissent l'exemple classique. Dans ce cas la somme des deux derniers termes est une grandeur positive qui devient assez appréciable aux hautes températures, et ainsi s'explique que, par exemple, dans la réaction



qui, d'après p. 248, se fait avec le dégagement de chaleur assez considérable de 12 500 cal., un équilibre de dissociation marqué apparaisse déjà aux environs de  $T = 300^\circ$ , et qu'à des températures qui ne sont que peu élevées  $\text{N}^2\text{O}^4$  se décompose presque totalement.

Dans la dissociation de beaucoup de corps solides, par exemple, du carbonate de calcium, nous avons dans le second membre de l'équation plus de molécules gazeuses que dans le premier, et c'est encore le cas dans certaines réactions, comme la dissociation du sulfhydrate d'ammonium (p. 243)



Pour les mêmes raisons nous trouvons ici des tensions de dissociation déjà sensibles à des températures relativement basses, même lorsque la chaleur de formation à partir des composants est assez considérable, comme dans le cas du sulfhydrate d'ammonium (22 800 cal.), ou même très grande, comme pour le carbonate de calcium (42 520 cal.).

Pour la dissociation du carbonate de calcium et des phénomènes analogues, l'équation précédente devient, en faisant pour  $\text{CO}_2$ ,  $C = 3,2$  :

$$\log p = -\frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,2.$$

ou bien, si nous voulons calculer la température  $T_1$  à laquelle la tension de dissociation devient égale à la pression d'une atmosphère,

$$\frac{Q'}{4,571 T_1} = 1,75 \log T_1 + 3,2.$$

Pour les valeurs de  $T$  comprises entre 250 et 350, on a approximativement, puisque  $\log T$  ne varie que très lentement avec la température,

$$4,571 (1,75 \log T_1 + 3,2) = \text{environ } 34,$$

a été faite par VON WARTENBERG, Zeitschr. anorg. Chem. **50**, 1907, et Zeitschr. physik. Chem. **61**, 366 et **63**, 269 (1908).

et par conséquent,

$$T_1 = \frac{Q'}{34}$$

Cette règle a été trouvée empiriquement par LE CHATELIER et par MATIGNON (1); grâce au nouveau théorème de thermodynamique, le nombre obtenu empiriquement (32 environ) prend non seulement une signification simple, mais encore se trouve déterminé le domaine de validité de cette règle, qui ne doit pas s'appliquer aux très basses températures, pour lesquelles les exemples nous manquent, non plus qu'aux températures très élevées. Le tableau suivant contient pour un certain nombre de carbonates les chaleurs de dissociation  $Q'$ , les températures pour lesquelles la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique ( $T_1$  obs.), ( $T_1$  calc. I) calculé par la loi de LE CHATELIER-MATIGNON, et ( $T_1$  calc. II) calculé au moyen du nouveau théorème; ces dernières valeurs seules concordent suffisamment avec l'observation (1).

Substance	$Q'$	$T_1$ (calc. I)	$T_1$ (calc. II)	$T_1$ (obs.)
AgCO <sub>3</sub>	20060	627	548	498
PbCO <sub>3</sub>	22580	706	610	575
MnCO <sub>3</sub>	23500	741	632	env. 600
CaCO <sub>3</sub>	42520	1329	1091	1098
SrCO <sub>3</sub>	55770	1743	1403	1428

Enfin rappelons encore que l'affinité chimique d'un phénomène peut être calculée d'après l'équation (2) p. 292 au moyen des grandeurs thermiques et des constantes chimiques.

Par exemple, pour le travail maximum qui peut être obtenu

(1) MATIGNON, C. R. **128**, p. 403, 1899. Examinant les chaleurs de formation des combinaisons salines ammoniacales, ce chimiste a calculé la variation d'entropie  $\frac{Q}{T}$  correspondant à la combinaison d'une moléc. gr. de gaz ammo-

niac à une température  $T$  où la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique; les valeurs trouvées s'éloignent très peu de leur moyenne 0<sup>m</sup>1032. L'auteur en déduit les lois suivantes: « Les chaleurs de combinaison des composés salins ammoniacaux, à partir des produits de leur dissociation (rapportées à une molécule gazeuse) sont proportionnelles aux températures absolues correspondant à une même pression de dissociation, la pression atmosphérique par exemple », ou encore « Quand ces systèmes semblables se dissocient sous une même pression de dissociation, la variation d'entropie, correspondant à un même volume gazeux reste constante » [T].

(2) BRILL, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 736 (1907).

dans la combustion du carbone, nous trouvons facilement, à l'aide de la formule approximative précédente,

$$A = -RT \operatorname{Lg} K' = Q + (3,2 - 2,8) 4,6 T ;$$

on suppose ici que le gaz carbonique formé possède la même pression partielle qu'avait l'oxygène disparu. Comme le second terme, aux températures qui ne sont pas trop élevées (par exemple à la température ordinaire), ne s'élève pas à 10/0 de la chaleur de combustion  $Q$ , on retrouve par cette voie le résultat déjà obtenu p. 297, que  $A$  et  $Q$  sont pratiquement égaux. — A une température plus élevée il faut évidemment observer que la variabilité de  $Q$  avec la température doit influencer d'une façon sensible la valeur de  $A$ . — De la même façon nous pouvons calculer aussi facilement le travail maximum qu'on peut obtenir dans la combustion du pétrole ou d'autres substances ; jusqu'alors ceci n'est possible qu'à l'aide des formules précédentes, parce que les mesures relatives à l'équilibre nous font défaut et sont à peine réalisables.

Il est manifeste que le problème qui s'impose c'est d'abord, par l'étude des tensions de vapeur et des chaleurs spécifiques, de déterminer avec plus de précision les valeurs de  $C$  et les termes plus élevés des équations (8), (9) et (15), et ensuite de remanier toute la chimie au point de vue de la Thermochimie. Mais nous pouvons déjà dire que les relations de la chaleur et de l'énergie chimique, vers la découverte desquelles le principe de BERTHELOT fut un premier pas, sont aujourd'hui connues dans leurs traits essentiels.

Outre la littérature déjà mentionnée, citons encore les travaux suivants dans le domaine du nouveau théorème : E. FALCK, *Physik. Zeitschr.* **9**, p. 433, 1908 ; R. NOUMANN, *Diss.*, Berlin, 1907 ; BARKER, *Diss.*, Berlin, 1909 ; H. SCHOTTKY, *Zeitschr. physik. Chem.* **64**, p. 415, 1908 ; M. TRAUTZ, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 1908, p. 534. — Le chap. VII de ce livre contient d'autres applications

[Dans un travail récent, O. SACKUR (*Ann. der Phys.*, **34**, 455, 1911) a montré que le théorème de NERNST est une conséquence nécessaire de la théorie d'EINSTEIN sur la chaleur spécifique et des conceptions de BOLTZMANN sur la relation de l'entropie et de la probabilité] [T].

## CHAPITRE VI

### ÉLECTROCHIMIE I. — FAITS GÉNÉRAUX

---

**Conduction électrolytique.** — Le transport de l'électricité dans les corps conducteurs peut se faire de deux façons, avec ou sans transport de matière ; ce dernier cas est celui des conducteurs « métalliques » ou de « première » classe ; l'autre cas est celui des conducteurs « électrolytiques » ou de « seconde » classe. La nature de la conduction métallique nous est encore peu connue ; par contre nous possédons des notions assez nettes sur l'essence de l'électrolyse, qui pendant longtemps dans l'histoire de la physique et de la chimie a joué le rôle de lien entre ces deux branches de la science ; elle consiste en une décomposition chimique par la force électrique, décomposition capable de vaincre les affinités les plus puissantes et dont l'étude est depuis longtemps l'occupation préférée de nombreux physiciens.

Nous avons vu dans la théorie de la dissociation électrolytique (T. I, p. 404) que le déplacement des ions libres (c'est-à-dire non réunis ensemble en molécules neutres) dans le dissolvant, des ions positifs de l'anode vers la cathode, et des ions négatifs dans la direction inverse, par l'effet des forces électriques, constitue le phénomène de la conduction du courant ; une solution conduit donc le courant d'autant mieux que les ions y sont plus nombreux et que le frottement que subissent ceux-ci dans leur mouvement est plus faible. Cette représentation s'applique sans changement à toute substance possédant la conduction électrolytique, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, qu'elle soit un corps unitaire ou un mélange.

La charge électrique des ions est la même, qu'ils se trouvent dans une solution ou dans une substance de composition unitaire, car la loi fondamentale de l'électrolyse de FARADAY s'applique aussi bien aux corps fondus qu'aux solutions aqueuses.

Lorsque nous avons traité de la théorie de la dissociation électrolytique et de celle de l'affinité, nous avons exposé ce qu'il y a de plus important sur la conduction électrolytique des *solutions*, et spécialement des solutions aqueuses. Le pouvoir conducteur des composés unitaires, par exemple des sels fondus, est évidemment, comme dans les solutions, directement proportionnel au degré de dissociation et inversement proportionnel au frottement des ions ; mais jusqu'alors il n'a pas été possible de décomposer en ses deux facteurs le pouvoir conducteur observé, parce qu'ici un phénomène analogue à celui des changements de concentration aux électrodes par suite du transport de HITTORF nous fait absolument défaut. Nous ne sommes donc pas encore en mesure de déterminer la fraction du nombre total des molécules d'un sel fondu qui est décomposée en ions, bien qu'il semble que la question puisse être résolue par voie indirecte (1).

**Electrolyse.** — Lorsqu'un système de conducteurs de première classe est parcouru par un courant électrique, des phénomènes thermiques se manifestent aux surfaces de séparation des divers conducteurs (effet PELTIER) et de la chaleur est dégagée dans tout le circuit (effet JOULE), mais aucune transformation chimique n'accompagne le transport de l'électricité ; si au contraire le courant traverse un conducteur de la seconde classe, *autre les phénomènes que nous venons d'indiquer*, on observe un déplacement de la matière (migration des ions) et aux surfaces de séparation des conducteurs de première et de seconde classe se manifestent des changements chimiques particuliers qui consistent essentiellement en une dissolution des électrodes ou en une séparation des ions de l'électrolyte, mais qui le plus souvent se compliquent de réactions secondaires entre l'électrolyte et les produits séparés.

Si deux électrodes métalliques de même nature plongent dans un électrolyte (solution, sel fondu ou solide), on obtient l'intensité  $I$  du courant d'après la loi d'ohm par la formule

$$I = \frac{E}{W + w},$$

dans laquelle  $w$  représente la résistance de la cellule électrolytique,  $E$  la force électromotrice de la source électrique et  $W$  sa

(1) Pour l'eau, qui est à la température ordinaire un très faible électrolyte, le problème a été, en effet, résolu par des méthodes indirectes ; voir p. 90. — Au sujet des connaissances actuelles sur les sels fondus, voir la monographie de R. LORENZ, *Electrolyse geschmolzener Salze*, I et II (1905, chez W. Knapp).

résistance. Cette formule n'est applicable que si le courant ne produit pas dans la cellule électrolytique des modifications qui créent une force électromotrice. Mais ordinairement le processus de l'électrolyse change l'état de la surface d'une électrode, soit parce qu'un autre métal s'y dépose, soit parce qu'un gaz dégagé s'y dissout (s'y occlut), ou encore parce que la composition de l'électrolyte qui baigne les électrodes s'est modifiée d'une façon quelconque; dans tous ces cas on observe l'apparition dans la cellule électrolytique d'une force électromotrice inverse, ce qu'on nomme la *polarisation galvanique*. Désignant par  $\varepsilon$  la valeur de cette force électromotrice, nous avons pour la nouvelle intensité du courant

$$I = \frac{E - \varepsilon}{W + w}.$$

La loi découverte par FARADAY (1833) nous fait connaître la quantité des ions mis en liberté; cette quantité est proportionnelle au temps et à l'intensité du courant, et la même quantité d'électricité électrolyse des quantités chimiquement équivalentes des électrolytes les plus divers (voir T. I, p. 410). Dans les cas où la valence de l'ion est susceptible de variation, il en est de même de la quantité de substance décomposée; ainsi le même courant qui dépose 200 gr. de mercure d'une solution de nitrate mercurieux ( $\text{HgNO}_3$ ) déposera 100 gr. de métal d'une solution de cyanure mercurique [ $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ].

La quantité d'électricité qui met en liberté un équivalent-gramme électrochimique d'une substance et qui (T. I, p. 424) est

$$\frac{1}{1,035} \times 10^9 = 96540 \text{ coulombs (ampères-seconde)}$$

sera dans ce qui suit désignée par F (FARADAY).

### Production de l'énergie électrique par les systèmes chimiques.

— Des divers dispositifs qui ont été imaginés pour la production du courant électrique et qui réalisent la transformation de la chaleur (piles thermo-électriques), de l'énergie mécanique (machines dynamos) ou de l'énergie chimique (piles hydro-électriques) en énergie électrique, nous considérerons tout particulièrement la dernière catégorie d'appareils. Un *élément galvanique* est un système chimique dans lequel les variations de l'énergie liées aux transformations matérielles produisent une forme électromotrice; comme c'est seulement dans les conducteurs de seconde classe que le passage du courant s'accompagne de transforma-

tions chimiques et que, d'autre part, ce n'est que dans cette catégorie de conducteurs que des changements chimiques engendrent un courant, les éléments galvaniques doivent nécessairement contenir des substances douces de conductivité électrolytique; jusqu'ici on a employé presque exclusivement des solutions aqueuses (piles hydro-électriques), rarement des sels en fusion.

On peut réaliser des éléments galvaniques soit avec des conducteurs électrolytiques seuls, soit en unissant ceux-ci à des conducteurs de première classe (électrodes de métal ou de charbon): ceux de la première catégorie (chaînes liquides), formés par disposition à la suite des unes les autres de solutions aqueuses d'électrolytes (acides, bases, sels) et chez lesquels les forces électromotrices qui naissent aux surfaces de contact des liquides et des métaux sont totalement éliminées, ont fait l'objet de diverses recherches (DU BOIS-REYMOND [1867], WORM-MÜLLER [1870], PAALZOW [1874], etc.). Dans ces derniers temps, ces piles ont acquis un nouvel intérêt, parce que, grâce à la nouvelle théorie des solutions, elles nous fournissent une idée du mécanisme de la production du courant (chap. VIII); ici l'action électromotrice réside exclusivement dans la pénétration réciproque de diverses dissolutions. Mais chez les autres éléments, la nature des processus qui donnent naissance au courant est aussi, dans la plupart des cas, simple et évidente; le courant fourni par l'élément y produit des transformations chimiques qu'on peut presque toujours prévoir d'après la nature de l'électrode et de l'électrolyte qui la baigne. Dans la pile de VOLTA, par exemple,



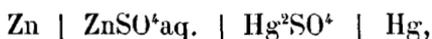
le métal négatif (zinc) se dissout et au pôle positif (cuivre) se dégage de l'hydrogène; dans l'élément de DANIELL



le phénomène chimique qui produit le courant se représente par l'équation



dans l'élément de CLARK,



formé de mercure recouvert de sulfate mercurieux, d'une solution saturée de sulfate de zinc et de zinc métallique, le zinc se dissout au pôle négatif, tandis qu'il se dépose au pôle positif, mais là, au lieu de former un amalgame avec le mercure, il décompose le sulfate mercurieux solide, selon l'équation



etc. Toutes ces réactions chimiques se font suivant la loi quantitative de FARADAY ; si la même quantité d'électricité traverse les divers éléments galvaniques, dans tous les réactions se font suivant des rapports électriquement équivalents.

La détermination expérimentale des forces électromotrices se fait facilement et avec précision en comparant la force à mesurer avec celle d'un élément normal ; comme tel on emploie l'élément de CLARKE, dont la tension est connue avec une incertitude moindre que 1/1000 ; d'après JAEGER et KAHLE (Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1898, Heft 6, p. 161 ; Wied. Ann. 65, 926, 1898) sa tension, en prenant le volt international comme unité, est exprimée par

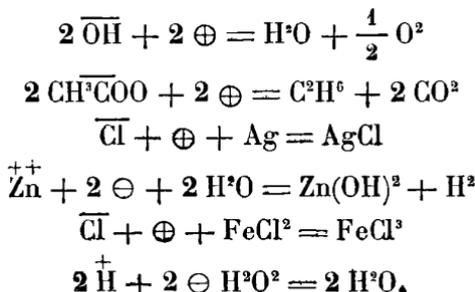
$$E_t = 1,4292 - 0,0012 (t - 18).$$

On préfère maintenant l'élément de WESTON, qui est construit exactement comme celui de CLARKE, avec cette différence que le zinc et le sulfate de zinc sont remplacés par du cadmium et du sulfate de cadmium. La force électromotrice de cet élément est

$$E_t = 1,0187 - 0,000035 (t - 18),$$

c'est-à-dire que dans la plupart des cas on peut la considérer comme indépendante de la température. Pour des mesures précises de la force électromotrice et pour plus de certitude, il est bon d'utiliser les deux éléments, qu'on peut facilement établir soi-même. Pour les détails de l'opération, voir KOHLRAUSCH, Leitf. d. Phys., 9 Aufl., et particulièrement W. JAEGER, Normalelemente, Halle, 1902.

**Réactions électrochimiques spéciales.** — En règle générale les ions ne se séparent pas directement à l'état de molécules non électrisées, comme cela a lieu dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, où ils se dégagent sous forme d'hydrogène et de chlore gazeux, mais il se produit des complications dues soit à la réaction réciproque des ions ou bien à leur réaction sur le métal de l'électrode, sur le dissolvant ou encore sur les autres substances dissoutes. En voici quelques exemples exprimés par les équations suivantes, que l'on comprend sans effort :



On peut considérer toutes ces réactions comme l'effet des électrons positifs ou négatifs (T. I, p. 450) sur l'électrolyte ; l'inter-

vention des électrons négatifs dans la réaction signifie que le phénomène se passe à la cathode, où les ions positifs (cations) se séparent, et de même l'intervention des électrons positifs indique que le phénomène se passe à l'anode. Le nombre des électrons qui entrent en réaction nous donne le nombre de F qu'exige la réaction électrochimique considérée.

Pour pénétrer plus profondément l'essence des phénomènes électrochimiques, une connaissance précise des principales réactions électrochimiques est indispensable ; pour cela nous renverrons à l'étude des excellents ouvrages de W. BORCHERS, « Elektrometallurgie » 3 Aufl., Leipzig, 1903, chez Hirzel ; de F. HABER, « Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage », chez R. Oldenburg, München-Leipzig, 1904, et de B. NEUMANN, « Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle » chez Knapp, Halle, 1897. — Pour l'étude expérimentale signalons tout spécialement les introductions aux travaux pratiques électrochimiques de W. LOEB (Leipzig, 1899), de R. LORENZ Goettingen, 1901) et K. ELBS (Halle, 1902). LE BLANC, « Lehrbuch der Elektrochemie », a donné un exposé succinct de l'électrochimie théorique ; nous devons à FOERSTER un ouvrage remarqué, « Elektrochemie wässriger Lösungen » (Leipzig, 1903, chez A. Barth).

---

## CHAPITRE VII

### ÉLECTROCHIMIE II. — THÉORIE THERMODYNAMIQUE

---

**Travail électrique.** — Le travail électrique est donné par le produit de la force électromotrice (en volts) par la quantité d'électricité (en coulombs); l'unité de travail électrique est le volt-ampère-seconde ou volt-coulomb, plus brièvement appelé watt-seconde ou joule; elle est fournie en une seconde par un courant d'un ampère produit par une tension d'un volt. Dans le système absolu, 1 volt vaut  $10^8$  u. CGS, et 1 ampère  $10^{-1}$  u. CGS; ainsi le joule vaut

$10^7$  unités absolues ( $\text{cm}^2 \text{ g. sec}^{-2}$ ) ou  $10^7$  ergs,  
ou bien (T. I, p. 15),

$$\frac{10}{41890000} = 0,2387 \text{ cal.}$$

Cette quantité de chaleur est dégagée, par exemple, lorsqu'un courant de 1 ampère circule pendant une seconde dans une résistance d'un ohm.

Pour mettre en liberté un équivalent-gramme il faut 96540 coulombs, nombre que nous avons désigné par F. Si dans un élément galvanique de force électromotrice E le courant est dû à la réaction d'un équivalent-gramme, le travail produit est

$$E F \text{ joules} = 96540 \times 0,2387 E = 23046 E.$$

Si dans une cuve électrolytique la force contre-électromotrice est  $\epsilon$ , le travail dépensé pour la décomposition d'un équivalent-gramme de l'électrolyte est  $\epsilon F$ .

**Application du premier principe de la thermodynamique.** — Dans un élément galvanique de force électromotrice E et de

résistance intérieure  $R$ , fermé par une résistance extérieure  $r$ , l'intensité du courant est, d'après la loi d'OHM,

$$i = \frac{E}{R+r},$$

et la chaleur dégagée dans le circuit extérieur est

$$i^2 r t = \frac{E^2 r}{(R+r)^2} t.$$

Si  $R$  est assez petit vis-à-vis de  $r$ , toute l'énergie fournie pour l'élément apparaît dans la partie extérieure du circuit, et l'on a

$$i^2 r t = \frac{E^2}{r} t = \nu F E,$$

en désignant par  $\nu$  le nombre de  $F$  fournis par le courant,

$$i t = \nu F.$$

Représentons par  $U$  l'effet thermique, par équivalent-gramme, du processus qui engendre le courant ; un élément fermé sur lui-même et plongé dans un calorimètre accusera un effet thermique  $\nu U$  lorsque  $\nu$  équivalents-grammes seront transformés, car, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, la chaleur mise en jeu ne dépend pas de la voie par laquelle s'est faite la réaction chimique. Mais si la portion de circuit qui ferme l'élément se trouve en dehors du calorimètre, la quantité de chaleur dégagée dans ce dernier est diminuée de  $i^2 r t$ , et si  $r$  est grand vis-à-vis de  $R$ , la chaleur dégagée dans le calorimètre par la transformation de  $\nu$  équivalents est

$$\nu U - i^2 r t = \nu (U - FE),$$

ou bien la chaleur *absorbée* dans l'élément par équivalent-gramme est

$$H = FE - U.$$

Nous pouvons appeler  $H$  la *chaleur latente* de l'élément.

Si l'on suppose que  $H$  n'a qu'une valeur très petite, on aura

$$E = \frac{U}{F},$$

c'est-à-dire que la force électromotrice de l'élément pourra être calculée directement d'après l'effet thermique. L'expérience montre que dans de nombreux cas, particulièrement dans ceux où  $U$  possède une grande valeur, cette supposition est admissible ; mais il n'en est pas toujours ainsi.

Dans ce qui suit nous désignerons par  $U$  l'effet thermique d'un processus électrochimique, en nous rappelant que dans l'applica-

tion pratique des formules nous devons avoir égard au système d'unités dans lequel E et U doivent être exprimés.

On a cru, et c'est une idée qui, bien que depuis longtemps réfutée, se trouve encore parfois exprimée, que la diminution de l'énergie totale liée à la réaction chimique et mesurée par l'effet thermique, nous donne immédiatement la valeur de la force électromotrice, ou, en d'autres termes, que l'énergie chimique est simplement transformée en énergie électrique; s'il en était ainsi l'équation

$$FE = U,$$

comme nous l'avons déjà remarqué, devrait être rigoureuse; en mesurant U en cal. et E en volts, on aurait

$$E = \frac{U}{23046} \text{ volts.}$$

Cette relation a été formulée sur des bases conjecturales par HELMHOLTZ (1847) et par W. THOMSON (1851), et elle est généralement désignée sous le nom de *règle de THOMSON*; elle serait une conséquence directe de la conservation de l'énergie si l'élément fournissant un travail (courant) ne s'échauffait ni ne se refroidissait, s'il ne prenait ni ne cédait de la chaleur au milieu ambiant, condition qui, bien que souvent réalisée d'une façon approximative, n'est pas satisfaite rigoureusement. Longtemps on a cru pouvoir attribuer aux erreurs d'observation les différences des résultats du calcul et de l'expérience, jusqu'à ce que les recherches expérimentales de THOMSON (1) et surtout celles de BRAUN (2), ainsi que les considérations thermodynamiques de HELMHOLTZ, que nous donnons plus loin et que suivirent des mesures exécutées avec le plus grand soin, eussent enfin théoriquement et expérimentalement réfuté la règle de THOMSON d'une façon définitive.

Ce qui a surtout contribué à faire admettre si longtemps l'exactitude de cette règle, c'est cette circonstance que dans le cas où elle a été appliquée pour la première fois elle s'est trouvée effectivement bien vérifiée; dans l'élément de DANIELL, en effet, la force électromotrice possède presque rigoureusement la valeur que l'on calcule d'après l'effet thermique de la réaction chimique. La chaleur de formation d'un équivalent de sulfate de zinc à partir du métal, de l'oxygène et de l'acide sulfurique fortement dilué, est

$$\frac{1}{2} (\text{Zn, O, SO}_3, \text{aq.}) = 53045,$$

(1) Wied. Ann. **11**, 246 (1880).

(2) Wied. Ann. **17**, 593 (1882).

et pour le sulfate de cuivre la quantité correspondante est

$$\frac{1}{2}(\text{Cu, O, SO}_3, \text{aq.}) = 27980.$$

La différence de ces valeurs,

$$53045 - 27980 = 25065,$$

nous donne la quantité d'énergie qui est liée à la transformation chimique produite par le transport de l'unité d'électricité évaluée en mesures électrochimiques, c'est-à-dire à la séparation par le zinc d'un équivalent-gramme de cuivre de la solution de sulfate de cuivre ; par la règle de THOMSON, on trouverait pour la force électromotrice de l'élément de DANIELL,

$$E = \frac{25065}{23046} = 1,085 \text{ volts,}$$

tandis que la mesure directe fournit 1,09 à 1,10 volts. On trouve une concordance également bonne chez les éléments construits sur le type de celui de DANIELL, dans lesquels on remplace le cuivre par l'argent et le zinc par le cadmium, les deux métaux étant plongés dans des solutions de leurs sels.

Mais la règle de THOMSON se trouve tout à fait en défaut dans les chaînes liquides et dans les piles de concentration, par exemple ; ici le processus qui engendre le courant consiste simplement en le mélange de solutions de concentration diverse, et lorsqu'on prend des solutions suffisamment diluées l'effet thermique devient nul, tandis que la force électromotrice peut acquérir des valeurs assez considérables. Nous verrons par la suite une série d'assemblages galvaniques dans lesquels les différences entre les forces calculées et mesurées atteignent d'assez grandes valeurs.

Les mêmes considérations s'appliquent exactement aux phénomènes électrolytiques, en remplaçant la force électromotrice  $E$  par la force contre-électromotrice de polarisation  $\epsilon$ . Ici encore on n'obtient que des valeurs approximatives ; ainsi l'électrolyse d'une solution diluée d'acide chlorhydrique exige une force électromotrice de 1,3 volts, tandis que l'effet thermique du processus chimique,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\text{H}^2, \text{Cl}^2) &= 22000 \\ (\text{HCl, aq.}) &= 17310 \\ \text{Total} &= 39310 \end{aligned}$$

donnerait

$$\hat{\epsilon} = \frac{39310}{23046} = 1,71 \text{ volts.}$$

Il faut encore observer que  $U$  est indépendant de la concentration de l'acide chlorhydrique étendu, mais qu'il n'en est pas de même de  $\varepsilon$  (voir Chap. VIII). — La polarisation galvanique d'une solution de chlorure de calcium calculée d'après les équations thermiques

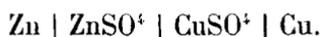
$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\text{H}^2, \text{Cl}^2) &= 22000 \\ (\text{HCl}, \text{aq.}) &= 17310 \\ (\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.}) &= 13700 \\ \text{Total} &= \underline{53010} \end{aligned}$$

serait

$$\varepsilon = \frac{53010}{23046} = 2,30,$$

tandis que la mesure directe donne environ 2,0 volts.

**Eléments réversibles.** — Si dans un élément galvanique nous faisons passer la même quantité d'électricité, une première fois dans un sens et une seconde fois dans le sens opposé, nous aurons deux cas à considérer : ou bien l'élément se retrouve dans l'état primitif, ou bien il est dans un état différent. Un exemple du premier cas nous est fourni par l'élément DANIELL construit selon le schéma :



Imaginons l'unité d'électricité (en mesures électrochimiques) passant d'abord dans le sens de gauche à droite ; un équivalent de zinc se dissout à l'un des pôles, tandis qu'un équivalent de cuivre se dépose à l'autre pôle ; si la même quantité d'électricité circule maintenant de droite à gauche dans l'élément, un équivalent de cuivre entre en solution et un équivalent de zinc se sépare de sa solution, de sorte que le système est ramené à son état primitif. Un exemple du second cas se rencontre dans la pile de Volta



si l'unité d'électricité traverse l'élément de gauche à droite, un équivalent de zinc se dissout au pôle zinc et un équivalent d'hydrogène est mis en liberté au pôle cuivre ; si, au contraire, l'unité d'électricité parcourt l'élément de droite à gauche, un équivalent de cuivre se dissout au pôle cuivre et un équivalent d'hydrogène se dégage au pôle zinc, de sorte qu'à la fin de l'expérience un équivalent de chacun des deux métaux zinc et cuivre a été dissous et deux équivalents d'hydrogène ont été mis en liberté.

Dans le premier cas la chaleur dégagée et le travail produit

dans le cycle fermé sont nuls ; l'élément doit donc avoir possédé la même force électromotrice quand il était parcouru par le courant dans un sens ou dans l'autre.

Dans le second cas il doit exister une compensation pour les transformations chimiques qui constituent le résultat définitif de l'expérience ; cette compensation ne peut évidemment être cherchée que dans la somme de travail par la dépense duquel l'unité d'électricité a pu passer dans un sens et dans l'autre ; cette somme ne peut donc être nulle, et par conséquent l'élément devait posséder dans les deux cas une *force électromotrice différente* ; ceci n'est possible que si le transport de l'électricité excite une force contre-électromotrice, autrement dit, si l'élément est polarisable.

Nous désignerons donc ces deux groupes d'éléments comme *impolarisables* et *polarisables*, ou comme *réversibles* et *non réversibles*. Il en est d'autres, tels que la pile de GROVE (platine, acide nitrique, acide sulfurique, zinc) qui sont en quelque sorte intermédiaires, parce qu'ils sont impolarisables dans une direction, dans celle où ils produisent un courant, tandis qu'ils sont polarisables dans la direction opposée.

Tous les éléments réversibles peuvent être employés comme *accumulateurs*, et inversement un bon accumulateur doit fonctionner d'une façon réversible. Seuls les éléments réversibles sont capables de fournir l'effet utile maximum ; ceux qui ne sont pas réversibles sont comparables à une machine à vapeur mal construite, dont les pistons et les soupapes ferment imparfaitement. C'est pourquoi nous nous occuperons plus spécialement des éléments qui travaillent de la façon idéale, c'est-à-dire des éléments réversibles.

La condition essentielle de la réversibilité, c'est d'abord que les phénomènes qui se passent aux électrodes soient eux-mêmes réversibles. Un métal plongé dans une solution d'un de ses sels est une « électrode réversible », puisque lorsque le courant passe du métal à la solution le métal se dissout, et qu'au contraire le métal se dépose lorsque le courant va en sens inverse. Nous désignerons ces électrodes sous le nom d'*électrodes réversibles de première espèce*.

Ces électrodes peuvent aussi bien être appelées « électrodes réversibles par rapport au cation » puisque le transport de l'électricité y est produit par le cation seul ; nous avons maintenant à examiner les *électrodes réversibles de seconde espèce*, qu'on pourrait appeler « électrodes réversibles par rapport à l'anion ». Recouvrons, par exemple, une lame d'argent d'une couche de chlorure d'argent et plongeant l'électrode ainsi préparée dans la solution

d'un chlorure, tel que le chlorure de potassium ; les conditions exigées sont réalisées. Le passage de l'électricité de l'électrode à l'électrolyte ne peut se faire que parce que les ions chlore (mis en liberté par la réduction du chlorure d'argent) entrent dans la solution, ou bien parce que, le courant allant dans la direction opposée, ils se déposent sur l'argent, auquel ils s'unissent pour former  $\text{AgCl}$ . Dans les deux cas ce sont donc les ions électronégatifs qui transportent l'électricité, c'est-à-dire que l'électrode est réversible par rapport à l'anion et qu'elle se comporte comme si elle était faite d'une modification du chlore métalliquement conductrice ; elle satisfait donc à toutes les conditions de réversibilité. En général, tout métal recouvert d'un sel insoluble dont il est le constituant basique et plongé dans la solution d'un autre sel dont le constituant électronégatif est le même que celui du premier, représente une électrode réversible par rapport à l'anion. Comme métal on emploie avantageusement le mercure, qui, d'une part, en sa qualité de liquide présente une constitution superficielle constante, et, d'autre part, forme avec un grand nombre de radicaux négatifs des combinaisons peu solubles. Ces dernières, qui rendent l'électrode impolarisable, sont appelées des *dépolarisateurs*.

On peut répartir les éléments galvaniques réversibles en trois catégories : ceux qui sont formés de deux électrodes réversibles de première espèce, comme la pile de DANIELL ; ceux qui possèdent une électrode réversible de première espèce et une de seconde espèce, comme la pile normale de CLARKE, et enfin ceux dont les deux électrodes réversibles sont de seconde espèce ; jusqu'ici aucun élément de ce type n'a été employé.

**Transformation de l'énergie chimique en énergie électrique.** — Nous pouvons, au moyen d'un cycle fermé, établir une relation entre le *dégagement de chaleur* dû aux processus qui engendrent le courant dans un élément réversible et le travail extérieur produit ou, ce qui revient au même, la force électromotrice. Faisons produire à l'élément galvanique de force électromotrice  $E$  (en mesure électrochimique), à la température  $T$ , le travail  $E$ , pour lequel un équivalent de métal positif se dépose au pôle positif et un équivalent de métal négatif se dissout au pôle négatif ; désignons par  $U$  l'effet thermique lié à ces réactions chimiques, effet que nous pouvons calculer d'après les données thermochimiques et qui dans l'élément de DANIELL, par exemple, correspond à la différence des chaleurs de formation



ainsi le dégagement de chaleur dans l'élément est égal à

$$\text{Effet thermique} - \text{Travail extérieur} = U - E = -H.$$

Portons maintenant l'élément de la température  $T$  à  $T + dT$ , ce qui amène la force électromotrice de  $E$  à  $E + dE$ , puis renversons la réaction chimique de façon à faire passer l'unité d'électricité en sens inverse, ce qui exige une dépense de travail  $E + dE$  et entraîne une absorption de chaleur de

$$U + dU - E - dE.$$

Après refroidissement jusqu'à la température  $T$  le système se retrouve à son état primitif. Dans ce cycle réversible, le travail  $dE$  a été fourni par l'extérieur et la quantité de chaleur  $E - U$  a été élevée de  $T$  à  $T + dT$ ; d'après le principe de la transformabilité de la chaleur en travail extérieur on doit avoir :

$$dE = (E - U) \frac{dT}{T}.$$

ou bien

$$E - U = T \frac{dE}{dT}. \quad (1)$$

Suivant que la force électromotrice de l'élément augmente ou diminue avec la température, on a  $E > U$  ou  $E < U$ , c'est-à-dire que la force électromotrice est plus grande ou plus petite que l'effet thermique des phénomènes chimiques qui produisent le courant.

L'équation précédente, qui d'ailleurs peut se déduire de l'équation fondamentale (T. I, p. 28) en faisant la variation de l'énergie libre  $A = E$ , a été établie par H. v. HELMHOLTZ (1), et peu après elle a été soumise par CZAPSKI (2) à une vérification expérimentale dont les résultats, ainsi que ceux des travaux postérieurs de JAHN (3), ne laissent aucun doute sur son exactitude. L'expérience a montré qu'il y a des éléments réversibles à coefficient de température positif aussi bien que négatif, et que, par conséquent, on peut obtenir des phénomènes chimiques producteurs du courant un travail extérieur tantôt plus grand, tantôt plus petit que l'effet thermique des réactions.

Des expériences très précises de JAHN, qui à l'aide du calorimètre à glace de BUNSEN a mesuré directement la chaleur dégagée dans la totalité du circuit d'un élément fermé sur lui-même, chaleur qui correspond à  $U$ , il ressort nettement que la différence  $E - U$

(1) Sitzungsber, der Berl. Akad., 2 Februar, 7 Juli 1882; Ges. Abh., T. II.

(2) Wied. Ann. 21, 209 (1884); voir aussi GOCKEL, ibid., 24, 648 (1885).

(3) Wied. Ann. 28, 21 et 491 (1886); voir aussi JAHN, Elektrochemie, Wien, 1898.

est loin d'être toujours égale à zéro, ou même d'être négligeable vis-à-vis de la variation totale de l'énergie. Dans le tableau ci-dessous sont indiquées pour quelques assemblages les valeurs de la force électromotrice E, exprimées en calories, ainsi que l'effet thermique U de la réaction chimique, rapporté à un équiv.-gr. L'exemple suivant montrera comment on peut effectuer le calcul.

On a trouvé pour l'élément DANIELL à 0°,

$$E = 25263 ; U = 25055 ; E - U = 208 \text{ cal. ;}$$

d'autre part le coefficient de température est

$$\frac{dE}{dT} = + 0,000034 ;$$

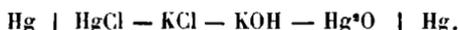
de là, selon la formule de HELMHOLTZ,

$$E - U = 0,000034 \cdot 23046.273 = 213 \text{ cal.}$$

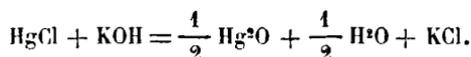
La concordance, vu l'incertitude de la faible différence E — U, est parfaitement satisfaisante.

Combinaison	E		U cal.	E — U	
	Volt	cal.		obs.	calc.
Cu, Cu(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> aq. Pb, Pb(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> + 100 H <sup>2</sup> O	0,470	10482	8706	+ 2076	+ 2392
Ag, AgCl Zn, ZnCl <sup>2</sup> + 100 H <sup>2</sup> O	1,015	23453	26023	— 2570	— 2541
Ag, AgCl Zn, ZnCl <sup>2</sup> + 50 H <sup>2</sup> O	1,001	23146	24456	— 1310	— 1305
Ag, AgCl ZnCl, ZnCl <sup>2</sup> + 25 H <sup>2</sup> O	0,960	22166	23493	— 1327	— 1225
Ag, AgBr Zn, ZnBr <sup>2</sup> + 25 H <sup>2</sup> O	0,828	19138	19882	— 644	— 663

Une combinaison très intéressante a été trouvée par BUGARSKY (Zeitschr. anorg. Chem., 14, 445, 1897).



Cet élément a une force électromotrice de 7566 cal. ; le courant va de droite à gauche, de sorte que la réaction qui produit le courant est



Ce processus a lieu avec *absorption de chaleur* (U = — 3280), c'est-à-dire que c'est une réaction endothermique qui est électromotrice. BUGARSKY a trouvé

$T \frac{dE}{dT} = + 41276$ , valeur relativement très grande, d'où, dans la théorie de HELMHOLTZ, on déduit  $U = E - \frac{dE}{dT} = - 3740$ .

**Polarisation galvanique.** — Si nous électrolysons un système qui est en équilibre, il se produit par la décomposition électrolytique une déformation de l'équilibre ; pour cela il faut évidemment dépenser un certain travail extérieur, travail que le courant devra fournir ; d'où il résulte nécessairement que *le courant qui traverse l'électrolyte a à vaincre une force contre-électromotrice*. De là découle cette proposition : *Si l'on électrolyse un système chimique maintenu à température constante, la réaction est telle qu'elle tend à donner un courant de sens inverse de celui qui la produit, ce qui est conforme au principe plus général de l'action et de la réaction (p. 259).*

Comme nous l'avons dit (p. 316), l'intensité du courant dans un circuit comprenant une force électromotrice  $E$  et une cellule électrolytique, est donnée par la formule

$$i = \frac{E - \varepsilon}{R + r} ;$$

quand la force polarisante devient égale à la force contre-électromotrice, il y a équilibre, c'est-à-dire que la cellule électrolytique forme un élément galvanique de force électromotrice  $E = \varepsilon$ , pour lequel s'appliquera la formule (p. 327)

$$\varepsilon - U = T \frac{d\varepsilon}{dT} .$$

Toutefois il est à remarquer que  $U$ , l'effet thermique du phénomène producteur du courant, ne peut être calculé que dans un petit nombre de cas, parce que, en règle générale, la polarisation et sous la dépendance de très minimes quantités de substances occluses dans les électrodes et des changements de concentration, difficiles à déterminer, qui se produisent au voisinage immédiat des électrodes. Pour cette raison la formule précédente n'a pu être que rarement appliquée.

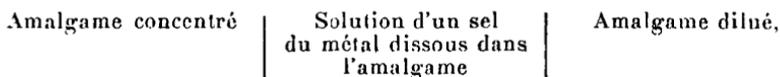
D'ailleurs, par suite de certains phénomènes irréversibles, comme la convection, la diffusion, et autres,  $\varepsilon$  reste notablement en retard sur  $E$  ; voir à ce sujet HELMHOLTZ (Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1883, p. 660 ; Ges. Abh. T. III).

Les phénomènes thermiques qui accompagnent la polarisation ont été étudiés d'une façon très approfondie par JAHN (1).

(1) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 399 (1885) ; **26**, 385 (1898) ; **29**, 77 (1899).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

**Calcul thermodynamique des forces électromotrices d'après les tensions de vapeur.** — Puisque la force électromotrice des éléments galvaniques réversibles est la mesure du travail maximum que le processus producteur du courant, dans les meilleures conditions d'utilisation, est capable de fournir, et puisque cette grandeur, à une température donnée, a une valeur bien définie, *il est possible de trouver par le calcul la force électromotrice d'une combinaison galvanique quelconque, si l'on connaît l'affinité de la réaction productrice du courant.* C'est d'abord le cas dans ce qu'on nomme les piles de concentration, chez lesquelles le processus électromoteur consiste simplement en le mélange de solutions inégalement concentrées. Un calcul de la force de telles piles de concentration a été effectué pour la première fois par HELMHOLTZ (1); si l'on plonge deux électrodes en cuivre dans deux solutions d'un sel de cuivre communiquant entre elles, le cuivre se dissout dans la solution la plus diluée, tandis qu'il se dépose de la solution plus concentrée; comme phénomène producteur du courant, nous n'avons ici que les changements de concentration des solutions qui baignent les électrodes. Que nous puissions de différentes façons calculer le travail maximum qui peut être obtenu, et que la plus simple repose sur la considération de la distillation isotherme, c'est ce qui a déjà été expliqué (T. I, p. 126), et nous voyons maintenant que ce travail doit être égal à la force électromotrice, ce que l'expérience a confirmé parfaitement (2). Plus tard j'ai simplifié notablement la théorie de HELMHOLTZ pour les solutions diluées par l'emploi de la loi de VAN'T HOFF (3), et en me servant d'électrodes réversibles de seconde espèce (voir le chap. suivant) j'ai pu la soumettre à une vérification expérimentale relativement précise.

Une autre espèce de piles de concentration a été plus tard étudiée expérimentalement d'une façon approfondie par G. MEYER (Zeitschr. physik. Chem. **7**, 477, 1891), après que TURIN en a eu donné une étude théorique (ibid., **5**, 340, 1890). Dans un élément de pile construit selon le schéma.



le métal dissous est transporté par le courant qu'il produit de l'amalgame concentré à l'amalgame dilué; mais la force électromotrice de la pile, puisque

(1) Wied. Ann. **3**, 201 (1877); Ges. Abh. I, p. 840.

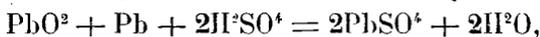
(2) J. MOSER, Wied. Ann. **14**, 61 (1881).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 129 (1889).

le phénomène est réversible, est encore la mesure du travail maximum extérieur que le processus électromoteur est capable de produire. D'autre part, la pression osmotique à laquelle est soumis le métal dissous dans le mercure est encore une mesure de la même grandeur, et l'on voit ainsi que la mesure de la force électromotrice des piles construites selon le type précédent conduit à une détermination de la pression osmotique du métal dissous. Dans tous les cas étudiés (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) on a observé : 1° que la pression osmotique des métaux dissous dans le mercure est proportionnelle à la concentration ; 2° que sa valeur (à quelques centièmes près) est celle qui se calcule d'après la température (ordinairement de 18° à 20°) et la concentration de l'amalgame, en admettant que *le poids moléculaire du métal dissous est le même que son poids atomique* ; ce dernier résultat est d'ailleurs en parfaite concordance avec d'autres déterminations de la pression osmotique des métaux dissous dans le mercure (T. I, p. 464).

Appliquée à l'équilibre entre les états d'agrégation solide et liquide, la considération précédente nous indique qu'à la température de fusion une électrode métallique doit avoir *la même action électromotrice* sous les deux états ; la force d'un élément n'éprouve ainsi aucun changement par la fusion d'une électrode, ce que confirment les expériences de MILLER (Zeitschr. physik. Chem, 10, 459, 1892).

**Application de la Thermodynamique à l'accumulateur à lames de plomb.** — Les considérations thermodynamiques qui précèdent ont trouvé leur application dans un travail intéressant de F. DOLEZALEK (1) sur l'accumulateur à lames de plomb. Si l'on admet, comme PLANTÉ l'avait déjà présumé, que le processus qui engendre le courant est exprimé par l'équation



la force électromotrice doit nécessairement s'accroître lorsque la concentration de l'acide sulfurique augmente et que celle de l'eau diminue. Lorsqu'on oppose dans un même circuit deux accumulateurs remplis d'acide sulfurique aqueux de concentration différente, le processus producteur du courant consiste simplement en ce que, pour 2F, 2 mols d'acide sulfurique sont transportés du premier accumulateur au second, en même temps que 2 mols d'eau passent du second au premier. Désignant par  $p_1$  et  $p_2$  les tensions de vapeur de l'acide sulfurique, par  $P_1$  et  $P_2$  celles de l'eau des deux accumulateurs placés à la suite l'un de l'autre, le travail fourni par F, lequel est égal à la force électromotrice  $\Delta E$  des deux accumulateurs opposés, est

$$\Delta E = RT \left( L_g \frac{p_1}{p_2} + L_g \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (1)$$

(1) Zeitschr. f. Elektrochemie, 4, 349 (1895) ; Wied. Ann., 65, 894 (1898) ; voir aussi la monographie du même auteur, « Théorie des Bleiakкумуляtors », Halle, 1891, chez Knapp.

Les tensions de vapeur de l'eau au-dessus de l'acide sulfurique sont bien connues (T. I, p. 184); celles de l'acide sulfurique, en raison de leur petitesse, ont jusqu'ici échappé à la mesure directe. D'après les considérations de T. I, p. 128, nous pouvons calculer la tension de vapeur de l'un des composants d'un mélange lorsque nous connaissons celle de l'autre composant dans sa relation avec la composition; nous pouvons donc, dans l'équation (1), exprimer  $Lg \frac{p_1}{p_2}$  par la tension de vapeur P de l'eau; nous avons trouvé (T. I, p. 128)

$$Lg \frac{p_0}{p} + x Lg \frac{P_0}{P} = \int_0^x Lg \frac{P_0}{P} dx,$$

et cette équation appliquée aux deux solutions dont l'une contient  $x_1$  et l'autre  $x_2$  mols d'eau par mol d'acide sulfurique, devient

$$Lg \frac{p_1}{p_2} = x_2 Lg P_2 - x_1 Lg P_1 - \int_{x_1}^{x_2} Lg P dx,$$

et ainsi

$$\Delta E = RT \left( x_2 Lg P_2 - x_1 Lg P_1 - \int_{x_1}^{x_2} Lg P dx + Lg \frac{p_2}{p_1} \right).$$

Pour obtenir  $\Delta E$  en volts, il faut faire

$$R = 0,861 \cdot 10^{-4} \text{ (p. 333)}$$

DOLEZALEK calcule encore la force de deux accumulateurs opposés par la formule

$$\Delta E = U + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T},$$

où U se calcule d'après la chaleur de dilution de l'acide sulfurique et où  $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$  s'obtient par les mesures de STREINTZ (1) sur la relation entre le coefficient de température et la concentration de l'acide de l'accumulateur. D'ailleurs  $T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$  est très petit (0,02 volt au maximum), ce qui est parfaitement d'accord avec les considérations développées T. I, p. 185, selon lesquelles la chaleur de dilution des mélanges de l'acide sulfurique est à peu près équivalente au travail maximum produit par la dilution. Le tableau suivant contient les résultats du calcul et montre la concordance excellente entre les forces électromotrices mesurées par divers observateurs et calculées suivant divers procédés.

(1) Wied. Ann. **46**, 454 (1892).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

*Force électromotrice d'accumulateurs dont la solution acide a diverses densités.*

No	Dens. d'acide	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> o/o	x	Ten- sion de vapeur en mm.Hg	F. e. m. E en volts (0°)			
					Calculé		Mesuré	
					par P	par U	DOLEZALEK	STREINTZ
1	1,553	64,5	3	0,431	2,383	2,39	2,355	—
2	1,420	52,15	5	1,297	2,257	2,25	2,253	2,268
3	1,266	35,26	10	2,975	(2,103)	(2,10)	2,103	(2,103)
4	1,154	21,40	20	4,027	2,000	2,06	2,008	1,992
5	1,035	5,16	100	4,540	1,892	1,85	1,887	1,891

Pendant la charge d'un accumulateur, l'acide, d'après l'équation de réaction précédente, devient plus concentré ; pendant la décharge il devient plus étendu ; par conséquent la force de l'accumulateur doit augmenter pendant la charge et diminuer lors de la décharge. Si la charge et la décharge sont faites avec des densités de courant considérables, il se produit au voisinage des lames des variations de concentration relativement grandes ; par suite l'accumulateur a une force beaucoup plus grande lors de la charge et beaucoup moindre lors de la décharge que la force normale (1,93 volts) ; c'est ce que l'expérience a constaté. Il se produit ainsi dans l'accumulateur une polarisation d'espèce particulière due à une variation de la concentration de l'acide, qui agit dans le même sens aux lames positive et négative (un peu plus considérable au pôle positif). — L'accumulateur, qui de tous les éléments galvaniques est celui qui a la plus grande importance, est encore au point de vue thermodynamique, ainsi que l'a montré DOLEZALEK dans la monographie précitée, la combinaison galvanique la plus intéressante : en même temps l'étude thermodynamique a fourni ce résultat important, que *l'accumulateur travaille d'une façon réversible selon l'équation de réaction précédente.*

**Force électromotrice et équilibre chimique.** — Le travail maximum qu'un phénomène chimique est capable de fournir est (p. 239)

$$A = RT \text{Lg} \frac{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots} + RT \text{Lg} K; \quad (1)$$

si E désigne la force électromotrice d'un élément dans lequel le courant est produit par une réaction à laquelle se rapporte l'éq. (1), on a

$$E = A. \quad (2)$$

(1) Ges. Abh. T. III, p. 108.

Ces équations se trouvent déjà développées chez HELMHOLTZ (1889) (1), bien que sous une forme différente, mais claire dans son principe.

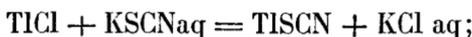
Pour obtenir E exprimé en volts, observons que (T. I, p. 57)

$$R = 1,985 \text{ cal. gr.},$$

et que, par conséquent (p. 320),

$$R = \frac{1,985}{23 \ 046} = 0,861 \times 10^{-4}.$$

Dans ces derniers temps C. KNÜPFER (1) a vérifié cette équation pour la réaction



à l'instigation de BREDIG, il a déterminé l'équilibre de la réaction précédente et la force électromotrice de la combinaison



L'application des formules (1) et (2) à la pile à gaz



a fourni des résultats particulièrement surprenants; en admettant que l'hydrogène et l'oxygène soient à la pression 1, on obtient

$$E = \frac{RT}{4} \text{Lg} \frac{1}{\pi_1^2 \pi_2},$$

$\pi_1$  et  $\pi_2$  représentant les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène dans la vapeur d'eau saturée. Par exemple, pour  $T = 290$  ( $t = 17^\circ$ ), on a, p. 276,

$$x = 0,48.10^{-25} \text{ 0/0},$$

et, ramenant à la tension de la vapeur d'eau = 0,0191 atm.,

$$x = \frac{0,48.10^{-25}}{\sqrt{0,0191}} = 1,80.10^{-25} \text{ 0/0}.$$

Ainsi, il vient

$$\pi_1 = 0,0191.1,80.10^{-27} \text{ atm.}, \text{ et } \pi_2 = \frac{0,0191.1,80.10^{-27}}{2} \text{ atm.},$$

et de là

$$E = 0,01438 \log_{10} 4,92.10^{55} = 1,2322 \text{ volts à } 17^\circ.$$

Cette valeur, calculée par WARTENBERG et moi (2), parut d'abord peu probable, parce que les mesures directes, dans lesquelles d'ailleurs, pour éviter la polarisation, on avait employé au lieu

(1) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 255 (1898).

(2) Goettl. Nachr., Heft I (1905); Zeitschr. physik. Chem. **36**, 544 (1900).

d'eau pure des solutions faiblement acides ou alcalines, avaient donné la valeur plus faible 1,15 volts. Mais il est évident que cette différence s'explique parce que l'électrode à l'oxygène n'est pas chargée à son potentiel complet, de sorte que dans de telles mesures on a probablement affaire au potentiel plus faible d'un oxyde de platine. Si la chaleur de formation de cet oxyde est faible (comme il paraît très probable), on comprend que le coefficient de température de la pile à gaz obéisse à l'éq. (1), p. 327.

D'ailleurs BROENSTED (1) a retrouvé par une voie indirecte la valeur 1,238 volts, identique à la précédente ; dans un paragraphe suivant nous arriverons à la même valeur par une autre méthode tout à fait indépendante.

Enfin rappelons encore que dans l'éq. (1) nous pouvons calculer avec les pressions partielles au lieu des concentrations ; naturellement on devra alors opérer de la même façon pour le calcul de la constante d'équilibre K.

**Calcul des forces électromotrices au moyen des grandeurs thermiques. Historique.** — Comme nous l'avons déjà exposé p. 322, HELMHOLTZ (1847), et plus tard W. THOMSON (1851), avaient exprimé cette proposition, que dans un élément galvanique l'énergie chimique se transforme entièrement en énergie électrique ; exprimons en cal. gr. par équiv. gr. l'énergie chimique U que l'on trouve dans les tables thermo-chimiques ; d'après cela la force électromotrice E se calculerait par la formule simple

$$E = \frac{U}{23046} \text{ volts} \quad (1)$$

Il est manifeste que cette équation (voir p. 292 et 322) se confond en principe avec la règle du travail maximum de BERTHELOT, selon laquelle la marche des réactions chimiques dépendrait simplement de la chaleur dégagée ; de plus il est certain que très souvent ces deux propositions se trouvent être approximativement vérifiées, et cependant il est impossible de les considérer comme de véritables lois de la nature.

Un progrès important a été réalisé par l'application, due à GIBBS et à HELMHOLTZ (p. 327), du second principe de la thermodynamique aux éléments galvaniques. Par là, en faisant  $23046 E = A$ , on obtient la relation

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (2)$$

(1) Zeitschr. physik. Chem. 62, 383 (1908).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Mais cette équation ne donne pas à proprement parler la solution du problème, car la force électromotrice ne se déduit de l'effet thermique que par une intégration, ce qui introduit une constante qui est tout d'abord absolument indéterminée. Cette circonstance que  $\Lambda$  et  $U$  sont si souvent égaux exige, d'après l'éq. (2), que le coefficient de température de la force électromotrice soit lui-même souvent très petit, d'où il suit que pour de faibles valeurs de la température absolue, par exemple aux températures ordinaires, la différence entre  $U$  et  $T$  doit être minime. Pourquoi ce coefficient de température a-t-il fréquemment de faibles valeurs ? c'est ce qui reste inexpliqué, et l'équation (2) ne nous donne pas non plus le moyen de calculer les forces électromotrices d'après les effets thermiques.

**Applications du nouveau théorème de thermodynamique.** — Le théorème développé p. 297 et suiv. nous fournit la solution du problème en question. Si l'élément galvanique n'est formé que de substances pures liquides ou solides, on peut lui appliquer les relations :

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (3)$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{7}{2} \gamma T^3 - \dots \quad (4)$$

Nous trouvons comme précédemment la signification des coefficients  $\beta$ ,  $\gamma$ , . . . en différentiant  $U$  par rapport à  $T$  ; nous obtenons

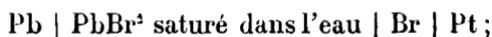
$$\frac{dU}{dT} = C_1 - C_2 = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots ; \quad (5)$$

où  $C_1 - C_2$  représente la différence des capacités calorifiques avant et après la transformation d'un équiv. gr. ; l'équation (5) est donc vérifiée si nous pouvons poser pour les chaleurs moléculaires  $C$  des composants réagissants

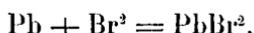
$$C = C_0 + 2\beta' T + 3\gamma' T^2 + \dots$$

Il sera utile d'examiner ces propositions un peu plus en détail.

1. Les équations (3) et (4) doivent d'abord être restreintes aux substances *pures*, solides et liquides, car il est très probable qu'au zéro absolu il n'y a que les substances composées de molécules unitaires qui puissent constituer les phases d'un système hétérogène. Il n'est d'ailleurs pas difficile, dans la plupart des cas, de modifier le calcul pour les assemblages qui ne satisfont pas à cette condition. Considérons, par exemple, la pile



le processus qui engendre le courant est exprimé par l'équation



Ici les substances Pb et  $\text{PbBr}^2$  se trouvent à l'état pur, mais le brome liquide dissout un peu d'eau. Par absorption d'eau la solubilité est diminuée (T. I, p. 167) conformément à la loi de l'abaissement relatif de la solubilité, et par conséquent la force électromotrice est elle-même devenue un peu plus petite ; on peut donc, en s'appuyant sur cette loi, déterminer la solubilité du brome et ramener la force électromotrice à la valeur qui correspond à l'état de pureté parfaite du brome.

2. Les équations (3) et (4) ne doivent pas être appliquées au cas où des gaz interviennent dans l'équation de la réaction productrice du courant, puisque les gaz ne peuvent exister au zéro absolu ; cependant, comme nous l'avons déjà vu p. 304, la théorie peut s'étendre à ce cas (voir plus loin).

3. Au sujet de la connaissance des chaleurs spécifiques, qui est nécessaire en principe, voir les remarques p. 304. Au point d'ébullition de l'hydrogène, la différence entre la chaleur et l'énergie chimique dans l'équation (1) atteint à peine 0,001 volt.

Ainsi pour le calcul des forces électromotrices d'après les effets thermiques, on pourra employer la règle suivante : Par application du premier principe de la chaleur, on calcule par extrapolation pour les températures aussi basses que possible les nombres thermochimiques dont on connaît les valeurs pour les températures ordinaires ; on pose

$$E = \frac{U}{23046},$$

et, ou bien seulement au moyen du second principe (éq. (2)), ou plus simplement au moyen de l'équation (4), on fait le calcul pour la température à laquelle on veut connaître la force électromotrice. Naturellement la combinaison galvanique en question doit satisfaire aux conditions 1, sans quoi le calcul doit être convenablement modifié.

Comme exemple prenons l'élément de CLARK. Les équations (3) et (4), nous l'avons vu, ne peuvent être appliquées qu'à des combinaisons galvaniques formées de substances pures ; il faut souvent employer un artifice approprié pour ramener le calcul à la forme nécessaire. Pour l'élément de CLARK, on peut le faire facilement, en le considérant aux basses températures, auxquelles l'eau intervient comme corps de fonds. Alors le processus producteur du courant est représenté par l'équation :



Le dégagement de chaleur dans cette réaction se calcule au moyen des données suivantes :

$$(\text{Zn, S, } 20^\circ) = 230\,090 ; (2 \text{ Hg, S, } 20^\circ) = 175\,000 ; (\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}) = 22\,690 ;$$

Chal. de fusion de la glace par mol. à  $17^\circ = 1580$  ; on obtient :

$$2U = 66\,720, \text{ à } T = 290^\circ.$$

Pour les chaleurs moléculaires, nous prendrons les valeurs :

$$\text{Zn} = 6,0 (10^\circ) ; \text{Hg}^2\text{SO}^2 = 31,0 (50^\circ) ; 7\text{H}_2\text{O} = 63,7 (10^\circ)$$

$$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} = 89,4 (10^\circ) ; 2\text{Hg} = 13,2 (10^\circ).$$

Les valeurs de  $\text{Hg}^2\text{SO}^2$  et  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  ont été déterminées récemment par SCHOTTKY (p. 343) ; la moins sûre est celle de la glace, qui a dû être extrapolée pour  $10^\circ$  d'après les observations de PERSON, REGNAULT et DEWAR. Il résulte des nombres précédents

$$2 \frac{dU}{dT} = 4 \beta T = -1,9 \text{ pour } T = 283 ;$$

naturellement cette valeur n'est pas très sûre, les chaleurs spécifiques ne se rapportant pas toutes à la même température. Mais, d'autre part, il faut remarquer qu'il ne s'agit que d'un terme correctif très petit, et que même une incertitude de 0,8 cal. sur la valeur précédente n'entraînerait qu'une erreur de 0,003 volt.

On a donc :

$$U = 38\,503 - 0,0017 T^2,$$

$$A = 38\,503 + 0,0017 T^2.$$

La force électromotrice de l'élément de CLARK à  $T = 266$ , où la glace intervient comme corps de fond, est :

$$E_1 = 1,4624 \text{ volts (obs.) ;}$$

la formule précédente donne pour cette température :

$$E = \frac{A}{23026} = 1,4592 \text{ volts (calc.) ;}$$

elle montre également que pour  $T = 100$ , A et U diffèrent déjà de moins de 1 pour 1000. — Pour l'élément de CLARK usuel, où les propriétés de la solution exercent leur influence, la différence entre A et U devient considérable (resp. 32937 et 40565, pour  $T = 291$ ).

Pour d'autres applications, voir NERNST, Sitzungsber. Berl. Akad., 21 Januar 1909.

Pour déterminer la force électromotrice d'une pile à gaz à l'aide du nouveau théorème de thermodynamique, le plus simple est d'employer la formule (1), p. 292, dans laquelle pour  $\log K$ , ou bien, si nous calculons partout avec les pressions partielles au lieu des concentrations, pour  $\log K'$ , nous introduirons les équations (17) p. 306 et (19) p. 307.

Nous voyons immédiatement que la force des piles à gaz peut aussi se calculer au moyen des données thermiques de la réac-

tion qui produit le courant et des constantes chimiques des gaz en question (qui n'interviennent pas comme corps de fond).

A titre d'exemple, nous allons déterminer la force de la pile à gaz tonnant. Si l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans la pile à la pression d'une atmosphère, on a (voir aussi p. 334).

$$E = \frac{0,0001983}{4} \log \frac{1}{K'\pi^2},$$

$\pi$  désignant la tension de vapeur de l'eau en atmosphères

$$(\text{=} 0,0191 \text{ à } T = 290);$$

$K'$  doit être calculé d'après p. 308. On trouve ainsi, en concordance avec les valeurs données p. 334.

$$E = 1,237 \text{ volts à } T = 290.$$

Calculons par la formule approximative (21), p. 309, il vient

$$\log K' = -\frac{445160}{4,571 T} + 1,75 \log T - 1,2,$$

et de là on trouve

$$E = 1,23 \text{ volts,}$$

valeur quand même assez exacte. A des températures plus élevées, où l'influence des chaleurs spécifiques devient plus forte, la formule d'approximation conduirait naturellement à des valeurs plus fautives.

En général, au moins pour la première orientation dans le calcul des forces électromotrices, la formule approximative précédente, d'un maniement si facile, paraît très utilisable. Ainsi les chaleurs de formation de nombreux iodures et chlorures ont été comparées par BODLAENDER (1) avec les forces électromotrices des réactions correspondantes. Il s'est trouvé que chez les iodures les différences entre ces deux grandeurs étaient faibles; dans le sens de nos formules

$$23046 E = U_0 - \beta T^2, \quad U = U_0 + \beta T^2;$$

ceci s'explique parce que l'influence du coefficient  $\beta$  est minime et parce que pour différentes combinaisons  $\beta$  peut ne pas avoir le même signe. Pour les chlorures BODLAENDER a trouvé en moyenne une bonne concordance en retranchant des chaleurs de formation, par équivalent,

$$5060 \text{ cal.} = 0,22 \text{ volt.}$$

La discussion précédente montre que, tout en négligeant le

(1) Zeitschr. physik. Chem. 27, 53 (1898).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

coefficient  $\beta$  toujours très petit, la différence des deux grandeurs est

$$\frac{4,571\ 290 (1,75 \log T + 3,2)}{2} = 4971 \text{ cal.} = 0,217 \text{ volt.}$$

Le résultat empirique de BODLAENDER est ainsi expliqué quantitativement par notre théorie.

Nous donnons dans le tableau suivant les forces électromotrices calculées jusqu'ici au moyen du nouveau théorème (d'après NERNST, l. c., p. 338).

Phénomène chimique	T	E obs.	E calc.
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$	290	0,4891	0,4890
$\text{Hg} + \text{AgCl} = \text{HgCl} + \text{Ag}$	288	0,0439	0,0437
$\text{Zn} + \text{Hg}^2\text{SO}^4 + 7\text{H}^2\text{O} (\text{glace})$ $= \text{ZnSO}^4, 7\text{H}^2\text{O} + 2\text{Hg}$	266	1,4624	1,4592
$\text{Pb} + \text{I}^2 = \text{PbI}^2$	291	0,863	0,863
$2\text{Ag} + \text{I}^2 = 2\text{AgI}$	291	0,678	0,618
$\text{H}^2 + \text{HgO} = \text{Hg} + \text{H}^2\text{O}$	273	0,934	0,880
$2\text{Ag} + \text{Cl}^2 = 2\text{AgCl}$	290	1,157	1,092
$\text{Pb} + \text{Cl}^2 = \text{PbCl}^2$	290	1,612	1,594
$2\text{H}^2 + \text{O}^2 = 2\text{H}^2\text{O}$	290	1,231	1,237
$\text{H}^2 + \text{Cl}^2 = 2\text{HCl} (6 \text{ n.})$	303	1,160	1,170
$\text{H}^2 + \text{Cl}^2 = 2\text{HCl} (1 \text{ n.})$	298	1,366	1,365

Dans la plupart des cas les écarts entre le calcul et l'observation ne dépassent pas quelques millivolts ; ils sont donc compris dans les limites d'incertitude des mesures thermochimiques. Dans trois cas seulement les différences s'élèvent à quelques centivolts ; on aura ici à examiner si elles ne tiennent pas à des irrégularités dans la marche des chaleurs spécifiques aux basses températures. Mais on peut considérer comme établi qu'à l'aide du nouveau théorème les forces électromotrices peuvent être calculées avec plus de sûreté et de précision que par la règle de HELMHOLTZ et de W. THOMSON.

**L'élément galvanique considéré comme système chimique.** — Un élément galvanique nous représente un système chimique qui, à la vérité, se distingue par certaines particularités, mais qui pour le reste, en ce qui concerne l'influence du rapport des masses et de la température, est soumis aux lois que nous avons trouvées pour les systèmes chimiques hétérogènes ordinaires. La particularité qui sépare les éléments galvaniques des autres systèmes chimiques consiste en ce qu'une liaison conductrice entre les deux

métaux est nécessaire pour que la réaction se produise ; un élément de CLARK non fermé peut être conservé aussi longtemps qu'on voudra sans qu'on puisse constater aucune transformation chimique, mais nous ne devons pas en conclure qu'il représente un système en équilibre ; cette conclusion ne serait pas plus justifiée que pour le cas assez analogue d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène (p. 268). Dans un élément non fermé la vitesse de réaction est, sinon absolument, du moins pratiquement nulle, et c'est par la réunion conductive des deux pôles qu'elle prend une valeur mesurable, que nous pouvons faire varier à volonté en changeant la résistance du circuit et qui est de plus proportionnelle à l'intensité du courant (1), d'après la loi de Faraday. Il ne peut donc être question d'équilibre que s'il y a communication conductive des deux pôles et si la différence de potentiel est compensée d'une façon quelconque par une force électromotrice opposée ; cette force contre-électromotrice est tout à fait analogue à la pression que nous devons exercer sur le sel ammoniac solide, par exemple, pour empêcher sa sublimation totale et sa décomposition en ses deux produits de dissociation.

(1) La fermeture du circuit dans un élément galvanique représente d'ailleurs le cas le plus simple et le plus frappant de la catalyse chimique.



## CHAPITRE VIII

### ÉLECTROCHIMIE III. — THÉORIE OSMOTIQUE

---

**Mécanisme de la production du courant dans les solutions.** — Les considérations que nous avons établies jusqu'ici reposent essentiellement sur une base thermodynamique ; cette méthode de recherche employée avec circonspection conduit indubitablement à des résultats exacts, il est vrai, mais pas toujours frappants ni facilement intelligibles. Le mécanisme de la production du courant, en particulier, est resté totalement en dehors de notre étude. Mais il se trouve que les nouvelles conceptions sur la théorie des ions sont capables de nous faire avancer d'un grand pas ; c'est pourquoi ce chapitre sera consacré à l'exposé d'une théorie plus spéciale de l'activité électromotrice des ions, théorie que j'ai développée en 1888-89 et qui semble actuellement avoir été assez généralement acceptée.

Déjà nous sommes arrivés à cette conception (T. I, p. 422) que par le contact de deux solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte une force électromotrice agit entre elles, de sorte que l'un des ions tend à se déplacer plus vite que l'autre ; c'est de cette façon qu'on a pu obtenir la première explication mécanique de la différence de potentiel de deux substances et calculer sa valeur en mesure absolue. Résolvons par rapport à  $\frac{dP}{dx}$  l'équation différentielle établie T. I, p. 423,

$$dS = - Uqdz \left( \frac{dp}{dx} + \gamma \frac{dP}{dx} \right) = - Vqdz \left( \frac{dp}{dx} - \gamma \frac{dP}{dx} \right);$$

nous obtenons

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{U - V}{U + V} \frac{1}{\gamma} \frac{dp}{dx},$$

ou, en tenant compte des éq. (2), T. I, p. 423,

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{u - v}{u + v} \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}.$$

Ecrivons pour la pression osmotique

$$p = \eta RT,$$

et intégrons, il vient

$$P_1 - P_2 = \frac{u - v}{u + v} RT \text{Lg} \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad (I)$$

où  $P_1 - P_2$  représente la différence de potentiel entre les deux solutions du même électrolyte formé de deux ions univalents et considéré comme totalement dissocié, les deux solutions ayant les concentrations  $\eta_1$  et  $\eta_2$ .

La formule précédente peut, comme je l'ai montré (Zeitschr. physik. Chem. 4, 429, 1889), s'établir par voie thermodynamique de la façon suivante. Faisons passer la quantité d'électricité  $F$  à travers la surface de contact des deux solutions, par exemple, de la plus concentrée vers la plus étendue ; alors  $\frac{u}{u + v}$  équiv.

gr. de cations se déplacent dans la même direction et  $\frac{v}{u + v}$  équiv. gr. d'anions, dans la direction opposée. Comme de cette façon les cations passent de la concentration  $\eta_1$  à la concentration  $\eta_2$ , ils peuvent produire un travail de dilatation (T. I, p. 62)  $\frac{u}{u + v} RT \text{Lg} \frac{\eta_1}{\eta_2}$ , tandis qu'inversement les anions nécessitent un

apport de travail  $\frac{v}{u + v} RT \text{Lg} \frac{\eta_1}{\eta_2}$  ; en somme le travail produit dans ce processus est

$$A = \frac{u - v}{u + v} RT \text{Lg} \frac{\eta_1}{\eta_2},$$

expression qui est égale à la force électromotrice  $P_2 - P_1$ . Si  $\eta_1 > \eta_2$  et  $u > v$ , on a  $A > 0$ , c'est-à-dire qu'il existe une force électromotrice tendant à produire un courant de la solution concentrée à la solution étendue. — Pour les solutions incomplètement dissociées, il faut remplacer  $\eta$  par les concentrations réelles des ions.

De la même façon s'expliquera mécaniquement la différence de potentiel qui s'établit au contact des solutions de deux électrolytes différents (1). Mettons en contact une solution d'acide chlorhydrique et une solution de bromure de lithium, par exemple ; d'une part, de la première solution vont se diffuser dans la seconde plus d'ions hydrogène que d'ions chlore et la seconde solution va

(1) NERNST, Zeitschr. physik. Chem., 2, 613 (1888) ; 4, 429 (1889) ; Wied. Ann. 45, 360 (1892).

prendre une charge positive; d'autre part, de la seconde solution se diffuseront dans la première, à cause de la plus grande mobilité du brome, plus d'ions brome que d'ions lithium, ce qui augmentera encore la charge positive de la seconde solution. Aussi ces forces électromotrices peuvent-elles être calculées en mesure absolue d'après les lois des gaz et la mobilité des ions, et c'est pour le faire que PLANCK (1) a développé les formules par l'intégration des équations différentielles que j'avais établies. Ainsi se trouve donc résolu d'une façon générale le problème qui consiste à calculer théoriquement, par les lois des gaz et les mobilités des ions, les forces électromotrices de chaînes liquides quelconques, pourvu qu'on n'emploie que des solutions étendues, et à pénétrer dans toutes ses particularités le mécanisme par lequel ces chaînes produisent un courant.

Les forces électromotrices entre deux solutions différentes sont d'ailleurs presque toujours assez petites, et s'évaluent ordinairement en centièmes ou millièmes de volt; toutefois dans des calculs exacts elles ne doivent pas être négligées, d'autant plus que dans des cas particuliers on peut presque toujours les évaluer avec une précision suffisante. Si l'on opère avec des solutions étendues, il y a un moyen très simple de les éliminer presque complètement; il suffit de prendre comme dissolvant, non de l'eau pure, mais une solution convenable d'un électrolyte indifférent. Dans ces conditions le courant passe presque totalement par l'électrolyte indifférent, et ainsi aucun travail osmotique sensible n'est produit dans la solution, c'est-à-dire que la différence de potentiel en elle s'évanouit.

La constante des gaz  $R$  s'exprimera de la façon suivante dans le système électrochimique de mesure. On a

$$p = \tau RT = \tau \frac{p_0}{273} T,$$

$p_0$  désignant la pression osmotique dans un espace où la concentration est égale à l'unité. Exprimons la concentration en mols par centimètre cube, on a (T. I, p. 49)

$$p_0 = 22412 \text{ atm.} = 22412.1033,3.981 \text{ unités abs.}$$

Maintenant la quantité 1 d'électricité en mesure absolue est liée à  $1,035.10^{-4}$  mols d'un ion univalent; donc en choisissant l'unité de concentration correspondant à  $1,035.10^{-4}$ ,

$$p_0 = 22412.1033,3.981.1,035.10^{-4},$$

(1) Wied. Ann. **40**, 561 (1890).

et par suite, comme nous l'avons trouvé p. 334,

$$R = 0,861.10^4 \text{ unités abs. ;}$$

mais pour avoir la différence de potentiel en volts, il faut multiplier la valeur précédente par  $10^{-8}$ , l'on a ainsi

$$R = 0,861.10^{-4}.$$

Donc on trouve

$$RT \text{ Lg } \frac{p_1}{p_2} = 0,861.10^{-4} T \text{ Lg } \frac{p_1}{p_2} = 0,0001983 T \log_{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ volts.}$$

Faisons  $T = 273 + 18$ , nous obtenons

$$RT \text{ Lg } \frac{p_1}{p_2} = 0,0577 \log_{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ volts.}$$

**La dissolution des métaux.** — Pour nous rendre compte de l'activité de l'élément galvanique, examinons de plus près le processus producteur du courant, que tout d'abord nous pouvons envisager comme une dissolution ou une précipitation du métal de l'électrode; nous voyons immédiatement que les métaux se distinguent en ce qu'ils sont toujours chargés positivement, c'est-à-dire que c'est sous forme d'ions positifs qu'ils sont capables d'entrer en solution; soit que, par exemple, par l'électrolyse d'un nitrate nous transformions l'argent employé comme anode en nitrate d'argent, soit que nous transformions le zinc en sulfate de zinc en le plongeant simplement dans de l'acide sulfurique étendu, dans toutes ces circonstances les ions du métal entrent en solution et y demeurent en liberté ou bien s'unissent à l'ion négatif du sel en solution en formant des molécules électriquement neutres.

Ainsi le phénomène de la dissolution des métaux nous apparaît sous un jour particulier; nous voyons que dans ce processus chimique les forces de nature électrique jouent un rôle prépondérant, et effectivement nous pouvons par les considérations que nous avons développées expliquer d'une façon simple et naturelle l'activité électromotrice des métaux, en nous aidant de la conception que nous nous sommes faite du phénomène de la dissolution en général (T. I, p. 161 et T. II, p. 53).

D'après cela nous attribuerons à un métal une certaine *tension de dissolution* vis-à-vis de l'eau, comme celle que doit posséder toute substance pour un dissolvant quelconque, et nous entendons par là la force expansive qui pousse les molécules de la substance dans la dissolution. Cette force expansive, pour les molécules électriquement neutres, est équilibrée par la pression osmotique de la solution saturée; mais chez les métaux vient

s'ajouter comme signe caractéristique cette circonstance que *les molécules qui, en vertu de leur tension de dissolution, tendent à entrer en solution sont chargées d'électricité positive*. On dit que leur tension de dissolution est « *électrolytique* ».

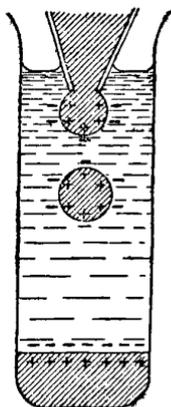
Il est maintenant facile d'embrasser d'un coup d'œil les phénomènes qui se produisent lorsqu'on plonge un métal dans l'eau pure ou dans une solution quelconque. Considérons d'abord le cas où dans la solution les ions du métal ne se trouvent qu'en quantité nulle ou infinitésimale ; alors, sous l'impulsion de la tension de dissolution du métal, un certain nombre d'ions passent dans la solution, et la conséquence immédiate, c'est que la solution se charge positivement et le métal négativement. Mais ces charges électriques fournissent (exactement comme nous l'avons vu dans l'étude de la diffusion des électrolytes, T. I, p. 422) une force qui, d'une part, s'oppose à la pénétration de nouveaux ions métalliques et, d'autre part, repousse de la solution vers le métal les ions qui se trouvent dans la solution. Vu l'énorme capacité électrostatique des ions, cette force atteint une valeur extraordinairement grande avant que des quantités pondérables soient entrées en solution.

Maintenant les choses peuvent se passer de deux façons différentes : Ou bien l'effet de la tension de dissolution du métal se trouve compensé par les charges électrostatiques et un état d'équilibre s'établit ; dans ce cas, ni de nouvelles quantités de métal n'entrent en solution, ni des ions positifs ne sont chassés de la solution. Ceci se produit, par exemple, lorsqu'on plonge de l'argent dans des solutions salines ; de ce que dans ces conditions l'argent ne se dissout pas, on ne doit pas conclure que sa tension de dissolution n'a qu'une valeur inappréciable ; il semble plutôt que cette tension doive se chiffrer par des milliers d'atmosphères, mais que son effet soit compensé par la charge électrostatique que prend la solution par son contact avec le métal.

Ou bien il peut se faire que, par suite de la grandeur de la tension de dissolution, les charges électrostatiques acquièrent une grandeur telle que d'autres ions positifs qui se trouvent dans la solution soient chassés de la solution vers le métal ; on observe ce cas dans la *précipitation d'un métal par un second*, par exemple lorsqu'on plonge du fer dans une solution de sulfate de cuivre, où les ions fer entrent en dissolution, tandis qu'une quantité électriquement équivalente d'ions cuivre, soumis à la répulsion électrostatique de la solution et à l'attraction électrostatique du métal, se déposent sur ce dernier. Nous trouvons le même processus dans le dégagement de l'hydrogène, etc.

Les considérations précédentes ont trouvé une confirmation expérimentale frappante dans les expériences de W. PALMAER (Zeitschr. physik. Chem. 25, 265, 1898). Si, comme le montre la fig. 49, du mercure tombe goutte à goutte dans une solution qui ne contient que peu d'ions mercure, sur chaque goutte vont se déposer des ions mercurieux, car le mercure, qui est un métal noble, n'a qu'une faible tension de dissolution. Quand les gouttes s'unissent au mercure qui est au fond, leur charge disparaît, c'est-à-dire que là elles restituent des ions mercurieux à la solution. Nous voyons donc que là où de nouvelles surfaces de mercure se forment continuellement, c'est-à-dire à l'orifice d'écoulement de l'entonnoir, la solution s'appauvrit en sel de mercure, tandis qu'à l'endroit où les gouttes de mercure se réunissent en faisant ainsi diminuer la surface de contact de l'électrolyte et du métal, la solution doit s'enrichir en sel de mercure. On avait depuis longtemps observé que des différences de potentiel s'établissent entre le mercure qui tombe par gouttes et celui qui est en repos ; j'avais montré alors (voir mon rapport sur l'électricité de contact, Beilage zu Wied. Ann., 1896, Heft 8) que, dans le sens des considérations qui viennent d'être développées, il ne s'agit ici d'autre chose que d'une pile de concentration (voir plus loin), et PALMAER a réussi à prouver par l'expérience qu'effectivement il se produit des variations de concentration dans le sens prévu : il a pu le montrer non seulement par les mesures des différences de potentiel de petites électrodes de mercure introduites dans la solution, mais encore avec une certitude absolue par une méthode purement chimique (ibid., 28, 237, 1899).

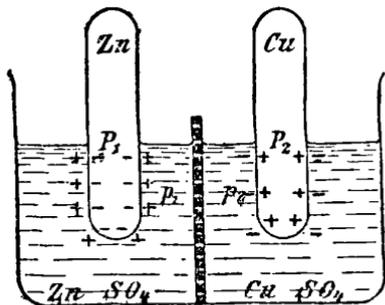
Fig. 49.



**Théorie de la production du courant.** — Les développements contenus dans le paragraphe précédent nous donnent immédiatement une notion précise de la production du courant dans les systèmes chimiques électromoteurs contenant un métal. Pour fixer les idées, nous prendrons un exemple particulier, celui de l'élément DANIELL.

Une lame de zinc (fig. 50) plonge dans la solution d'un sel de zinc (p. ex. de  $ZnSO_4$ ) et une lame de cuivre dans la solution d'un sel de cuivre ( $CuSO_4$ ) ; par suite de sa grande tension de dissolution, le zinc va émettre

Fig. 50.



dans la solution une certaine quantité d'ions positifs, tandis que, inversement, supposé que la pression osmotique des  $p_2$  ions cuivre soit assez grande, ces ions se déposent sur le cuivre, qui se trouve ainsi être chargé positivement.

Si l'élément n'est pas fermé, ni les ions zinc ni les ions cuivre ne peuvent passer dans la solution, parce que les tensions de dis-

solution électrolytique de ces métaux sont équilibrées par les charges électriques qu'ils ont prises par le passage des ions (en quantité infinitésimale) dans la solution, et ainsi tout changement chimique dans l'élément devient impossible.

Mais ceci change dès que les deux pôles de l'élément sont en communication conductrice, parce que les tensions électriques dues à la dissolution et à la précipitation respectives des deux métaux se trouvent égalisées, et en fait la réaction se fait dans un sens tel que le métal qui a la plus grande tension de dissolution envoie ses ions dans la solution et qu'inversement le métal dont la tension de dissolution est la plus faible se précipite. En conséquence, dans l'élément de DANIELL c'est le zinc qui se dissout et une quantité équivalente de cuivre se dépose, puisque la force qui tend à faire entrer les ions en dissolution est plus grande pour le zinc que pour le cuivre. La dissolution du zinc et la précipitation du cuivre a pour conséquence nécessaire un mouvement de l'électricité positive du cuivre au zinc dans le circuit extérieur, c'est-à-dire *la production d'un courant électrique* dans le sens indiqué.

Nous avons vu plus haut que la pression osmotique des ions d'un métal agit en sens inverse de la tension de dissolution de ce métal; la force qui pousse les ions zinc dans la dissolution sera donc d'autant moindre que le sulfate de zinc est plus concentré, et de même la force qui produit la séparation des ions cuivre sera d'autant plus grande que le sulfate de cuivre sera en solution plus concentrée. La force électromotrice de l'élément de DANIELL doit donc augmenter si l'on dilue davantage la solution de sulfate de zinc et diminuer si l'on dilue celle de sulfate de cuivre, ce que l'expérience confirme parfaitement.

De la formule établie plus loin on déduit pour la force électromotrice de l'élément de Daniell :

$$E = \frac{RT}{2} \left( Lg \frac{P_1}{p_1} - Lg \frac{P_2}{p_2} \right)$$

en ne tenant pas compte de la très petite différence de potentiel qui règne à la surface de contact des deux électrolytes. •

**Piles de concentration.** — Les considérations qui précèdent nous conduisent immédiatement à une expression très simple de la différence de potentiel entre un métal et une solution qui contient une quantité plus ou moins grande des ions de ce métal. Soit A le travail qui est fourni par la dissolution dans l'électrolyte d'un équiv. gr. électrochimique du métal de l'électrode, la

pression osmotique des ions univalents du métal étant  $p$ ; on a évidemment

$$A = E,$$

$E$  désignant la différence de potentiel cherchée. Faisons varier la pression osmotique de  $p$  à  $p + dp$ , le travail devient  $A + dA$  et la différence de potentiel  $E + dE$ . Dissolvons maintenant un équiv. gr. électrochimique,  $dA$  est simplement égal au travail qui est produit lorsque cet équiv.-gr. passe de la pression  $p + dp$  à  $p$ . Celui-ci est  $p dv$  ( $v$  étant le volume qu'occupe l'équiv.-gr. dans la solution); ainsi

$$dE = dA = p dv = - RT \frac{dp}{p},$$

ou, par intégration

$$E = - RT \operatorname{Lg} p + \text{const.},$$

et, par transformation,

$$E = RT \operatorname{Lg} \frac{P}{p}.$$

Dans cette équation,  $E$  devient égal à zéro lorsque  $P = p$ , et ainsi  $P$  représente simplement la tension de dissolution électrolytique du métal considéré. Au lieu de calculer avec  $p$ , nous pouvons employer la concentration  $c$  des ions, qui est proportionnelle à  $p$ , et nous avons

$$E = RT \operatorname{Lg} \frac{C}{c}, \quad (\text{II})$$

$C$  étant la concentration qui correspond à la pression osmotique  $P$ . Dans ce qui suit nous désignerons aussi  $C$  comme tension de dissolution.

L'équation

$$A = E = \text{const.} - RT \operatorname{Lg} c$$

se déduit d'ailleurs aussi directement de la théorie du potentiel thermodynamique, p. 260.

S'il s'agit de la dissolution, non plus d'un ion univalent, mais d'un ion de valence  $n$ , on a

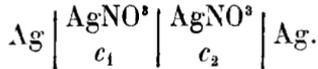
$$dA = - \frac{RT}{n} \frac{dp}{p},$$

et, par conséquent

$$E = \frac{RT}{n} \operatorname{Lg} \frac{C}{c}.$$

Les équations précédentes, que j'ai établies en 1889, contiennent aussi bien la théorie du courant électrique que celle de la polarisation électrolytique.

Considérons maintenant le cas où deux électrodes d'un même métal univalent sont plongées dans deux solutions inégalement concentrées d'un même sel du métal; nous avons une pile de concentration construite selon le schéma



Dans cette combinaison galvanique nous avons trois surfaces de contact des divers conducteurs et, par conséquent, trois différences de potentiel, que nous pouvons calculer chacune séparément, et dont la somme constitue la force totale de la pile. A la surface de contact *métal-électrolyte*, nous avons la force  $RT \text{ Lg } \frac{C}{c_1}$ ; à la surface de contact des deux solutions, la force  $\frac{u-v}{u+v} RT \text{ Lg } \frac{c_1}{c_2}$  (p. 343), et à l'autre contact *métal-électrolyte*, la force  $-RT \text{ Lg } \frac{C}{c_2}$ , et ainsi la force électromotrice totale de la pile est

$$E = RT \text{ Lg } \frac{C}{c_1} + \frac{u-v}{u+v} RT \text{ Lg } \frac{c_1}{c_2} - RT \text{ Lg } \frac{C}{c_2} = -\frac{2v}{u+v} RT \text{ Lg } \frac{c_1}{c_2}.$$

Si, par exemple,  $c_1 = 0,1$  et  $c_2 = 0,01$  mols par litre, on a à la température ordinaire (d'après p. 345),

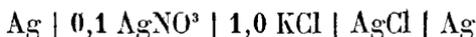
$$E = 2,0,522,0,0577 = 0,0604 \text{ volts}$$

$\left(\frac{v}{u+v} = 0,522, \text{ T. I, p. 418}\right)$ ; l'expérience a donné 0,055 volts, valeur un peu plus faible. Mais il est à remarquer que dans les solutions employées la dissociation électrolytique n'était pas complète; en en tenant compte, le calcul donnerait 0,057, nombre dont l'accord avec celui de l'expérience est satisfaisant. — Plongeons deux électrodes métalliques dans la même solution d'un électrolyte indifférent; ajoutons à la solution au voisinage d'une des électrodes une petite quantité d'ions du même métal jusqu'à une concentration  $c_1$ , et autour de la seconde électrode, des ions jusqu'à concentration  $c_2$ ; si  $c_1$  et  $c_2$  sont petits en comparaison de la concentration de l'électrolyte indifférent employé, la force aux surfaces de contact des deux électrolytes s'annule à peu près, car, puisque dans ces conditions la conduction se fait presque exclusivement par l'électrolyte indifférent, il n'y a à peu près aucun travail osmotique produit dans l'électrolyte, et pour les

pires de concentration construites selon ce type, on a la formule simple

$$E = \frac{RT}{n} \text{Lg} \frac{c_2}{c_1} .$$

La force électromotrice de telles piles peut même dans certaines conditions devenir très considérable, si, par exemple, nous faisons l'une des concentrations ( $c_1$  ou  $c_2$ ) excessivement faible; ainsi la force électromotrice de la pile



a été trouvée égale à 0,51 volts; la force électromotrice relativement élevée de cette pile possédant deux électrodes métalliques identiques s'explique parce que la pression osmotique des ions argent dans la solution de nitrate d'argent est considérable, tandis qu'elle est extrêmement minime dans la solution de chlorure de potassium contenant du chlorure d'argent en suspension, à cause de la faible solubilité du chlorure d'argent, qui est encore en outre diminuée par la présence des ions chlore. Nous pouvons même confirmer quantitativement cette manière de voir:  $c_1 = 0,1$  ion-gr. par litre, puisque la solution de nitrate d'argent était 0,1 normale;  $c_2$  serait, à 20°, d'après p. 246,  $1,1 \times 10^{-5}$ , s'il n'y avait pas de chlorure de potassium en présence, et comme ce dernier est en solution normale, la solubilité, d'après p. 111, tombe à  $(1,1 \times 10^{-5})^2 = 1,21 \times 10^{-10}$ . Ainsi on calcule pour la force électromotrice de la pile

$$0,058 (9 - \log_{10} 1,21) = 0,52 \text{ volt,}$$

ce qui est assez proche de la valeur donnée par la mesure directe (0,51); si l'on tenait compte de ce que la dissociation électrolytique de KCl et de AgNO<sub>3</sub> n'est pas complète, on trouverait une valeur encore un peu plus faible (1).

S'il s'agit de la dissolution d'ions négatifs (comme c'est le cas, par exemple, d'une électrode de platine chargée de chlore), il y a un changement de signe de la différence de potentiel; on a alors

$$E = -RT \text{Lg} \frac{C_1}{c_1} = RT \text{Lg} \frac{c_1}{C_1} \quad \text{(III)}$$

Recouvrons le mercure de chlorure mercurieux très peu soluble; lors du passage du courant par cette électrode, suivant le sens, du calomel se formera ou se réduira; en d'autres termes, des ions chlore sortiront de la solution ou y entreront. Une telle électrode se comporte donc au point de vue électrolytique comme si elle était faite d'une modification métallique et conductrice du chlore, et l'équation (III) précédente y trouve son application. De telles électrodes, qui

(1) Voir GOODWIN, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 577 (1894).

sont formées d'un métal recouvert d'un de ses sels peu solubles et qui sont baignées d'une solution où la concentration des anions est  $c_1$ , ont été désignées p. 325 sous le nom d'*électrodes réversibles de seconde espèce*, tandis que les électrodes pour lesquelles s'applique la formule (II) sont des *électrodes réversibles de première espèce*. — Qu'on puisse d'ailleurs ramener les électrodes de seconde espèce à celles de première, c'est ce qui résulte des calculs que nous avons faits pour l'électrode de seconde espèce Ag(AgCl).

Si l'on considère la pile de concentration



on peut à l'aide des équations (I) et (III) calculer sa force électromotrice, exactement comme nous l'avons fait p. 331 pour les piles de concentration à électrodes de première espèce. On obtient ainsi :

$$E = \frac{2u}{u+v} RT \text{Lg} \frac{c_1}{c_2}.$$

Par exemple, j'ai trouvé (*Zeitschr. physik. Chem.* **4**, 161, 1889).

Chlorure	$c_1$	$c_2$	E	
			obs.	calc.
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0939
KCl	0,1	0,01	0,0532	0,0542
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0336

Dans la première de ces trois combinaisons la force qui agit à la surface commune des deux électrolytes s'ajoute à la force totale ; dans la troisième elle se retranche de la force totale ; dans la seconde elle est presque nulle.

**Tensions normales et anormales.** — D'après l'équation

$$E = \frac{RT}{n} \text{Lg} \frac{C}{c},$$

la différence de potentiel *métal* | *électrolyte* varie de  $\frac{0,058}{n}$  volts quand la concentration des ions de valence  $n$  varie dans le rapport de 10 ; les variations de la force électromotrice sont donc toujours relativement faibles quand on opère avec des concentrations moyennes, et même lorsque la concentration des ions devient plusieurs fois plus grande ou plus petite, la force électromotrice ne varie que de quelques centièmes. Il en est autrement lorsque la concentration des ions est réduite dans le rapport de quelques puissances de 10 ; alors la force électromotrice éprouve des changements considérables.

Ainsi l'argent a dans les solutions de concentration moyenne

d'un sel d'argent à peu près la même tension ; si par un moyen quelconque on écarte les ions d'argent de la solution, la tension éprouve une variation considérable. C'est ce qui peut se faire par deux procédés : ou bien on précipite les ions argent sous forme de sel insoluble au moyen d'un réactif approprié (par exemple un chlorure), ou bien on ajoute un réactif (par exemple le cyanure de potassium) (voir p. 120) qui forme avec les ions argent un sel complexe et les enlève ainsi à la solution. De ces deux façons il est possible de réduire la concentration des ions d'argent dans un rapport énorme, de plusieurs puissances de 10, par exemple, et l'on trouve que dans de telles solutions les métaux présentent une différence de tension « anormale », bien différente de celle qu'ils possèdent dans les solutions plus riches en ions, où l'on observe des tensions « normales ».

Si l'on plonge un métal dans une solution qui ne contenait pas primitivement d'ions de ce métal, on observe, contrairement à ce qui a lieu dans les cas ci-dessus considérés, des tensions variables et incertaines ; des traces du métal entrent même en solution en quantités plus ou moins grandes, suivant les conditions (par exemple sous l'action de l'oxygène de l'air), et à ces quantités dissoutes en quelque sorte accidentellement correspondent naturellement des forces électromotrices tout à fait accidentelles.

Comme exemple montrant combien peut varier par la précipitation la tension d'un métal par rapport à l'électrolyte, nous avons déjà considéré p. 351 une pile de concentration à électrodes d'argent d'une force électromotrice exceptionnellement élevée. — Si dans l'élément de DANIELL on ajoute au cuivre une solution suffisamment concentrée de cyanure de potassium, les ions cuivre sont absorbés de telle sorte que la force électromotrice de l'ensemble change de signe, c'est-à-dire que le cuivre se dissout et que le zinc se dépose. — On trouve chez HIRROFF (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 393, 1892), qui le premier a étudié de tels cas d'une façon approfondie, une série d'exemples analogues, et de même dans l'ouvrage d'OSTWALD (*Lehrbuch der allg. Chem.*, II Aufl., T. II), où sur la base de ma formule est donnée l'explication qualitative de cette anomalie des forces électromotrices, tandis que le calcul quantitatif avait été fait pour la première fois dans la 1<sup>re</sup> édition (1893) de ce traité.

**Piles à gaz.** — Le platine chargé d'hydrogène se comporte au point de vue électrolytique comme une électrode faite d'hydrogène métalliquement conducteur, et le platine chargé d'oxygène comme une électrode d'oxygène aussi métalliquement conducteur. Si ces électrodes sont plongées dans la solution d'un électrolyte, nous avons une combinaison galvanique dont la force électromotrice est

$$E = RT \operatorname{Lg} \frac{C}{c} + \frac{RT}{2} \operatorname{Lg} \frac{C_1}{c_1} = \frac{RT}{2} \operatorname{Lg} \frac{C^2 \cdot C_1}{c^2 \cdot c_1} ;$$

$C$  et  $C_1$  sont les tensions de dissociation des deux électrodes ;  $c$  et  $c_1$  sont les concentrations des ions hydrogène et des ions oxygène, ceux-ci ayant une charge double. Comme dans les solutions aqueuses diluées

$$c^2 \cdot c_1 = \text{const.},$$

E est indépendant de la nature de la substance dissoute ; à la température ordinaire il a la valeur de 1,23 volts (p. 334), très importante pour les calculs électrochimiques.

La tension d'une électrode d'hydrogène présente une grande différence (0,8 volt environ) dans les solutions acides et alcalines, parce que les ions hydrogène possèdent dans les deux cas des concentrations excessivement différentes (p. 91), et la même chose a lieu naturellement pour les électrodes d'oxygène. Les formules précédentes permettent de calculer tous ces rapports quantitativement.

On peut de la même façon, à l'aide de la théorie osmotique, faire la théorie de toutes les piles à gaz qui contiennent comme électrolyte des solutions diluées. Toutefois il est à remarquer que la tension de dissociation d'une électrode chargée d'un gaz, dépend de l'état de saturation de l'électrode par le gaz et naturellement la tension de dissolution augmente avec la concentration du gaz dissous (Voir éq. (1), p. 333).

**Piles d'oxydation et de réduction.** — Au point de vue chimique un oxydant est caractérisé parce qu'il peut dégager de l'oxygène, et un réducteur parce qu'il peut dégager de l'hydrogène. Dans certains cas spéciaux cette propriété va jusqu'à donner lieu à un dégagement de gaz très apparent : le peroxyde d'hydrogène produit à la surface du platine un dégagement tumultueux d'oxygène ; la solution d'un sel chromeux, un dégagement d'hydrogène, etc. Il est manifeste que la force oxydante ou réductrice est d'autant plus grande que le dégagement gazeux peut se faire avec une plus grande pression.

Plongeons donc des électrodes de platine dans des solutions qui contiennent un oxydant ou un réducteur ; elles se chargeront d'oxygène ou d'hydrogène ; combinons un élément selon le schéma

Pt | Oxydant | Solution indifférente | Réducteur | Pt,

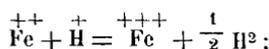
nous avons une pile à gaz tonnant, avec cette particularité que, suivant la nature de l'oxydant ou du réducteur, la charge en oxygène ou en hydrogène peut être plus grande ou plus petite que si elle se faisait sous la pression atmosphérique comme dans

la pile à gaz ordinaire. En d'autres termes les valeurs  $C_1$  et  $C$  dans les formules du paragraphe précédent dépendent de la nature des réactifs employés.

Il résulte de là que (pour une charge demeurant constante du platine) la différence de potentiel de chaque électrode par rapport à la solution dépend de la concentration des ions hydrogène et hydroxyle, et que s'il y a en même temps plusieurs oxydants dans la solution, celui-là déterminera la différence de potentiel, qui est le plus fort, c'est-à-dire qui charge le plus fortement l'électrode d'oxygène. La même chose est évidemment vraie pour les réducteurs.

Quand un oxydant et un réducteur sont en même temps dans une solution, il se produit souvent, mais pas toujours, une action chimique; celle-ci se produira dès qu'on introduira du platine dans la solution et que la charge de gaz aura atteint une certaine valeur, car l'hydrogène et l'oxygène occlus dans le platine réagissent énergiquement.

Pour calculer la relation entre la différence de potentiel et la concentration des substances réagissantes, il faut dans chaque cas particulier établir l'équation de réaction pour le dégagement de l'oxygène. Le sulfate ferreux, par exemple, charge le platine selon l'équation



donc la charge en hydrogène est proportionnelle à la concentration des ions ferreux et des ions hydrogène, et en raison inverse de celle des ions ferriques. Voir à ce sujet le travail riche en observations intéressantes de PETERS, *Zeitschr. physik. Chem.* **26**, 493 (1898). Qu'une électrode de palladium plongée dans un réducteur se charge d'hydrogène, c'est ce qui a pu être montré directement par la diffusion de l'hydrogène dégagé à travers l'électrode (NERNST et LESSING, *Gott. Nachr.*, **22** Febr. 1902). — C'est OSTWALD qui a le premier exprimé que la grandeur de la force électromotrice mesure l'action oxydante ou réductrice des substances réagissantes; voir *Allg. Chem.* 2 Aufl., II, p. 883 et suiv. : Leipzig, 1893).

**Théorie de l'électrolyse.** — Considérons une cellule électrolytique avec deux électrodes inattaquables; lors de l'électrolyse les cations devront se dégager à la cathode et les anions à l'anode; désignons par  $\varepsilon_1$  la force électromotrice dont nous avons besoin pour le premier effet et par  $\varepsilon_2$ , celle qui correspond au second; alors la force contre-électromotrice de polarisation est

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Le cation se dégagera d'autant plus facilement à la cathode que sa concentration sera plus forte, et d'autant plus difficilement que la dilution est plus grande ; par des considérations semblables à celles que nous avons développées p. 349, nous trouvons

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{n} \text{Lg} \frac{c_1}{c_1}$$

et

$$\varepsilon_2 = - \frac{RT}{n} \text{Lg} \frac{c_2}{c_2} .$$

Maintenant si nous avons simultanément diverses espèces de cations et d'ions en dissolution, cas qui se présente toujours lorsque nous opérons avec des solutions aqueuses, dans lesquels, outre les ions de la substance dissoute, se trouvent aussi ceux de l'eau, *l'électrolyse aura lieu lorsque la force électromotrice E, que l'on désigne généralement sous le nom de tension de décomposition, sera devenue assez grande pour séparer l'une des espèces présentes de cations et l'une des espèces d'anions.* Le grand mérite que LE BLANC (1) s'est acquis dans la théorie de la décomposition électrolytique, c'est d'avoir insisté sur ce point et de l'avoir démontré expérimentalement d'une façon parfaite, complétant ainsi les expériences plus anciennes de HELMHOLTZ, BERTHELOT et autres. LE BLANC a montré aussi que les idées et les formules que j'ai introduites pour la production du courant galvanique s'appliquent également au phénomène inverse, à l'électrolyse, et il a ainsi posé la base de la théorie osmotique de l'électrolyse ; il a d'ailleurs fait de nombreuses et importantes applications de son principe.

Ainsi, par exemple, il est devenu possible (2), de séparer électrolytiquement divers métaux les uns des autres par l'emploi de tensions différentes ; ce n'est pas la densité du courant qui exerce l'influence prépondérante sur le phénomène électrolytique primaire, mais bien la *tension aux électrodes*.

Dans le tableau suivant, que WILSMORE (3) a calculé, sont rassemblées, d'après un examen critique des mesures existantes, les différences de potentiel pour les électrodes les plus importantes.

(1) Zeitschr. physik. Chem. **8**, 299 (1891) ; **12**, 333 (1892).

(2) C'est ce qu'avait déjà montré M. KILIANI (1883) ; sur les conseils de LE BLANC, H. FREUDENBERG a poursuivi le développement de cette idée, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 97 (1893).

(3) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 291 (1900).

*Tensions de décomposition**pour des concentrations normales*

$\varepsilon_1$ (cations)		$\varepsilon_2$ (anions)
Mg + 1,482		I — 0,520
Al + 1,276	H = ± 0	Br — 0,993
Mn + 1,073		O — 1,23*
Zn + 0,770		Cl — 1,353
Cd + 0,420		OH — 1,68*
Fe + 0,344		SO <sup>4</sup> — 1,9
Co + 0,232		CH <sup>3</sup> COO — 2,5
Ni + 0,228		HSO <sup>4</sup> — 2,6
Pb + 0,151		
Cu — 0,329		
Hg — 0,753		
Ag — 0,771		

Ces nombres (voir les formules précédentes) se rapportent aux concentrations normales des ions ; une réduction de la concentration au 1/10 élève, d'après ce que nous avons vu p. 352, les valeurs de  $\frac{0,058}{n}$  volts ( $n$  = le nombre des charges élémentaires ou la valence chimique de l'ion). La tension de l'hydrogène est prise égale à zéro ; comme nous avons toujours une anode et une cathode, on peut ajouter à tous les nombres précédents un terme additif quelconque mais égal, c'est-à-dire qu'on peut disposer arbitrairement de l'une des valeurs. Les valeurs pour OH et pour H (distinguées par un astérisque) se rapportent à une *solution de concentration normale des ions hydrogène*. Pour séparer O aussi bien que OH d'une solution de concentration normale en OH, il faut 0,8 volt de moins, et pour mettre H en liberté de la même solution, il faut 0,8 volt de plus, que d'une solution acide, ainsi qu'on peut le calculer d'après la concentration des ions de l'eau.

Des nombres précédents on peut tirer une série de conclusions importantes. Ainsi nous pouvons indiquer immédiatement les tensions de décomposition de toutes les combinaisons d'ions. Le bromure de zinc, par exemple, a besoin pour se décomposer de  $0,99 + 0,77 = 1,76$  volts, si les ions se trouvent en concentration normale. La décomposition de l'acide chlorhydrique exige  $1,353 + 0 = 1,353$  volts, etc. Nous voyons qu'on peut facilement par électrolyse séparer l'argent du cuivre, puisque la différence de leurs tensions de dissolution atteint presque 0,5 volt ; mais la séparation électrolytique de l'iode et du brome ou du brome et du

chlore est aussi réalisable (1). La décomposition électrolytique de l'iodure d'argent en solution normale, d'après les nombres précédents, non seulement n'exigerait aucune force, mais fournirait au contraire une force électromotrice de 0,26 volt ( $0,52 - 0,78 = -0,26$ ). Mais en raison de sa très faible solubilité l'iodure d'argent ne peut être obtenu avec de telles concentrations, et même nous pouvons déduire des nombres précédents que l'iodure d'argent *stable* doit être extrêmement peu soluble à la température ordinaire, conclusion qu'il est évidemment facile de généraliser.

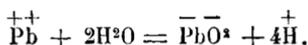
Naturellement les nombres précédents donnent en même temps la force électromotrice des éléments de pile que l'on peut former avec les électrodes indiquées; ainsi, par exemple, on trouve pour l'élément de DANIELL  $0,770 + 0,329 = 1,099$  volts.

Comme autre exemple, qui nous conduira à quelques considérations intéressantes, nous prendrons l'électrolyse de l'acide sulfurique. On sait qu'à la cathode se dégage de l'hydrogène et à l'anode de l'oxygène, pourvu qu'on opère avec des électrodes inattaquables. Du tableau précédent nous déduisons que l'électrolyse a lieu lorsque l'on emploie une tension supérieure à 1,23 volts; avec cette tension peuvent se dégager à la cathode les ions hydrogènes et à l'anode les ions oxygène à double charge. On trouve effectivement que si la cathode est une petite pointe de platine et l'anode une grande lame de platine platiné, l'hydrogène se dégage tumultueusement à la petite pointe, et que l'électrolyse peut se continuer assez longtemps avec cette force. Nous avons donc ici l'inverse de la pile à gaz considérée p. 354. Mais prenons comme cathode une grande lame de platine chargée d'hydrogène, et comme anode une petite pointe de platine; des bulles n'apparaissent que pour des forces supérieures à 1,66 volts, c'est-à-dire lorsque le point de décomposition des ions hydroxyle est dépassé, et l'électrolyse ne devient réellement tumultueuse que pour des forces électromotrices encore plus élevées, pour lesquelles les ions  $SO_4$  sont eux-mêmes éliminés par électrolyse. Les ions oxygène à double charge y sont même en si faibles quantités qu'ils ne peuvent donner lieu à une électrolyse courante, au contraire des ions hydrogène, qui sont abondants dans la solution et peuvent par conséquent se dégager en grande quantité dès qu'on a une tension suffisante. La chose est déjà plus favorable pour les ions hydroxyle, dont la concentration est beaucoup plus grande que celle des ions oxygène à charge double; mais pour qu'une électrolyse énergique puisse avoir lieu, la tension doit être assez

(1) V. SERPILLETAD, *Z. phys. Chem.*, 4, 539 (1898).

grande pour qu'une espèce d'ions qui s'y trouve en grande concentration puisse se séparer à l'anode comme à la cathode. — Dans l'électrolyse des acétates, il se dégage, comme l'a montré PREUNER (1), principalement de l'oxygène aussi longtemps que la tension anodique est inférieure à 2,5 volts; au-dessus de cette tension, il se forme des quantités notables d'éthane et d'acide carbonique qui proviennent de la décharge de l'ion acétique (p. 357).

Dans l'électrolyse des sels de plomb on observe qu'il se dépose du plomb à la cathode et du peroxyde de plomb à l'anode. Selon la conception de LIEBENOW (Zeitschr. f. Elektrochemie, 2, p. 420, 1895-96), il ne s'agirait encore ici que d'une électrolyse primaire, car pour lui le sel de plomb se décompose hydrolytiquement suivant l'équation



En réalité on connaît des combinaisons  $\text{PbO}_2\text{Na}_2$ ,  $\text{PbO}_2\text{Ca}$ , etc. Si l'on électrolyse la solution d'un sel de plomb en présence d'un sel de cuivre, c'est du cuivre qui se dépose à la cathode et non du plomb, parce que le premier a une tension de décomposition beaucoup plus faible que le second; finalement tout le plomb se dépose à l'anode sous forme de peroxydes (Procédé de Luckow pour la séparation électrolytique du plomb). — Si on ajoute à un sel de plomb de l'acide oxalique, les ions négatifs de ce dernier se dégagent à l'anode plus facilement que les ions  $\text{PbO}_2$ , tandis que tout le plomb se dépose à la cathode.

Dans l'accumulateur, d'après la manière de voir de LIEBENOW, les ions  $\overset{++}{\text{Pb}}$  se séparent primordialement à la cathode et les ions  $\overset{-}{\text{Pb}}\overset{-}{\text{O}}_2$  à l'anode. Bien qu'en raison de la faible solubilité du sulfate de plomb la solution ne contienne que peu de ces deux ions, elle en reçoit d'une façon continue des deux électrodes. Ce n'est qu'après épuisement du sulfate de plomb que l'acide sulfurique est électrolyté et qu'il se dégage de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode.

Un phénomène très remarquable a été, d'après mes conseils, étudié d'une façon très approfondie par CASPARI (Zeitschr. physik. Chem. 30, 89, 1899); c'est celui de la séparation électrolytique de l'hydrogène qui se fait à la surface du platine platiné avec une tension très peu différente de 0 (0,005 volt), tandis qu'avec les autres métaux elle exige ordinairement des « surtensions » assez considérables; on a trouvé pour ces surtensions :

Au 0,02; Pt (poli) 0,09; Ag 0,45; Cu 0,23; Pd 0,48; Sn 0,53; Pb 0,64; Zn 0,70; Hg 0,78 volt.

Grâce à cette surtension, pendant la charge d'un accumulateur, il ne se dégage pas d'hydrogène à la cathode, mais du plomb s'y dépose, et c'est seulement lorsque le sulfate de plomb est réduit et que la tension s'est élevée que l'hydrogène gazeux se dégage. En conséquence on a pu montrer (NERNST et DOLEZALEK, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 549, 1899-1900) que pour de petites intensités du courant, le sulfate de plomb est réduit plus facilement avec des électrodes de plomb qu'avec des électrodes de platine, de même qu'avec des électrodes à haute surtension (surtout de Hg et de Zn), on obtient des produits de réduction qui sans cela seraient difficiles à obtenir (voir TAFEL, Ber. deutsch.

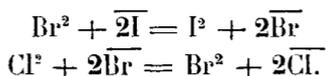
(1) Zeitschr. physik. Chem. 57, 72 (1907).

chem. Ges. **33**, 2209, 1900). — Vraisemblablement l'hydrogène ne peut se dégager sous forme de bulles que lorsque les électrodes, en ont occlus des quantités notables ; dans les métaux qui occluent très peu d'hydrogène, il faut de même que des quantités suffisantes de gaz y aient pénétré par la surtension avant d'obtenir le dégagement de bulles gazeuses.

On retrouve les mêmes phénomènes chez les autres gaz séparables électrolytiquement ; ils ont été étudiés pour l'oxygène par COEHN et OSAKA (Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 68, 1903). Le nickel se comporte d'une façon particulièrement remarquable, car il n'exige que 1,3 volts environ (par rapport à l'hydrogène) pour dégager de l'oxygène sous forme de bulles dans les solutions alcalines, tandis que le platine exige environ 1,7 volts. — Voix pour la théorie de la surtension l'intéressante étude de G. MOLLER (Ann. der Phys. **4**, **27**, p. 665, 1908).

**Applications chimiques de la théorie osmotique.** — Depuis longtemps on a tiré des conclusions chimiques de la série des tensions galvaniques que nous retrouvons dans le tableau de la p. 357, et dont l'expression quantitative est donnée par les tensions de dissolution ou par les tensions de décomposition qui en sont la conséquence ; mais il ne faudrait pas en déduire que toujours le cuivre doit être précipité par le zinc. La concentration des ions, comme nous l'avons déjà fait remarquer est aussi un facteur essentiel, et précisément l'expérience mentionnée (p. 353) avec l'élément de DANIELL prouve que dans des conditions convenables le zinc peut être réduit par le cuivre.

Des conclusions analogues peuvent être tirées des tensions de décomposition des anions ; ainsi l'on sait que le brome peut déplacer l'iode des iodures, que le chlore peut déplacer le brome des bromures ; ces réactions se font rapidement et jusqu'à des limites très reculées (on peut d'ailleurs, suivant les principes ci-dessus développés, calculer ces limites d'après les tensions de dissolution). Nous avons ici les réactions simples :



Nous voyons de plus que le chlore peut dégager de l'oxygène d'une solution acide, mais non le brome ni l'iode. On sait aussi que le dégagement de l'oxygène par l'iode est extrêmement lent, en opposition avec la rapidité avec laquelle le chlore peut enlever au brome ses charges négatives. Ceci ne peut nous surprendre après ce que nous avons déjà vu ; en effet, le chlore, pour passer à l'état d'ions, a besoin de l'oxygène  $\overline{\text{O}}$ , qui n'existe qu'en quantité extrêmement faible, car l'ion  $\overline{\text{OH}}$ , beaucoup plus abondant, et qui par perte de sa charge négative pourrait fournir une quantité d'oxy-

gène équivalente au chlore, retient sa charge en solution acide plus fortement de 0,3 volt que l'ion chlore.

Une des réactions les plus intéressantes, c'est la *décomposition de l'eau par les métaux avec dégagement d'hydrogène*; nous pouvons facilement, d'après nos considérations précédentes (p. 335), déduire les lois de ce phénomène. Les forces électriques que nous avons considérées n'agissent pas seulement sur les ions du métal employé, mais encore sur tous les autres ions qui peuvent exister dans le système, par exemple sur les ions hydrogène qui se trouvent dans toute solution aqueuse. La séparation des ions hydrogène doit se faire dès que la *pression osmotique des ions hydrogène et l'attraction électrostatique peuvent vaincre la tension électrolytique de dissolution de l'hydrogène à la pression atmosphérique*, c'est-à-dire qu'on doit avoir  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$  ou bien  $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$ , expressions où l'indice 1 se rapporte au métal, et l'indice 2 à l'hydrogène, et  $n_1$  est la valence chimique du métal en question.

En conséquence, nous voyons que les circonstances favorables pour la décomposition de l'eau sont :

1° une forte pression osmotique des ions hydrogène,

2° une grande attraction électrostatique et par suite une grande tension de dissociation du métal et une faible pression osmotique antagoniste des ions de ce métal.

Le potassium décompose l'eau tumultueusement en toutes circonstances par l'effet de sa très grande tension de dissolution électrolytique, parce que nous ne pouvons faire la pression osmotique des ions hydrogène assez petite, ni celle des ions potassium assez grande pour empêcher sa dissolution. — Le zinc possède une tension de dissolution suffisante pour décomposer l'eau en solution acide, mais il deviendra incapable de le faire si nous rendons très grande la concentration des ions zinc et très petite celle des ions hydrogène, par conséquent si nous plongeons le zinc dans une solution neutre de sulfate de zinc. Dans les solutions fortement alcalines il peut de nouveau décomposer l'eau avec vivacité, malgré que la concentration des ions hydrogène y soit extraordinairement faible, parce que, par suite de la formation de zincates, la concentration des ions zinc prend ici une valeur excessivement faible. Le mercure, malgré sa faible tension de dissolution, dégage de l'hydrogène dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, parce qu'ici la concentration des ions hydrogène est grande et que celle des ions mercure est minime, la faible solubilité du chlorure mercurieux étant encore diminuée

par la présence d'une grande quantité d'ions chlore. Le cuivre, dont les ions, comme nous l'avons vu, sont fortement retenus par le cyanure de potassium, dégage tumultueusement de l'hydrogène dans une telle solution, malgré le titre alcalin de celle-ci.

Les considérations précédentes ne s'appliquent naturellement que pour le dégagement réversible de l'hydrogène, que nous pouvons toujours obtenir en entourant le métal employé d'un fil de platine (il vaut mieux que ce fil soit platiné). Autrement l'hydrogène ne se dégage que lorsque l'on a

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 + \eta,$$

$\eta$  représentant les surtensions indiquées p. 359. L'électrode de plomb spongieux d'un accumulateur, par exemple, ne dégage pas d'hydrogène dans de l'acide sulfurique modérément concentré, bien qu'ici  $\varepsilon_1$  soit plus grand que  $\varepsilon_2$ ; mais elle le fait dès qu'on la touche avec un fil de platine. Dans l'acide très concentré, il y a un dégagement spontané, parce que l'inégalité précédente est réalisée.

Les conditions ci-dessus exposées du dégagement de l'hydrogène par les métaux s'appliquent sans changement à la séparation électrolytique des métaux. Si  $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} < \frac{C_2}{c_2}$ , c'est le métal qui est le plus facilement mis en liberté; si  $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$ , c'est l'hydrogène qui est dégagé. Pour la séparation électrolytique des métaux on devra faire en sorte que la concentration des ions métalliques soit aussi grande et celle des ions hydrogène aussi faible que possible. Dans les solutions aqueuses la concentration des ions hydrogène est inversement proportionnelle à celle des ions hydroxyle; on devra donc choisir le produit des concentrations des ions métalliques et hydroxyle aussi grand que possible. Mais ici en vertu des lois de la solubilité (p. 110), une limite est imposée par la solubilité des hydrates métalliques; si donc on ne peut réussir d'aucune façon à séparer l'aluminium ou le magnésium de leurs solutions aqueuses, la raison n'en est pas seulement dans la grande tension de dissolution de ces métaux, mais encore dans la faible solubilité de leurs hydrates (1).

Les métaux de trop forte tension de dissolution, comme par exemple les métaux alcalins, qui agissent sur l'eau instantanément, ne peuvent naturellement pas s'en séparer sous une forme pure (mais bien sous forme d'amalgame, si on les reçoit dans du mercure). Le cas est d'ailleurs tout à fait semblable pour un élément fortement négatif, comme le fluor; ce dernier met instantanément en liberté l'oxygène de l'eau et il n'a pu être obtenu à l'état de pureté que par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique

(1) Voir GLASER, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355 (1898).

parfaitement anhydre et rendu conducteur par du fluorure de potassium (MOISSAN, 1887).

Les éléments et les radicaux apparaissent aux électrodes dépouillés de leur charge électrique, et leurs affinités, qui à l'état d'ions étaient saturées par leurs charges électriques, et, à l'état de molécules dissoutes non dissociées, l'étaient par les autres composants, deviennent disponibles. Ce qui est particulièrement fréquent, c'est l'union de deux ions dégagés : 2 Cl forment  $\text{Cl}_2$  ; 2 H forment  $\text{H}_2$  ; 2  $\text{HSO}_3^+$  forment l'acide persulfurique  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (explication de F. W. KÜSTER) ; 2  $\text{KCO}_3$  fournissent, d'après v. HANSEN et CONSTAM (1), du percarbonate de potassium  $\text{K}^2\text{C}_2\text{O}_6$ . De nombreuses réactions dites secondaires, c'est-à-dire des actions chimiques des ions dépouillés de leur électricité, peuvent se produire. C'est là-dessus que repose l'application de l'électrolyse à l'oxydation, à la réduction, à la chloration, etc., méthodes qui entre les mains de GATTERMANN, ELBS, LOEB, etc., ont fourni dans ces derniers temps des résultats importants. Du reste ce fait qu'on n'a pas encore pu préparer des combinaisons comme  $\text{S}^2\text{O}_8$ ,  $\text{N}^2\text{O}_8$ , etc. s'explique peut-être par des raisons analogues à celles que nous avons données pour le fluor ; on obtiendrait probablement ces substances en opérant avec un dissolvant plus stable que l'eau (acide fluorhydrique anhydre).

La pression avec laquelle l'ion mis en liberté se dégage à l'état gazeux, ou la concentration avec laquelle il se dissout, ne dépend que de la tension avec laquelle on fait l'électrolyse ; en d'autres termes, *on peut faire varier la masse active d'une façon quelconque par l'emploi de diverses forces polarisantes*. Ainsi, par exemple, il est en notre pouvoir de faire se dégager le chlore à l'anode dans un état de dilution plus que homéopathique, ou bien sous des pressions qui se chiffrent par des millions d'atmosphères, et de le faire *agir chimiquement*. Il n'est donc pas douteux que dans la production des préparations organiques par voie électrochimique on puisse obtenir tous les degrés de chloration possibles par des variations de la tension. Il est vrai que la densité du courant, dont on s'est surtout préoccupé jusqu'alors, varie avec la tension et est en relation étroite avec cette grandeur, mais elle dépend encore de la forme des électrodes et de la résistance spécifique de l'électrolyte employé ; elle ne peut donc être considérée comme la mesure du pouvoir qu'a le courant de chlorer, oxyder, réduire, etc.

(1) Zeitschr. f. Elektrochemie, **3**, 137 et 445 (1897).

Les principes que nous venons de développer ont été appliqués avec plein succès dans un travail de HABER (Zeitschr. f. Elektrochemie, **4**, 506, 1896), où il est montré que l'action réductrice sur le nitrobenzène de l'hydrogène dégagé électrolytiquement ne dépend que du potentiel de la cathode. On a réussi de la sorte à pousser la réduction jusqu'à l'axoxybenzène, en maintenant toujours le potentiel cathodique au-dessous d'une valeur déterminée. Une autre application est donnée dans un travail de DONY-HÉNAULT (Z. f. Elektrochemie, **6**, 533, 1900), qui a oxydé quantitativement, conformément à la loi de FARADAY, l'alcool en aldéhyde, en maintenant le potentiel anodique au-dessous d'une certaine valeur critique ; dans le cas contraire, il se formait en outre de l'acide acétique et d'autres produits de l'oxydation de l'alcool.

**Vitesse des réactions électrochimiques.** — La transformation chimique est toujours proportionnelle à l'intensité du courant, comme l'indique la loi de FARADAY ; mais on observe souvent qu'un phénomène électrochimique, dans des conditions données, ne peut s'élever au-delà d'une certaine valeur, même quand par accroissement de la tension on cherche à augmenter l'intensité du courant.

Bien que l'hypothèse établie p. 163 puisse, on le comprend facilement, s'appliquer au cas actuel, c'est-à-dire qu'on puisse admettre qu'à l'électrode même l'équilibre s'établit d'une façon pratiquement instantanée, on peut voir que la raison de tels ralentissements des phénomènes électrochimiques se ramène à deux circonstances seulement :

1° La substance à traiter (à réduire, oxyder, chlorer, etc.) a besoin d'un certain temps pour se diffuser jusqu'à l'électrode ;  
2° la substance à produire ne se forme qu'intermédiairement par un processus chimique (qui a lieu en phase homogène) qui exige un certain temps.

Pour décider auquel de ces cas on a affaire, on remarquera que dans le premier la vitesse de réaction (l'intensité du courant) augmentera par une agitation énergique, tandis que dans le second elle variera peu ou point (p. 165), et que d'autre part l'influence de la température est beaucoup plus grande dans le second cas.

Ainsi, par exemple, les halogènes sont réduits à la cathode dans la mesure de leur vitesse de diffusion ; le chlorate de potassium, qui à la température ordinaire ne perd son oxygène que d'une façon excessivement lente, est réduit avec une bien plus grande lenteur.

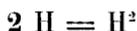
Voir d'autres exemples, ainsi que les déterminations quantitatives, dans NERNST et MERRIAM (1), où l'on trouvera l'indication de la littérature.

(1) *Russch. Univ. in Göttingen*, **51**, 233 (1903).

**Dissolution des métaux.** — On peut évidemment adopter des points de vue analogues pour la dissolution des métaux, qui d'après ce que nous avons vu, est un véritable phénomène électrochimique.

Considérons, par exemple, la dissolution d'un métal de grande tension de dissolution dans des solutions acides ; l'équilibre du dégagement de l'hydrogène devrait s'établir instantanément à la surface limite du métal et de la solution, c'est-à-dire que la dissolution du métal et le dégagement d'hydrogène qui lui est proportionnel devraient être égaux à la vitesse avec laquelle l'acide dissous se diffuse à la surface de séparation.

Maintenant l'expérience nous apprend que, par exemple, le zinc pur se dissout dans les acides beaucoup plus lentement que ne l'indiquerait la quantité d'acide diffusant (1). On a présumé que dans la phase métallique la réaction



se fait lentement (2), de sorte qu'il y a à chaque instant dans le zinc à peu près la concentration d'atomes d'hydrogène qui correspond à la force électromotrice, mais que la formation d'hydrogène ordinaire n'a lieu que lentement. En tout cas il y a une relation intime entre ces phénomènes et ceux de la surtension (p. 359).

**Passivité.** — Souvent les métaux non nobles opposent à leur dissolution électrolytique, dans la polarisation anodique, une résistance beaucoup plus grande que celle que l'on pourrait attendre de leur position dans la série des tensions ; ils ont acquis, comme on dit un « état passif ». Parfois on observe même ce phénomène sans polarisation ; ainsi le fer se comporte vis-à-vis de l'acide azotique comme un métal noble et présente les caractères de l'état passif. Quant aux causes qui font que certains métaux peuvent dans certaines conditions devenir passifs, on a pu dans quelques cas démontrer avec certitude que pendant l'électrolyse le métal considéré se recouvre d'une *combinaison peu soluble* qui ne peut être traversée par les ions métalliques. Un exemple bien étudié (3) nous est offert par la dissolution anodique de l'or dans le cyanure de potassium. En présence de sodium, même en faible quantité, l'or devient passif, tandis qu'il reste actif s'il n'y a aucune trace de

(1) Voir les recherches d'ERICSON-AURÉN et W. PALMAER, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 4 (1904) ; **45**, 182 (1903) ; **56**, 68 (1906).

(2) TAFEL, Zeitschr. physik. Chem., **34**, 200 (1900) ; E. BRUNNER, *ibid.*, **58**, 41 (1907).

(3) COEHN et C. L. JACOBSEN, Zeitschr. anorg. Chem., **55**, 321 (1907).

sodium. On a pu montrer que la raison de cette façon d'être, c'est la formation de cyanure d'or et de sodium peu soluble.

Il n'est pas encore démontré que la cause de la passivité soit toujours la formation d'une couche protectrice peu soluble. Ainsi, par exemple, la formation d'une couche d'oxyde sur le fer est douteuse, parce que l'apparition de la passivité n'est accompagnée d'aucun changement dans le pouvoir réflecteur. D'autre part, ce fait que la passivité disparaît par la polarisation cathodique ou par l'action des réducteurs, témoigne en faveur de l'hypothèse d'une couche d'oxyde protectrice (1).

**Théorie de la polarisation galvanique.** — Une quantité d'électricité lancée dans un voltamètre produit d'abord dans tous les cas des changements de concentration ; la théorie de la polarisation galvanique est donc simplement celle des piles de concentration (2).

Les changements de concentration qui ont une action électromotrice peuvent maintenant consister principalement, ou bien en un changement de la concentration des ions du métal de l'électrode, ou bien en une variation des substances occluses par les électrodes. Nous trouvons le premier cas dans l'électrolyse de l'acide sulfurique avec des électrodes de mercure. Si une quantité d'électricité traverse le système, la concentration des ions mercurieux diminue à la cathode et augmente à l'anode, et il en résulte une différence de potentiel dont la valeur est (p. 351)

$$E = \frac{RT}{n} \text{Lg} \frac{c_1}{c_2} .$$

Comme  $\frac{c_1}{c_2}$  peut devenir excessivement grand, il arrivera dans certains cas que des forces antagonistes considérables se produiront, et en réalité une quantité donnée d'électricité entraînera des variations de concentration d'autant plus grandes que les concentrations des ions du métal des électrodes étaient primitivement plus faibles. — Le second cas se présente, par exemple, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique avec des lames de platine ; comme celles-ci sont chargées de l'oxygène de l'air, on doit les considérer comme des électrodes réversibles (approximativement) par rapport à l'oxygène, et puisque de plus la concentration des

(1) Pour les détails et pour la littérature sur ce sujet, voir le chapitre rédigé par A. COHEN, « Electrochimie » dans le « Lehrbuch de MÜLLER-POUILLET, IV, Abschnitt, Passivität, p. 611.

(2) Voir aussi WARBURG, Wied. Ann. **38**, 321 (1880).

ions oxygène dans l'électrolyte n'est pas modifiée sensiblement par le passage de petites quantités d'électricité, ce sont surtout les variations de concentration de l'oxygène occlus qui sont la source de l'action électromotrice. La valeur de la force électromotrice antagoniste est donnée par la formule

$$E = \frac{RT}{4} \text{Lg} \frac{c_1}{c_2},$$

où  $c_1$  et  $c_2$  sont les concentrations (masses actives) de l'oxygène dans les électrodes ; le facteur  $\frac{1}{4}$  provient de ce que la molécule  $O^2$  est quadrivalente au point de vue électrochimique.

L'étude d'autres particularités est du domaine de la physique pure.

**Calcul des potentiels des électrodes d'après les données thermiques.** — Ce calcul peut se faire à l'aide du nouveau théorème de thermodynamique appliqué aux forces électromotrices dans le chapitre précédent et des formules de la théorie osmotique établies dans ce chapitre.

Dans ce but considérons un exemple particulier, comme l'élément  $Ag | I^2$  ; si  $P_1$  et  $P_2$  désignent les tensions de dissolution des deux électrodes, et  $p_0$  la pression osmotique d'une solution aqueuse saturée d'iodure d'argent, nous trouvons la force électromotrice d'abord par la théorie osmotique, puis par la théorie thermodynamique développée p. 333 et suiv.

$$RT \text{Lg} \frac{P_1}{p_0} + RT \text{Lg} \frac{P_2}{p_0} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - RT \text{Lg} p_0^2 = \frac{U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3}{23046}.$$

Nous voyons ainsi qu'il est possible de calculer les tensions de dissolution (à un même facteur près) caractéristiques de chaque électrode, ou bien les potentiels  $\varepsilon$  des électrodes, à une constante additive près ; cette dernière disparaît naturellement dans les applications numériques, puisqu'on peut prendre arbitrairement la tension électrodiode pour une électrode, par exemple faire la tension de l'électrode hydrogène égale à zéro. Comme la théorie osmotique permet de déterminer la force électromotrice d'une combinaison galvanique quelconque où l'on n'emploie que des solutions aqueuses étendues, nous voyons maintenant comment cette théorie se trouve complétée par les considérations thermodynamiques précédentes, en ce sens que les potentiels électrodiodes, qui pour une température donnée pouvaient être déterminés à l'aide de la théorie osmotique par une mesure à effectuer

pour chaque électrode, sont rendus accessibles à un calcul théorique simple ; on peut, en effet, les déduire des données thermiques et des solubilités (voir tout spécialement le travail de BOULANDER cité p. 339).

D'ailleurs il est évident que pour chaque potentiel électrodi-que  $\varepsilon$  on n'a besoin que d'un seul sel peu soluble ; les solubilités de tous les autres sels peu solubles sont donc également calculables.

**Théorie générale de l'électricité de contact (1).** — Le principe général par lequel on arrive, comme nous l'avons montré dans ce chapitre, à une représentation et à un calcul numérique des différences de potentiel entre diverses substances peut être formulé comme il suit. Nous attribuons aux ions les mêmes propriétés qu'aux molécules électriquement neutres ; considérons maintenant un phénomène dans lequel des molécules éprouvent un changement de lieu (« phénomène moléculaire ») et attribuons-le aux ions libres ; en général il en résultera cette conséquence que, dans le « phénomène ionien » correspondant, une séparation des anions et des cations se produira, ce qui signifie l'apparition d'une différence de potentiel. Nous pouvons évidemment calculer celle-ci si nous connaissons les lois du phénomène moléculaire en question. En raison de l'énorme capacité électrostatique des ions, les quantités qui se séparent réellement sont infinitésimales.

Ainsi, la considération de la diffusion des non-électrolytes (phénomène moléculaire) a conduit à la théorie de la différence de potentiel entre les solutions diluées, en appliquant simplement les lois générales de la diffusion à la diffusion des électrolytes (phénomène ionien). — La comparaison de la solubilité des substances ordinaires avec la solubilité des métaux a conduit à la formule très employée pour la différence de potentiel entre un métal et un électrolyte.

Signalons brièvement quelques exemples. Si une solution n'a pas la même température dans toutes ses parties, il se produit un transport de la substance dissoute suivant la ligne de chute de température, ce qu'on nomme le phénomène de SORET (2). Transportons ce phénomène moléculaire à la solution d'électrolytes, nous arrivons immédiatement à cette conception que le phénomène

(1) Voir mon article « Ueber Berührungselektricität » Beilage zu Wied. Ann. 4896, Heft 8, où se trouve aussi l'indication de la littérature.

(2) Ce phénomène avait déjà été observé avant SORET (1881) par LUDWIG (Wien, Akad. Ber. 20, 339, 1856).

de SORET doit être différent pour les divers ions comme il l'est pour les diverses espèces de molécules, c'est-à-dire qu'il doit s'établir des différences de potentiel dans une solution qui n'a pas la même température en tous ses points.

On voit facilement, comme p. 343, que la condition pour qu'il y ait autant d'ions positifs que négatifs qui se déplacent suivant la ligne de chute de température est exprimée par l'équation

$$U \left( \frac{d\rho}{dx} + c \frac{dP}{dx} + ck' \frac{dT}{dx} \right) = V \left( \frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} + ck'' \frac{dT}{dx} \right),$$

où T représente la température variable, et  $k'$  et  $k''$  les forces qui, en dehors de la pression osmotique, poussent les ions suivant la chute de température. La théorie que VAN'T HOFF avait donnée pour le phénomène de SORET (Zeitschr. physik. Chem. 1, 487, 1887) fait  $k' = k'' = 0$ , ce qui ne doit pas toujours correspondre à la réalité. Il va de soi que l'équation précédente peut sans aucune généralisation nouvelle s'appliquer au cas d'un nombre quelconque de substances dissoutes (voir une étude approfondie sur les piles thermo-électrolytiques de W. DUANE (Wied. Ann. 65, 374 (1898)).

Considérons encore la répartition d'une substance entre deux dissolvants (p. 65) et attribuons, ce qui est justifié par l'analogie, à chaque ion un coefficient de partage spécifique entre deux dissolvants ; il résulterait de là que les ions ne se répartissent pas entre les deux phases en quantités électriquement équivalentes si d'autres forces n'agissent sur eux que celles qui résultent de l'existence du coefficient de partage. Mais maintenant, comme on sait, les ions doivent exister en quantités électriquement équivalentes à l'intérieur d'une phase homogène ; pour qu'il en soit ainsi, l'intervention d'une autre force est nécessaire, et l'on reconnaît facilement que celle-ci doit encore être de nature électrostatique, c'est-à-dire qu'entre deux phases homogènes il doit en général s'établir une différence de potentiel. De tels phénomènes devraient se produire entre autres dans l'occlusion des gaz par les électrodes, dans la précipitation d'un métal sur un autre, et pourraient être invoqués pour l'explication de la polarisation et de la façon d'être des piles variables.

La théorie que nous venons de donner pour l'électricité de contact pourrait s'appliquer sans changement aux non conducteurs (par exemple à l'électricité de frottement dans le contact du verre et de la soie, etc.), qui, selon nos connaissances actuelles, ne sont après tout que de mauvais électrolytes ; toutefois il y a encore cette difficulté que nous ne savons presque rien de la nature de leurs ions. Des observations faites jusqu'ici COEHN (Wied. Ann. 64, 217, 1898) a cependant déduit une loi remarquable, suivant laquelle les substances dont la constante diélectrique a une plus grande valeur sont positives au contact de substances de la constante diélectrique est moindre.

Il nous reste encore à soumettre au même examen critique les *électrons* que nous avons introduits pour expliquer la conduction métallique (T. I, p, 468). Si les métaux sont en quelque sorte des dissolvants contenant des électrons positifs et négatifs avec des concentrations différentes, la considération des déplacements qu'ils éprouvent dans des conditions diverses devrait, comme pour les ions, nous conduire à une théorie de la différence de potentiel dans les métaux de nature différente ou à des températures différentes.

**Conclusion finale.** — Si nous jetons un regard en arrière sur les théories électrochimiques examinées dans les chapitres précédents, nous pouvons dire qu'à l'aide de la théorie osmotique le mécanisme de la production du courant nous paraît dans la plupart des cas expliqué d'une façon satisfaisante, et que nous sommes arrivés à la solution générale du problème qui consiste à calculer les forces électromotrices d'après d'autres phénomènes accessibles à l'observation. Pour certaines catégories d'éléments galvaniques, notamment pour celles où dans l'équation du processus producteur du courant n'interviennent que des substances pures solides ou liquides, nous pouvons, en admettant l'exactitude du théorème thermodynamique développé dans le Chap. V de ce livre, calculer la force électromotrice au moyen des effets thermiques et des chaleurs spécifiques (p. 334 et suiv.). Imaginons maintenant un dissolvant quelconque mis en contact avec les substances en question et par lequel la force électromotrice n'est pas changée, alors nous connaissons aussi la force électromotrice de l'assemblage garni de la solution saturée. Les relations thermodynamiques expliquées dans le chapitre précédent et la théorie osmotique développée dans celui-ci nous permettent de calculer la force électromotrice pour des concentrations quelconques, de sorte que nous pouvons nous considérer comme étant en possession de la solution générale du problème.

---

## CHAPITRE IX

### PHOTOCIMIE (1)

---

**Actions de la lumière.** — Lorsque les vibrations de l'éther rencontrent un système matériel quelconque, elles sont capables de produire deux actions essentiellement différentes : d'une part, elles élèvent la température du système, tandis que leur énergie se transforme partiellement en chaleur ; d'autre part, elles produisent des changements de nature chimique. Nous connaissons déjà le premier phénomène, l'absorption de la lumière (T. I, p. 388) ; l'étude du second sera l'objet de ce chapitre.

L'absorption ordinaire est un phénomène absolument général, puisque toute substance peut transformer partiellement en chaleur l'énergie des vibrations de l'éther, dans une proportion qui dépend, il est vrai, de sa nature et de la longueur d'onde de la lumière, et peut même la transformer totalement moyennant une épaisseur suffisante de la couche qui reçoit le rayonnement ; au contraire on n'observe ce qu'on nomme les « actions chimiques de la lumière » que dans des cas exceptionnels, car il est relativement rare que l'éclairement exerce une influence sur la vitesse de réaction d'un système en voie de transformation ou en état d'équilibre chimique. Toutefois ceci n'autorise pas à nier la généralité de l'action photochimique, mais le plus souvent cette action est trop faible pour être perçue dans les conditions ordinaires de l'observation.

Les actions chimiques de la lumière solaire qui se montrent, par exemple, dans le blanchiment, dans la production de la couleur verte des végétaux, dans l'altération de certaines cou-

(1) Au sujet de ce chapitre, voir les articles de LUTHER, TRAUTZ, BYK, STOBBE, SCHAUM, SCHEFFER, v. HÜBL, WIESNER et les discussions auxquelles ils ont donné lieu à la XV<sup>e</sup> assemblée annuelle de la Deutsche Bunsengesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie, 1908, p. 445 et suivants).

leurs, etc., sont connues de toute antiquité ; mais ce sont seulement les recherches modernes qui nous ont révélé la sensibilité pour la lumière de très nombreuses combinaisons et qui nous ont donné la conviction qu'il s'agit ici d'une très remarquable action réciproque entre les vibrations de l'éther et les forces chimiques, action dont l'étude est du plus haut intérêt. L'énumération et la description des phénomènes particuliers qui appartiennent à ce domaine exigerait trop d'espace, et nous renverrons au tableau très complet de la littérature qu'a dressé EDER (1). Nous dirons seulement que les gaz, comme le mélange de chlore et d'hydrogène, aussi bien que les liquides, tels que l'eau de chlore, qui sous l'influence de la lumière dégage de l'oxygène, et que les solides, tels que le phosphore blanc qui devient rouge et le cinabre qui noircit à la lumière, sont capables de réagir sur les vibrations de l'éther ; de plus le phénomène photochimique peut consister, soit en la formation, comme c'est le cas avec le mélange de chlore et d'hydrogène, soit en la destruction d'un composé, ce dont la décomposition de l'hydrogène phosphoré avec mise en liberté de phosphore nous offre un exemple. Dans ces derniers temps TRAUTZ (1) nous a appris que parfois la lumière a une action retardatrice, et que dans la même réaction (par exemple l'oxydation du pyrogallol par l'oxygène) une espèce de lumière (p. ex. la lumière violette) exerce une action retardatrice, et une autre espèce (p. ex. la lumière rouge), une action accélératrice.

La sensibilité pour la lumière des combinaisons organiques a été étudiée systématiquement et dans une vaste étendue par CIAMICIAN et ses collaborateurs. Dans une vue d'ensemble des connaissances actuelles sur ce sujet (Bull. de la Soc. chim. [4], III, n° 15), il a surtout fait ressortir les oxydations et les réductions provoquées par la lumière. Une nombreuse série de corps contenant l'hydroxyle alcoolique agissent sur des substances contenant le groupe carbonyle, d'où résulte l'oxydation du groupement alcoolique aux dépens de l'oxygène du carbonyle. Ainsi l'alcool éthylique forme avec la quinone de l'aldéhyde et de l'hydroquinone, en même temps que de la quinhydrone. Particulièrement remarquables sont les oxydations et réductions intérieures réciproques des corps azotés, comme, par exemple, l'o-nitrobenzaldéhyde qui se transforme en acide o-nitrosobenzoïque. Des autres classes de réactions qui se produisent spécialement sous l'influence de la lumière, CIAMICIAN signale les suivantes : autoxydations, polymérisations et condensations, passage des formes fumaroïdes en malénoïdes, hydrolyses (p. ex. scission des cétones cycliques). Ainsi peuvent être réalisées de nombreuses réactions qu'il est difficile ou même impossible d'amorcer dans l'obscurité. La durée des expériences dans les photoréactions organi-

(1) Handbuch der Photochemie, Halle, 1906 ; Handwörterbuch de FEHLING, art. « Chemische Wirkungen des Lichtes ». Voir en outre M. ROLOFF, Zeitschr. physik., Chem. 26, 337 (1898).

ques peut être notablement abrégée par l'emploi de sels d'uranium comme catalyseurs (SEBKAMP, Ann. d. Chem. 113, 122 [1862] et 133, 253 [1865]).

A l'inverse de l'absorption ordinaire, qui donne toujours lieu à une production de chaleur, le mode d'action de la lumière dans les phénomènes photochimiques présente, suivant la nature du système illuminé, la plus grande variété, et il dépend aussi à un haut degré de la longueur d'onde de la lumière employée ; nous connaissons des réactions photochimiques qui sont excitées plus énergiquement, soit par l'infra-rouge, soit par la portion visible, soit par l'ultra-violet du spectre, et dans tous les cas l'intensité de l'action photochimique dépend dans une large mesure de la longueur d'onde de la lumière, circonstance à laquelle on ne saurait dans de telles recherches accorder trop d'attention.

Après discussion des faits d'observation accumulés jusqu'à ces derniers temps, EDER (1) est arrivé à quelques propositions empiriques générales, dont nous indiquerons les points essentiels :

1° La lumière de toute longueur d'onde, depuis les rayons infra-rouges jusqu'aux ultra-violets inclusivement, est capable d'une action photochimique.

2° Seuls les rayons qui sont absorbés par le système peuvent exercer une action, de sorte que l'effet chimique de la lumière est étroitement lié à l'absorption optique ; par contre l'absorption optique n'entraîne pas nécessairement une action chimique.

3° Suivant la nature de la substance sensible, toute espèce de lumière peut agir comme oxydant ou comme réducteur ; cependant on peut dire d'une manière générale que pour les combinaisons métalliques la lumière rouge est le plus souvent oxydante, et la lumière violette le plus souvent réductrice. Un cas où la lumière rouge agit comme réductrice des composés métalliques est celui de l'*action chimique latente de la lumière* sur les sels d'argent (2) ; jusqu'ici on ne connaît avec certitude aucune action oxydante de la lumière violette sur les combinaisons métalliques. — Sur les combinaisons des métalloïdes entre eux, c'est presque toujours la lumière violette et la lumière bleue qui paraissent agir avec le plus d'énergie, comme, par exemple, sur le mélange de chlore et d'hydrogène, l'acide azotique, l'acide sulfureux, l'acide iodhydrique, etc. ; cependant la solution aqueuse d'hydrogène sul-

(1) *l. c.* p. 28, et Beibl. zu Wied. Ann. 4, 472 (1880).

(2) Pour les applications auxquelles a donné lieu la sensibilité des sels d'argent, voir principalement les traités de Photographie de EDER (Halle, 1906) et de H. W. Vogel (Berlin 1878 ; complément, 1883).

furé est plus rapidement altérée par la lumière rouge. Suivant la nature de la substance l'action de la lumière peut être en partie oxydante et en partie réductrice. Sur les composés organiques (notamment ceux qui sont incolores) la lumière violette est dans la plupart des cas la plus fortement oxydante ; les matières colorantes sont le plus oxydées par les rayons qu'elles absorbent.

4° Non seulement l'absorption des rayons lumineux par le corps éclairé, mais encore l'absorption par les substances qui lui sont mélangées, joue un rôle important, car la sensibilité du premier pour les rayons absorbés par ces dernières peut se trouver augmentée (*Sensibilisation optique*).

Ce phénomène n'était connu que pour des substances solides sensibles à la lumière ; mais F. WEIGERT, a montré récemment qu'une sensibilisation optique est possible dans certaines réactions gazeuses (Ann. d. Phys. **24**, p. 243, 1907). Si à un mélange d'hydrogène et d'oxygène on ajoute du chlore, l'union des deux gaz est notablement accélérée par les rayons qu'absorbe le chlore ; la même chose a lieu pour l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène et pour la décomposition catalytique de l'ozone. Cette dernière réaction a été étudiée d'une façon très exacte par F. WEIGERT (Zeitschr. f. Elektrochemie, **14**, p. 391, 1908).

5° En ajoutant à un corps sensible à la lumière une substance capable de fixer un des produits qui se forment dans la réaction photochimique (oxygène, brome, iode, etc.), on augmente la vitesse de la réaction, puisqu'on rend impossible la réaction inverse ; ce fait peut être considéré comme une conséquence de la loi de l'action des masses (*Sensibilisation chimique*).

Dans beaucoup de cas, comme l'a remarqué ROLOFF (Zeitschr. physik. Chem. **13**, 327, 1894), l'action de la lumière consiste essentiellement en un transport des charges des ions ; voir aussi le mémoire du même auteur cité p. 372.

**Actinométrie.** — L'action de la lumière sur un système chimique est d'autant plus puissante que l'énergie des vibrations de l'éther que reçoit ce système est plus considérable ; la mesure d'un phénomène photochimique quelconque nous permettra donc de déterminer l'intensité des rayons chimiquement actifs. Les appareils imaginés pour mesurer l'intensité photochimique de la lumière portent le nom d'*actinomètres* ; ils reposent tous sur l'observation des changements qu'une substance sensible quelconque éprouve par l'action des vibrations de l'éther ; comme toutes les lois empiriques de la photochimie ont été obtenues grâce à leur emploi, nous signalerons les plus importants.

Mais auparavant faisons une remarque générale sur l'utilisation

des indications d'un actinomètre pour tirer des conclusions concernant l'intensité de la lumière agissante. *Les indications de toutes les espèces d'actinomètres sont de nature absolument individuelle*; pour deux raisons ces instruments ne fournissent que des mesures relatives de l'intensité lumineuse : d'une part l'emploi d'une même espèce de lumière donne dans chaque cas particulier un processus chimique qui diffère soit par sa nature, soit par sa vitesse de réaction, suivant la constitution du système exposé à la lumière ; d'autre part, si l'on emploie des lumières composées de rayons de diverses longueurs d'onde, les indications de l'actinomètre ne sont nullement proportionnelles à l'intensité lumineuse, puisque les diverses espèces de lumière agissent de façon différente, suivant leur longueur d'onde. Même l'œil, dont la faculté de réagir sur les vibrations de l'éther repose très vraisemblablement sur des processus photochimiques, n'est aussi qu'un actinomètre de nature individuelle. Ni les mesures photométriques, ni les mesures actinométriques des éclaircissements, au moyen des appareils que nous allons décrire, ni les mesures thermométriques que l'on a l'habitude de considérer comme donnant la valeur absolue du rayonnement, ne présentent une marche parallèle.

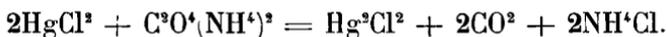
Cependant il s'est trouvé que les indications d'un certain nombre d'actinomètres sont proportionnelles entre elles, au moins approximativement ; tandis que des actions optico-physiologiques de deux sources de lumière il est impossible de tirer aucune conclusion même approchée concernant leur activité photochimique, certains actinomètres, tels que ceux au mélange de chlore et d'hydrogène ou au chlorure d'argent, fournissent des résultats passablement concordants.

*Actinomètre au mélange tonnant de chlore et d'hydrogène.* — Cet appareil est fondé sur l'action, découverte en 1809 par GAY-LUSSAC et THÉNARD, de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène ; par une lumière intense la vitesse de combinaison des deux gaz amène une explosion ; mais par une lumière plus faible, la réaction se fait plus ou moins lentement, d'une manière progressive et continue. Un tel actinomètre a été employé par DRAPER (1843), et plus tard BUNSEN et ROSCOE (1) lui ont donné une forme permettant des déterminations exactes ; on mesure la diminution de volume qu'éprouve un volume déterminé de gaz tonnant par la formation d'acide chlorhydrique et l'absorption de cet

(1) Pogg. Ann. 96, 96 et 373 ; 100, 43 et 481 ; 101, 255 ; 108, 193 (1855-59).

acide par l'eau, le gaz étant maintenu à pression constante en présence de l'eau. Mais l'emploi de cet instrument exigeant beaucoup de soin et d'habileté, BUNSEN et ROSCOE l'ont remplacé plus tard par l'*actinomètre au chlorure d'argent* (1), dans lequel le temps nécessaire pour noircir un papier photographique jusqu'à une teinte normale définie donne la mesure de l'intensité lumineuse.

*Actinomètre à l'oxalate de mercure.* — Une solution de chlorure mercurique et d'oxalate d'ammonium reste inaltérée dans l'obscurité pendant un temps indéfini ; mais à la lumière elle dégage de l'acide carbonique et dépose du chlorure mercurieux, suivant l'équation



Comme mesure de l'intensité, on peut prendre la quantité d'acide carbonique mis en liberté ou la quantité de chlorure mercurieux précipité ; cette dernière méthode donne des résultats bien plus précis. Selon EDER (2), on emploie avantageusement une solution obtenue en mélangeant 2 litres d'eau dans lesquels on a dissous 80 grammes d'oxalate d'ammoniaque avec 1 litre d'eau ayant dissous 50 grammes de sublimé. On verse de cette liqueur dans un becherglas d'environ 100 cmc. de capacité fermé hermétiquement, et dont le couvercle porte une ouverture.

Comme la concentration de la solution sensible varie pendant la durée de l'éclairement, la quantité de chlorure mercurieux augmente moins rapidement que la quantité d'énergie lumineuse apportée, il faut donc effectuer une correction dont on trouvera la valeur dans les tables données par EDER. L'élévation de la température favorise l'action de la lumière, ce dont il faut tenir compte dans les expériences de mesure. Le mélange réagit surtout sous l'action des rayons violets. Au lieu de l'oxalate de mercure on peut aussi bien employer l'oxalate ferrique ou l'oxalate uranique.

*Actinomètre électrochimique.* — Si dans de l'acide sulfurique étendu on plonge deux électrodes d'argent chlorurées ou iodurées, il s'établit entre elles, comme l'a découvert BECQUEREL (1839), une force électromotrice, dès que l'une d'elles est exposée à la lumière, et le courant va dans la solution de l'électrode maintenue dans

(1) Pogg. Ann. **117**, 529 ; **124**, 353 ; **132**, 404. Au sujet des nombreuses modifications qui y ont été apportées pour l'adapter aux besoins de la photographie pratique, voir EDER, Handb. der Photographie I, p. 174 et suiv.

(2) Wiener Sitzungsber. **80** (1879) ; Handb. I, p. 169.

l'obscurité à celle qui est exposée à la lumière. Les intensités du courant, lues sur un électromètre sensible, servent à déterminer l'intensité lumineuse. Les indications de cet actinomètre sont à peu près parallèles à celles des photomètres. Un actinomètre très pratique est celui de RIGOLLOT (1), qu'on peut établir facilement au moyen de deux lames de cuivre qu'on a légèrement oxydées dans la flamme d'un bec BUNSEN et qui plongent dans une solution à 1 0/0 d'un sel haloïde alcalin ; l'une d'elles est seule exposée à la lumière.

**Extinction photochimique.** — La lumière chimiquement active produit évidemment un travail, et il semble que, les autres conditions étant les mêmes, elle puisse être absorbée dans une plus grande proportion lorsqu'elle produit ou accélère un phénomène chimique que lorsqu'elle est inactive. BUNSEN et ROSCOE (2) ont, en effet, observé que la lumière qui a traversé une couche du mélange tonnant au chlore manifeste une activité chimique, mesurée au photomètre à gaz tonnant, notablement moindre que lorsqu'elle n'a traversé qu'une couche de chlore et n'a pas eu à provoquer la formation d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas la lumière a éprouvé un affaiblissement par le chlore absorbant (on peut négliger l'absorption par l'hydrogène) ; mais tandis que dans le second cas on peut le rapporter à l'absorption purement optique et que la perte d'énergie lumineuse doit se retrouver dans la chaleur dégagée, dans le premier cas il y en a une fraction employée à produire un phénomène chimique, ce qui entraîne une absorption plus considérable. Ce phénomène, qui serait d'un intérêt supérieur pour se faire une conception du mécanisme des actions chimiques de la lumière, a été désigné par BUNSEN et ROSCOE sous le nom d' « extinction photochimique » ; de nouvelles recherches expérimentales sur cette question seraient désirables, car dans ces derniers temps les phénomènes découverts par BUNSEN et ROSCOE n'ont pu être observés de nouveau (3).

**Induction photochimique.** — Un autre fait très remarquable et dont on doit la découverte aux recherches classiques de BUNSEN et ROSCOE, c'est l'*induction photochimique* ; sous ce nom on entend ce phénomène, que souvent la lumière n'agit que très lentement au

(1) Journ. de Phys. (3), 6, 520 (1897).

(2) Pagg. Ann. 101, 254 (1857).

(3) BURGESS et CHAPMAN, Journ. of the Chem. Soc. of London ; 89, 1309 (1906) ; voir aussi WEIGERT, Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, p. 596.

début et que ce n'est qu'après un certain temps qu'elle prend une activité constante. Ainsi les quantités S d'acide chlorhydrique formées pendant une minute à la lumière d'une lampe à pétrole d'intensité constante, et mesurées par le déplacement de l'eau dans le tube horizontal de l'actinomètre au mélange de chlore et d'hydrogène, avaient les valeurs suivantes après les temps indiqués (en minutes).

<i>t</i>	S	<i>t</i>	S
1	0,0	7	14,6
2	1,6	8	39,2
3	0,5	9	31,1
4	0,0	10	30,4
5	0,5	11	32,4
6	2,1		

Comme on le voit, l'action augmente d'abord pour devenir constante au bout de 9 minutes environ ; ce n'est qu'après ce temps que la quantité d'acide chlorhydrique formé est proportionnelle au produit du temps et de l'intensité ; c'est alors seulement que l'on peut utiliser l'actinomètre pour les mesures. Si l'on abandonne ensuite l'actinomètre dans l'obscurité pendant quelque temps, il a besoin d'une nouvelle exposition à la lumière, mais plus courte que la précédente, pour revenir à l'état où il fournit des indications proportionnelles au produit de l'intensité par la durée de l'insolation ; lorsque l'appareil est resté une demi-heure dans l'obscurité, l'effet de l'éclairement antérieur a disparu complètement.

Actuellement on est certain que dans l'induction photochimique on a affaire à un phénomène secondaire (voir plus loin), et qu'en particulier dans le cas précédent, après que PRINGSHEIM (1), DIXON (2) et autres eurent conclu à la formation de combinaisons intermédiaires, LUTHER et GOLDBERG (3) ont fourni la preuve que le mélange d'oxygène exerce un effet retardateur sur toutes les réactions photochimiques du chlore, puisque (peut-être par formation de ClO) l'oxygène est absorbé en premier lieu. Ainsi l'induction serait simplement produite par la présence de l'oxygène qui altère la pureté du gaz tonnant de chlore et d'hydrogène. BURGESS et CHAPMAN

(1) Wied. Ann. **32**, 384 (1887).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 318 (1903).

(3) Ibid. **56**, 43 (1906).

ont montré l'influence d'autres impuretés, surtout de l'ammoniaque (l. c.).

Les expériences de MELLOR (1) démontrent d'ailleurs qu'il ne peut être ici question de la formation de HClO ou de ClO<sup>2</sup>, car l'addition de ces substances au mélange n'abrège pas la période d'induction.

On sait que des plaques photographiques préalablement exposées à une faible lumière ont acquis une plus grande sensibilité et que, d'autre part, l'image des plaques qui ont été insuffisamment exposées peut être renforcée par l'action d'une faible lumière; d'après cela il est probable que des phénomènes analogues se retrouvent dans l'induction photochimique du mélange de chlore et d'hydrogène; dans les deux cas, les choses reviennent à ceci, que dans les premiers moments de l'exposition l'action photochimique s'exerce lentement, et qu'il faut un certain temps pour atteindre l'état du maximum de sensibilité (2). La précipitation du calomel dans le photomètre d'EDER est également plus lente au début; toutefois, comme l'a démontré EDER, la raison de cette induction photochimique est de nature tout à fait secondaire; le calomel doit d'abord avoir été formé en quantité suffisante pour la saturation avant de précipiter.

**L'action latente sur les sels d'argent (3).** — Ce que l'on nomme l'« action latente » sur les sels d'argent (p. 373) est d'un grand intérêt à la fois théorique et pratique; bien qu'elle soit encore assez énigmatique, elle est appliquée depuis longtemps en photographie. Toutes les méthodes photographiques, aussi bien le procédé positif de DAGUERRE que le procédé au collodion ou le procédé aux plaques gélatinées sèches, à peu près exclusivement employé aujourd'hui, reposent sur ce qu'on ne laisse pas agir la lumière jusqu'à ce qu'on obtienne une image visible; on supprime l'exposition avant que l'effet chimique soit assez avancé pour être apparent, et ensuite, par un traitement convenable de la plaque, on fait apparaître, on « *développe* » l'image. L'effet photographique de la lumière ne consiste donc pas en un changement chimique appréciable de la plaque exposée, mais il se ramène essentiellement à ce que les endroits qui ont été plus ou moins frappés par la lumière réagissent dans le traitement suivant avec une vitesse plus

(1) Trans. Chem. Soc. **81**, 1292 (1902).

(2) Voir les recherches d'ABNEY, Eders Jahrbuch 1893, p. 123 et 149, et aussi Englisch, Arch. wiss. Phot. **1**, 417 (1899).

(3) Voir sur cette question la monographie de R. LUTHER, « Chem. Vorgänge in der Photographie », Halle a. S., chez Knapp, 1899.

ou moins grande. L'action du « révélateur » produit des changements visibles et l'image apparaît, et, outre le choix de la durée de l'exposition, la partie principale de l'art du photographe consiste à savoir arrêter le développement au moment voulu.

Pour rendre l'image inaltérable, il faut évidemment éliminer la substance sensible qui n'a pas été affectée par le révélateur (fixage) ; pour cela on se sert d'un dissolvant approprié par lequel on enlève le sel d'argent non décomposé.

On fait une distinction entre le développement physique et le développement chimique ; le premier est appliqué, par exemple, dans la daguerréotypie, en ce que la vapeur de mercure se dépose plus rapidement sur les parties de la couche d'argent superficiellement iodée qui ont subi l'action de la lumière, ce qui fait apparaître l'image. De même dans le procédé au collodion l'image devient visible parce que, par addition d'un réducteur, de l'argent se dépose aux endroits frappés par la lumière d'un liquide contenant un sel d'argent. Le développement chimique est employé, par exemple dans le procédé négatif moderne, où une couche de gélatine imprégnée de bromure d'argent, après avoir été exposée à la lumière, est traitée par une substance réductrice (solution aqueuse d'oxalate ferropotassique, de sels alcalins d'amidophénols ou de polyphénols, tels que l'hydroquinone, le pyrogallol, le p. amidophénol, etc.) ; ici le sel haloïde d'argent est réduit en argent métallique, mais en premier lieu dans les régions de la plaque qui ont été éclairées. Au fond la différence des deux sortes de développement est purement extérieure, car il est manifeste que dans tous les cas la séparation du corps solide produit par le développement (mercure, argent) est accélérée aux endroits où existe le produit de réaction de la lumière, et cela à peu près proportionnellement à la quantité de ce produit de réaction (1). Dans le développement « chimique », la substance qui dépose l'argent est empruntée à la couche photographique, tandis que dans le développement « physique » elle provient de l'extérieur.

Bien des opinions ont été exprimées au sujet de la nature de l'action latente de la lumière. Il n'est pas douteux que la modification éprouvée par le sel haloïde d'argent sous l'action de la lumière soit une réduction avec formation d'halogène libre, mais la nature du produit de réduction n'a pas jusqu'ici été déterminée dans tous les cas. On n'a guère réussi à isoler et à étudier chimiquement la substance formée, parce qu'elle n'existe qu'en quan-

(1) ABEGG, Arch. wiss. Phot. 1, 109 (1899).  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tité très minime, même dans les plaques qui ont été fortement éclairées. Il semble aussi que la nature du milieu qui imprègne le sel haloïde d'argent, collodion, gélatine, albumine, etc., ait une influence importante sur la nature du produit de réduction. C'est seulement dans ces derniers temps qu'il a été démontré par LUTHER (1) que pour des couches de chlorure ou de bromure d'argent, sans aucune autre substance interposée, les produits de réaction sont le sous-chlorure et le sous-bromure d'argent,  $\text{Ag}^2\text{Cl}$  et  $\text{Ag}^2\text{Br}$ .

Dans les conditions habituelles de l'éclairement des sels haloïdes d'argent, la réaction photochimique est assez imprécise, parce que l'halogène mis en liberté possède un potentiel accidentel dépendant de l'épaisseur, de la résistance à la diffusion, de l'humidité et avant tout de la nature chimique de la couche. LUTHER a d'abord démontré qu'à toute intensité d'éclairement, pour une exposition suffisamment prolongée, correspond un état d'équilibre bien défini, comprenant, outre le sel d'argent non altéré et le sel réduit, l'halogène à un potentiel qui augmente avec l'éclairement. Il est prouvé ainsi que l'action de la lumière sur le sel haloïde d'argent est un phénomène réversible. De plus LUTHER a constaté qu'après un bref éclairement l'image *latente* développable et l'image *visible*, après éclairement plus prolongé, peuvent se conserver dans des solutions où l'halogène a un même potentiel faible, mais qu'elles sont détruites quand l'halogène a un potentiel plus élevé, de sorte que l'image latente et l'image visible paraissent être formées de la même substance. Ce potentiel de l'halogène du produit de réduction s'est trouvé finalement en concordance très approchée avec celui qui règne au-dessus du sous-chlorure ou du sous-bromure d'argent, de sorte que pour des couches pures de chlorure et de bromure d'argent le produit de réaction latente ou visible doit consister en sous-chlorure et sous-bromure.

Depuis longtemps on s'est fait l'idée suivante du phénomène du développement. Aux endroits éclairés de la plaque il se dépose par réduction de petites particules d'argent métallique, avec une densité d'autant plus grande que l'éclairement a été plus intense à l'endroit considéré, mais cependant en quantité toujours tellement faible qu'on ne perçoit aucune variation de la plaque. Si l'on plonge la plaque dans le révélateur, ces particules d'argent invisibles agissent comme des germes pour la séparation, de la même façon que de petits cristaux provoquent la cristallisation d'une solution sursaturée. Plus dense est la distribution de ces particules d'argent en un endroit de la plaque, plus dense y sera le dépôt d'argent formé par le développement et plus foncée sera l'image.

(1) LUTHER, Zeitschr. physik. Chem., **30**, 628 (1899) et Arch. wiss. Phot. **2**, 35, 59 (1900).

S'il est établi que l'image latente n'est pas constituée par l'argent métallique, cette théorie aura besoin d'une légère modification. On peut penser que le sel sous-halogéné est facilement réduit par le révélateur et que les germes d'argent qui en résultent forment les centres où va se déposer l'argent qui sera mis en liberté.

Quant à la théorie chimique des préparations photographiques ordinaires, où le sel d'argent est mélangé de substances de composition diverse, elle contient encore beaucoup d'incertitudes, bien que LUGGIN (1) ait déjà fourni d'importantes contributions pour son éclaircissement.

Une découverte remarquable est celle de H. W. VOGEL (1877), qui a reconnu que les plaques photographiques deviennent plus sensibles par addition de faibles quantités de matières colorantes organiques (*sensibilisation optique*), et surtout pour les espèces de lumière absorbées par la matière colorante ; ainsi on peut à volonté faire des plaques sensibles au rouge, au jaune, etc. Au point de vue théorique on n'a guère pu jusqu'ici s'expliquer ce phénomène ; une étude approfondie de E. VOGEL (2) sur ce sujet a conduit à ce résultat que, parmi les matières colorantes du groupe de l'éosine, l'érythrosine et la diiodofluorescéine sont celles qui agissent le plus énergiquement, et qu'en général les matières colorantes qui sensibilisent le mieux les plaques sont celles qui elles-mêmes sont les plus sensibles à la lumière. Un fait assez surprenant, c'est que l'effet sensibilisateur augmente quand la fluorescence diminue.

**Effet des décharges silencieuses.** — Beaucoup de mélanges gazeux éprouvent une modification chimique lorsqu'on les soumet à des électrisations qui changent rapidement de signe, à ce qu'on nomme des « *décharges silencieuses* » ; ainsi l'ammoniaque se décompose suivant une forte proportion en azote et hydrogène, l'azotite d'ammonium se forme aux dépens de l'azote et de la vapeur d'eau, l'acétylène est polymérisé, etc. (3).

Le plus connu de ces phénomènes est l'*ozonisation* de l'oxygène, qui dans ces derniers temps a été bien étudiée par WARBURG (4). Il a été montré entre autres qu'à une espèce et une force données de la décharge silencieuse correspond une teneur en ozone déter-

(1) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 385 (1894) ; **23**, 577 (1897).

(2) Wied. Ann. **43**, 449 (1891).

(3) BERTHELOT, C. R. **131**, 772 (1900).

(4) Ann. d. Phys. **9**, 781 (1902) ; **13**, 464 (1904).

minée, et que cet équilibre s'établit également en partant d'un côté ou de l'autre. Il ne s'agit pas ici d'une électrolyse produite par le courant de déplacement; c'est ce qui est prouvé d'une façon frappante par ce fait que la quantité d'ozone formée est 1000 fois plus grande que celle qui correspond à la quantité d'électricité qui a traversé le gaz.

Il semble que l'effet de la décharge silencieuse soit d'un caractère complexe; certainement, comme l'a montré WARBURG dans le cas spécial de la formation de l'ozone, il est en partie de nature photochimique, puisqu'un rayonnement ultra-violet d'une action chimique intense est engendré par la décharge silencieuse dans le gaz, mais en outre il est très probable que les « actions cathodochimiques » jouent aussi un rôle, car, de même que les rayons cathodiques peuvent provoquer de nombreuses réactions, ainsi dans la décharge silencieuse diverses actions chimiques sont amorcées ou produites par le choc des électrons ou des ions gazeux. Les décompositions provoquées par l'action des fortes préparations de radium doivent rentrer dans la catégorie des actions chimiques, et leur étude ultérieure ouvrira sans doute de nouveaux domaines aux transformations chimiques de l'énergie.

**Lois de l'action photochimique.** — Comme il n'existe entre les rayons visibles, les rayons chimiques et les rayons de très grande longueur d'onde produits par les ébranlements électriques de l'éther, d'autre différence essentielle que la diversité de la longueur d'onde, et que tous doivent être considérés comme constitués par la propagation de perturbations dans l'éther lumineux, il n'y a nul doute que les rayons d'activité chimique puissent, comme les autres, être réfléchis, réfractés ou polarisés, que leur intensité varie en raison inverse du carré de la distance à la source, et que si l'on interpose sur le trajet de ces rayons une substance absorbante, leur action photochimique soit affaiblie suivant les mêmes lois que leur action optique, etc. En fait l'épreuve de vérification de ces lois a donné les résultats attendus.

De nombreuses expériences ont montré que dans l'éclairement d'un système photochimique l'effet ne dépend que de la quantité de lumière reçue, (1) qu'il est indépendant du temps pendant lequel le même nombre de vibrations de même espèce a été amené au système.

On exprime cette loi en disant que dans l'emploi d'une même

(1) Voir tout particulièrement les recherches de BUNSEN et ROSCOE.

espèce de lumière l'action photochimique ne dépend que du produit de l'intensité par la durée de l'éclairement.

Ainsi BUNSEN et ROSCOE (1) ont pu démontrer de la façon la plus nette que le temps nécessaire pour donner à leur papier sensible la teinte normale était en raison inverse du nombre des ondes lumineuses reçues en une seconde par le papier ; en faisant varier la surface de l'ouverture par laquelle pénétrait la lumière solaire, on obtenait pour l'effet la variation prévue ; GOLDBERG (2) a fourni la démonstration correspondante pour l'oxydation de la quinine par l'acide chromique.

**Chimiluminescence.** — On sait depuis longtemps que certains processus chimiques ou physico-chimiques s'accompagnent d'une émission de lumière qui est beaucoup plus forte que ne pourrait le faire supposer la température du système et, par conséquent, n'obéit pas à la loi de KIRCHHOFF. Ainsi dans la cristallisation du sulfate de potassium et de beaucoup d'autres substances on perçoit de petites étincelles ; le phosphore luit par oxydation lente, et il en est de même de nombreuses substances organiques traitées par les oxydants. Un beau phénomène de luminescence, qu'on peut réaliser dans un cours, est celui de l'oxydation simultanée du pyrogallol et de la formaldéhyde par le peroxyde d'hydrogène (3).

C'est seulement dans ces derniers temps que ces phénomènes ont été l'objet d'études systématiques, et que leur caractère très général a été reconnu ; une étude approfondie de TRAUTZ (4) nous donne le résumé de tous les faits observés jusqu'ici, ainsi que la description d'un grand nombre de réactions luminescentes nouvelles. Ce qui est assez remarquable, c'est la démonstration qu'il existe une proportionnalité entre la lumière émise et la vitesse de réaction, et il s'est trouvé que beaucoup de réactions sont accompagnées d'une émission lumineuse lorsqu'elles se font avec une vitesse suffisante.

Ce qui paraît particulièrement intéressant au point de vue théorique, c'est la démonstration qui a été faite pour beaucoup de cas, que *les réactions sensibles à la lumière émettent précisément les ondes lumineuses auxquelles elles sont sensibles.*

(1) Les phénomènes de l'induction photochimique, dont nous avons parlé p. 377, ne constituent très probablement qu'une exception apparente.

(2) Pogg Ann. **117**, 536 (1862).

(3) Zeitsch. physik. Chem. **41**, 4 (1902).

(4) TRAUTZ, Zeitschr. f. Elektrochem. 593 (1904).

(5) Zeitschr. physik. Chem. **53**, 4 (1905) ; Jahrbuch der Radioaktivität **4**, Heft 2 (1907).

**Théorie de l'action photochimique.** — Nous ne pouvons guère exprimer que des conjectures au sujet du mécanisme par lequel l'énergie des vibrations de l'éther lumineux peut fournir un travail chimique, bien que, en admettant les conceptions modernes, suivant lesquelles les vibrations lumineuses seraient produites par des ébranlements électriques, il semble probable que dans l'action chimique de la lumière nous ayons affaire à des phénomènes qui ne sont pas très différents de la formation et de la décomposition des combinaisons chimiques sous l'influence du courant galvanique. Très importante sous ce rapport est la preuve donnée par O. WIENER (1), que, dans l'action des ondes stationnaires sur le collodion au chlorure d'argent, c'est exclusivement le vecteur électrique et non le vecteur magnétique de la lumière, qui produit le phénomène photochimique.

Il semble bien que l'on possède maintenant les principes qui rendent possible la description mathématique formelle de la marche des réactions à la lumière, principes qui dans les cas les plus importants sont assez distincts de ceux qui régissent les réactions dans l'obscurité. Pour arriver à les formuler de façon à pouvoir les utiliser, il convient d'abord de distinguer deux sortes d'actions de la lumière. Dans ce qu'on nomme les réactions catalytiques, comme par exemple dans la décomposition de l'acide iodhydrique, bien étudiée par M. BODENSTEIN (2), la lumière ne fait qu'accélérer une réaction qui se fait aussi dans l'obscurité, mais avec une vitesse moindre et seulement à une température plus élevée ; ici la lumière agit en quelque sorte à la façon d'un lubrifiant. Dans la seconde espèce de réactions, qui sont réversibles, un état d'équilibre existant est déplacé par la lumière et ainsi un travail est produit à l'encontre des forces chimiques. Souvent, comme dans la transformation réciproque de l'oxygène et de l'ozone, il y a superposition des deux sortes d'effets, car d'une part l'oxygène est transformé en ozone avec production de travail par les rayons d'une certaine longueur d'onde, et, d'autre part, la lumière d'autre période de vibration ramène, en agissant dans le sens des forces chimiques, l'ozone déjà formé à l'état d'oxygène ordinaire. Au voisinage d'une lampe à vapeur de mercure en quartz, qui est très riche en rayons violets, l'équilibre se déplace, suivant REGENER (3), vers la formation d'une notable quantité

(1) Wied. Ann. **40**, 203 (1890).

(2) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 23 (1897).

(3) Ann. der Phys. **20**, 1033 (1906).

d'ozone, tandis que dans l'obscurité et à la température ordinaire la quantité constante d'ozone reste inappréciable. Un cas particulièrement remarquable du déplacement d'un équilibre, qui est exempt de toute perturbation catalytique, a été trouvé par LUTHER et WEIGERT (1). Sous l'influence de la lumière l'anthracène se transforme en un dianthracène bimoléculaire, qui dans l'obscurité revient complètement à l'état d'anthracène, très lentement à la température ordinaire, mais vers 160° avec une vitesse mesurable. W. MARCKWALD (2) et H. STOBBE (3) ont décrit des actions lumineuses réversibles dans la transformation de corps solides.

Les réactions catalytiques dues à la lumière se traitent d'après les méthodes de la dynamique chimique ordinaire. Mais l'expérience a montré qu'outre les voies suivies par les réactions à l'obscurité, il peut à la lumière en exister d'autres, qui, tout en conduisant aux mêmes produits, peuvent correspondre à une réaction d'un autre ordre relativement aux constituants réagissants. Un bel exemple de cette diversité d'action nous est offert par l'acide iodhydrique, dont la décomposition est à la lumière une réaction du premier ordre, selon le schéma



tandis qu'à l'obscurité elle est une réaction du second ordre, qui doit être formulée ainsi :



Mais nous devons admettre qu'à la lumière la réaction bimoléculaire accompagne aussi la réaction monomoléculaire, bien qu'avec une importance moindre. On arrivera à formuler d'une façon générale la vitesse de réaction en faisant  $V$  égal à une somme d'expressions de l'espèce indiquée p. 9. Les coefficients de vitesse de toutes ces réactions et contre-réactions doivent dépendre plus ou moins fortement de l'intensité de l'éclairement, mais le degré inégal de cette dépendance fait que, dans son ensemble, la réaction change souvent d'ordre par la lumière. Il semble naturel, et l'expérience l'a souvent confirmé, que les variations des coefficients, à partir de leurs valeurs dans l'obscurité, soient pour une lumière de même espèce proportionnelles à l'intensité lumineuse. Mais, abstraction faite de la diversité des voies de réaction, on peut encore, pour des raisons purement optiques,

(1) Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 297 ; **53**, 385 (1905).

(2) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 140 (1899).

(3) Liebigs Ann. **359**, 1 (1908).

prévoir qu'il y aura à la lumière et à l'obscurité des discordances dans l'ordre de la réaction. En vertu de l'absorption optique et photochimique des rayons, l'intensité lumineuse dans le système varie d'un point à l'autre, de sorte que les divers coefficients de vitesse deviennent des fonctions du lieu. Ceci entraîne encore une nouvelle complication en ce que, par suite de la vitesse de réaction variable, il se produit dans le système des différences de concentration qui devront s'effacer par la diffusion ; c'est un point dont on devra tenir compte pour la théorie des actinomètres à liquides.

Les relations sont très simples lorsqu'on peut considérer l'intensité de la lumière comme constante dans tout le système, que de plus la réaction se fait presque complètement, de sorte que les grandeurs  $k'$  dans l'équation de la vitesse de réaction deviennent nulles, et qu'enfin on n'a à considérer qu'une seule voie de la réaction. Ces conditions étaient remplies dans les expériences de WITTWERS (1), qui a étudié la vitesse de l'action du chlore en dissolution sur l'eau sous l'influence de la lumière ; dans ce cas particulier, l'équation générale se réduit simplement à

$$V = - \frac{dc}{dt} = kc,$$

où  $c$  désigne la concentration du chlore ; cette équation représente bien les résultats de l'observation.

Bien que les réactions catalytiques dues à la lumière rentrent dans le schéma général de la dynamique chimique, elles y occupent cependant une place toute spéciale. C'est ce qui ressort de leur sensibilité pour la température. La vitesse des réactions photochimiques, aussi bien de celles qui sont réversibles, n'augmente que peu avec la température, tandis que celle des réactions qui se font dans l'obscurité augmente beaucoup (2). On ne doit donc pas se représenter les processus photochimiques comme résultant de ce que la liaison des atomes dans l'édifice moléculaire est relâchée par l'action de la lumière, autrement dit, que l'éclairement a une influence analogue à celle de l'élévation de la température sur la faculté de réaction ; l'effet primaire doit plutôt consister en une action sur l'éther lumineux, et il est à présumer que les phénomènes d'ionisation, dont il a été parlé dans le Chapitre IX du Livre II jouent un rôle dans les processus photochimiques.

BYK (3) est arrivé par la thermodynamique à une représentation

(1) Pogg. Ann. **94**, 598 (1855).

(2) Voir le travail de GOLDBERG cité p. 384.

(3) Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 454 (1908).

numérique des réactions réversibles dues à la lumière en partant de cette hypothèse que par l'intensité de la lumière incidente (son énergie) la transformation, non de quantités de substance, mais bien de quantités d'énergie, se trouve déterminée, et que le travail absorbé en réactions chimiques est proportionnel à l'énergie lumineuse incidente. Ainsi BYK est arrivé pour la vitesse de formation du dianthracène aux dépens de l'anthracène à la formule

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\alpha E_A}{V \left( \epsilon + RT \operatorname{Lg} \frac{D}{A^2} \right)} - kD ;$$

où D et A désignent les concentrations du dianthracène et de l'anthracène,  $\alpha E_A$  l'énergie de la lumière rendue chimiquement utilisable en une seconde,  $\epsilon$  le travail de transformation pour certaines concentrations normales, V le volume total, et  $k$  la constante de vitesse de la réaction dans l'obscurité. De l'équation précédente se déduisent, en plus de celles que nous avons signalées ci-dessus, une série d'autres particularités du processus, comme la relation de la concentration d'équilibre du dianthracène avec l'intensité lumineuse. Pour arriver à une meilleure concordance quantitative, BYK a encore fait cette hypothèse supplémentaire, qui paraît justifiée au point de vue électromagnétique, qu'une fraction de l'énergie rayonnante est transformée en chaleur de JOULE.

Quant à la nature spéciale des phénomènes électromagnétiques qui se passent ici, il semble qu'on ait affaire à une sorte de résonance. Si la quantité d'énergie de résonance accumulée est déterminée en première ligne par l'indice de réfraction, on comprend que les rayons de petite longueur d'onde, très réfringibles, exercent avant tout une action photochimique (1). D'accord avec ces considérations est ce fait, que la sensibilisation des plaques photographiques pour une lumière de grande longueur d'onde ne s'obtient que par des matières colorantes à dispersion anormale, c'est-à-dire dont l'indice de réfraction pour les ondes de grande longueur a une valeur anormalement grande.

WARBURG [Ber. d. D. Physik. Ges., 5, 753 (1907)] et TRAUTZ [Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, 6, 169 (1908)] ont indiqué une conséquence du second principe qui, même dans le cas le plus favorable, limite le travail utilisable pour un but chimique. Si  $T'$  est la température du rayonnement, T la température du corps, d'après le principe de CARNOT-CLAUSIUS, la fraction de l'énergie rayonnante qui peut être employée à un travail chimique n'est dans aucun cas supérieure à  $\frac{T' - T}{T}$ . Mais avec les sources de lumière effectivement employées,

(1) BYK, l. c. p. 486.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cette fraction ne diffère de l'unité que d'une quantité de la grandeur d'une correction.

Il n'y a nul doute que le second principe de la théorie de la chaleur s'applique aussi aux phénomènes photochimiques, cependant il semble qu'il y ait encore ici des difficultés d'ordre spécial.

Faisons cependant l'hypothèse (qui n'est guère attaquable) qu'un processus soit possible dans lequel nous remplissons un système chimique d'un rayonnement quelconque (monochromatique) et que l'équilibre photochimique puisse s'établir avant que ce rayonnement soit détruit ou transformé par absorption, nous pouvons faire un raisonnement analogue à la considération p. 238, et qui nous conduira à la relation

$$RT \frac{\partial \text{Lg } K}{\partial \pi} = -V_0,$$

où  $\pi$  représente la pression lumineuse du rayonnement (monochromatique) en question, et  $V_0$  l'accroissement de volume qui, sous la pression lumineuse  $\pi$ , est produit par le rayonnement lumineux lié à la transformation d'un mol de substance.

Cette équation contient le fondement thermodynamique de la proposition trouvée par TRAUTZ (p. 384); il serait d'un grand intérêt de la vérifier quantitativement par l'expérience. — Toutefois il est difficile d'admettre que l'équation précédente embrasse tous les phénomènes photochimiques.

Les questions qui ont pour but d'établir dans quelle mesure la lumière, pour chaque cas particulier, agit dans le sens de l'affinité chimique ou dans le sens opposé, ne sont pas encore résolues pour la plupart; cependant leur importance devient éclatante si l'on considère que c'est presque exclusivement par des *processus photochimiques* que l'énergie du rayonnement solaire (1) est accumulée comme travail utile et fournit les produits qui sont indispensables au règne animal. La lutte pour l'existence, comme l'a proclamé BOLTZMANN (2), n'est pas la lutte pour les substances fondamentales — les substances fondamentales de tous les organismes existent en abondance dans l'air, l'eau et le sol —; ce n'est pas non plus une lutte pour l'énergie comme telle, qui sous forme de chaleur remplit en immense quantité la

(1) Dans une notice, « Aufgaben der Photochemie » (Leipzig, 1905), R. LUTHER a montré récemment quelles valeurs économiques immenses attendent encore, pour la plus grande partie, d'être utilisées. La terre reçoit continuellement du soleil une puissance d'environ 200 trillions de chevaux-vapeur, tandis que la puissance de tous nos moteurs à vapeur et autres est au moins deux millions de fois plus faible. De cette quantité d'énergie, trois milliardièmes au plus sont utilisées photochimiquement par le règne végétal; le reste quitte notre globe sans avoir produit de travail utile. « Vu ces énormes quantités d'énergie, il n'est pas besoin d'être prophète pour prédire un âge de la photomécanique et de la photochimie industrielles ».

(2) « Der zweite Hauptsatz der mech. Wärmetheorie », Wien, chez Gerold, 1886, p. 21. — Populäre Schriften. N° 3 (Leipzig, 1905).

matière ambiante, mais c'est une lutte pour *l'énergie libre, utilisable à la production d'un travail*, énergie qui provient de la radiation solaire et est accumulée dans les produits du règne végétal comme l'énergie électrique dans un accumulateur. Il n'y a aucun doute que si l'on arrivait à donner au sujet de la *transformation de l'énergie rayonnante en énergie chimique* une réponse analogue à celle qui a été développée dans les chapitres précédents de ce livre pour les problèmes de la relation de la chaleur et des énergies électrique et chimique, ce serait un résultat d'une haute portée et un grand pas dans la voie où s'avance la chimie physique, qui s'efforce de créer parallèlement à la théorie des transformations de la matière, la seule qui pendant longtemps a captivé l'intérêt et absorbé les efforts des chimistes, une théorie non moins importante des transformations de l'énergie.

---

## NOTES DU TRADUCTEUR

---

### NOTE I

SUR LES MEMBRANES SEMI-PERMÉABLES ET LA DÉTERMINATION DES POIDS  
MOLECULAIRES PAR LA MESURE DE LA PRESSION OSMOTIQUE

Récemment E. FOUARD (C. R. **152**, 519 ; Soc. de Phys., 7 avril 1911 ; Bull. Soc. chim. (4), **9**, 637) a fait connaître une membrane semi-perméable capable de résister à une pression de plusieurs atmosphères et permettant de mesurer directement la pression osmotique des solutions. Pour préparer une cellule osmotique, il prend une chambre cylindrique de toile métallique terminée par deux douilles en métal ; il l'immerge dans une solution de collodion à 6 0/0 et, l'en retirant avec précautions, il obtient une cellule cylindrique, dont il rend les parois semi-perméables par un dépôt de ferrocyanure cuivrique ou de gélatine tannique. On remplit la cellule d'une solution de gélatine à 1 0/0 et on la plonge dans un bain de tanin où on la laisse pendant cinq ou six jours ; ensuite on recommence cette opération en mettant le tanin à l'intérieur et la gélatine à l'extérieur et on prolonge encore l'immersion pendant le même temps. Le précipité est rendu moins altérable par les liquides si entre les deux précipitations on plonge la cellule dans une solution de sublimé, qui agit comme coagulant de la gélatine. Enfin, par l'emploi de deux solutions précipitantes de concentration moléculaire très différente, la membrane se forme sous une pression osmotique de grandeur analogue à celle qu'on veut mesurer, ce qui lui donne plus de stabilité. La variation de capacité d'une telle cellule par la pression osmotique est négligeable.

On peut avec cet appareil mesurer directement en colonne d'eau la pression osmotique d'une solution de concentration con-

nue et calculer le poids moléculaire de la substance dissoute (T. I, p. 293). Les résultats obtenus par E. FOUARD ont toujours été inférieurs à ceux que donne la loi de VAN'T HOFF pour la pression osmotique ; cette dénivellation régulière ne tient pas à l'imperfection de la membrane, car on la retrouve dans les expériences de PFEFFER, où elle n'avait jamais été signalée. La détermination des poids moléculaires par la mesure directe est donc impossible sans l'introduction d'un terme correctif dont la nature et la grandeur sont encore imprécises. Cependant il semble que la valeur de ce terme soit fonction de la concentration moléculaire, et l'on peut imaginer une méthode de mesure où l'on n'aura pas à en tenir compte, en équilibrant la pression osmotique de la solution contenue dans la cellule par celle d'une solution extérieure isoosmotique. La cellule est fermée par un bouchon portant un tube capillaire de  $1/2$  à  $1/3$  de mm. de diamètre, recourbé horizontalement et long de 10 à 20 cm. On la plonge dans une solution convenablement choisie ; le saccharose, qui n'éprouve ni dissociation ni polymérisation, est tout indiqué ; en ajoutant de l'eau ou du saccharose à la solution extérieure, on arrive à maintenir le ménisque immobile dans le tube horizontal ; il restera ensuite à doser le saccharose, soit au polarimètre, soit à la liqueur de FEHLING après inversion. La méthode est précise, un déplacement du ménisque de 1 mm. correspondant à une variation de volume intérieur de  $1/10\ 000$  de cmc. ; de plus la connaissance de la température n'est pas nécessaire. En désignant par  $c$  le nombre de grammes de la substance étudiée contenue dans un volume donné de la solution,  $\gamma$  le nombre de grammes de saccharose contenu dans le même volume de la solution extérieure, 342 étant le poids moléculaire du saccharose, le poids moléculaire cherché est

$$M = 342 \frac{c}{\gamma} .$$

Voici quelques résultats qui montrent la précision de la méthode :

Substance étudiée	Concentration de la solution $c$ (dans 100 cc.)	Concentration de la solution isoosmotique de saccharose $\gamma$	Poids mol. fourni par l'expérience	Poids mol. théorique
Lactose . . . . .	3,25	3,085	359,5	360
Glucose hydraté. . .	2,62	4,51	199,0	198
Mannite . . . . .	1,5	2,795	183,2	182,2
Asparagine . . . . .	1,00	2,518	136	132,2
Tartrate de quinine.	0,25	0,1805	474	474,0

Cependant on n'obtient des résultats exacts que moyennant certaines conditions : lorsqu'on fait une détermination avec une membrane fraîchement lavée à l'eau distillée, on trouve une première valeur absolument erronée. Quand on met la solution dans la cellule neuve, il se produit une diffusion des molécules dissoutes vers l'eau pure qui imprègne les micelles colloïdales de la membrane, de sorte que la solution dont on mesure la pression osmotique est en réalité une solution appauvrie, et une solution de saccharose de titre inférieur à celui prévu suffit pour obtenir l'équilibre osmotique. Voici les règles à observer : 1° avant chaque mesure, il faut débarrasser la membrane des éléments absorbés provenant de ses traitements antérieurs, par un lavage dans l'eau distillée, pendant deux ou trois jours ; 2° Avant chaque mesure, il faut remplir la cellule de la solution à étudier et la laisser pendant 48 heures en moyenne, pour la formation de la cellule ; il serait même bon, si on le peut, de remplacer une ou deux fois la solution intérieure par une solution neuve.

---

## NOTE II

### SUR LA RADIOACTIVITÉ

Bien que le plan de ce livre ne comporte que les notions les plus générales sur la radioactivité, nous croyons utile de réunir dans un tableau plus complet que celui de la p. 476 du T. I la liste des éléments radioactifs aujourd'hui connus, ainsi que les valeurs les mieux déterminées des constantes qui servent à les caractériser. Cette liste déjà longue ne fera sans doute que s'accroître, à en juger par les résultats acquis pendant ces dernières années. On y verra que, dans l'état de nos connaissances actuelles, presque tous les éléments radioactifs peuvent se ranger dans trois séries, contenant chacune un individu avec ses produits de désagrégation successive. Dans le tableau nous indiquons : 1° la durée moyenne de la vie de l'élément, autrement dit le temps  $\tau$  après lequel la moitié des atomes est décomposée ; 2° la constante de radioactivité  $\lambda$  ; 3° l'espèce des rayons émis ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) ; 4° l'épaisseur d'air  $l$  à la pression ordinaire que peuvent traverser les rayons  $\alpha$  avant de perdre leur pouvoir ionisant ; 5° la vitesse  $v$  des rayons  $\alpha$ .

Tableau des éléments radioactifs.

Noms des éléments	$\tau$	$\lambda$ (sec)	Espèce des rayons	$l$ en cm.	$v$ en $10^7 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	
Uranium. . . . .	4,4.10 <sup>9</sup> ans	4,5.10 <sup>-18</sup>	$\alpha$	2,7	1,43	Métal du groupe de Fe. P. A. = 238,5.
↓ Radio-uranium. . . . .	qq. années	—	—	—	—	Signalé par DANNE (1909). Incertain.
↓ Uranium X. . . . .	21,5 jours	3,7.10 <sup>7</sup>	$\beta, \gamma$	—	—	S'obtient par adsorption des sels de U par le charbon
↓ Uranium A. . . . .	—	—	—	—	—	Douteux.
↓ Ionium . . . . .	env. 10 <sup>4</sup> ans	2.10 <sup>-12</sup>	$\alpha$	2,5	1,39	BOLTWOOD (1907). Semblable au thorium.
↓ Radium . . . . .	1760 ans	1,25.10 <sup>-11</sup>	$\alpha, \beta$	3,5	1,56	Analogue à Ba; chlorure et bromure moins soluble. P. A. = 226,4. Spectre de raies. Flamme carmin. 1 g. produit par jour 0,37 mmc. d'hélium.
↓ Emanation du radium (niton). . . . .	3,86 jours	2,08.10 <sup>-6</sup>	$\alpha$	4,35	1,69	Gaz noble. P. A. = 224,4 (probable), 220 (expér.). Se condense de -62° à -65° (liq. dont la couleur dépend de la nature du verre); spectre de raies; 1 g. Ra est en équilibre avec 0,58 mmc. d'émanation.
↓ RaA . . . . .	3,0 minutes	3,85.10 <sup>-3</sup>	$\alpha$	4,82	1,76	Volatil à 800-900°. Formé avec RaB et RaC l'enduit actif.
↓ RaB . . . . .	26,7 minutes	4,33.10 <sup>-4</sup>	$\beta$	—	—	Volatil à 600-700°. Produit par recul.
↓ RaC <sub>1</sub> . . . . .	19,5 minutes	5,93.10 <sup>-4</sup>	$\beta\gamma$	7,08	—	Par électrolyse ou en plongeant une lame de Cu ou Ni dans une solution induite. Les termes de Ra qui se suivent deviennent de plus en plus nobles au point de vue électrochimique.
↓ RaC <sub>2</sub> ? . . . . .	qq. minutes	—	$\beta$ ou $\alpha$	7,08	2,06	
↓ RaC <sub>3</sub> ? . . . . .	qq. minutes	—	$\beta$ ou $\alpha$	—	2,06	
↓ RaD . . . . .	12 ans	1,8.10 <sup>-9</sup>	pas de ray.	—	—	Réactions du plomb.
↓ RaE <sub>1</sub> } ↓ RaE <sub>2</sub> } (Radioplomb). . . . .	6,2 jours	1,3.10 <sup>-6</sup>	pas de ray.	—	—	Volatil au rouge.
↓ RaF (Polonium) . . . . .	140 jours	5,78.10 <sup>-8</sup>	$\beta$	—	—	Non volatil au rouge.
IRIS LILLIAD - Université Lille 1			$\alpha$	3,86	1,62	Volatil au-dessous de 1000°. Se dépose sur Bi. Prép. par électrolyse. Pb est probablement un produit de sa décomposition.

Thorium . . . . .	3.10 <sup>10</sup> ans	7.10 <sup>-9</sup>	α	3,5	1,56	P. A. = 232,5. Précipité par NH <sup>3</sup> .
Th <sub>1</sub> ↓	} (Mésothorium) . .	5,5 ans	4.10 <sup>-9</sup>	pas de ray.	—	Sol. dans le chlorure de zirconium.
Th <sub>2</sub> ↓						
Th <sub>3</sub> (Radiothorium) . .	6,2 heures	3,1.10 <sup>-5</sup>	β, γ	—	—	Insoluble.
ThX ↓	736 jours.	1,09.10 <sup>-8</sup>	α	3,9	1,63	Insoluble dans excès de NH <sup>3</sup> .
ThX ↓	3,71 jours.	2,17.10 <sup>-6</sup>	α	5,7	1,89	Non précipité par NH <sup>3</sup> .
Emanation du thorium ↓	53 secondes	1,31.10 <sup>-2</sup>	α	5,5	1,86	Gaz noble ; P. A. = 220 (?). Se condense un peu au-dessus de -120°.
ThA ↓	10,6 heures	1,81.10 <sup>-5</sup>	β	—	—	Volatil au-dessus de 630°. Sol. dans les acides conc.
ThB ↓	55 minutes	2,10.10 <sup>-4</sup>	α	5,0	1,79	Volatil au-dessus de 730°. Se sépare de sa solution induite sur Ni.
ThC ↓	qq. secondes	—	α	8,6	2,25	
ThD ↓	3,1 minutes	3,7.10 <sup>-3</sup>	β, γ	—	—	Recul du dépôt actif. Bi est probablement un produit de sa décomposition.
Actinium . . . . .	?	?	pas de ray.	—	—	Groupe des terres rares ; précipité de ses sol. acides par C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> .
↓				4,8		
Radioactinium . . . . .	19,5 jours	4,1.10 <sup>-7</sup>	α, β	—	1,76	Par adsorption et électrolyse.
↓				6,55	2,0	Par électrolyse en sol. alcaline ; sol. dans NH <sup>3</sup> .
Act. X . . . . .	12,2 jours	7,6.10 <sup>-7</sup>	α	—	—	Par électrolyse en sol. alcaline ; sol. dans NH <sup>3</sup> .
↓				5,8	1,90	Gaz noble ; se condense à -120°.
Emanation de l'actinium ↓	3,9 secondes	1,78.10 <sup>-4</sup>	α	—	—	Gaz noble ; se condense à -120°.
↓				—	—	Volatil au-dessus de 400°.
Act. A . . . . .	36,1 minutes	3,21.10 <sup>-4</sup>	β	—	—	Volatil au-dessus de 400°.
↓				5,5	1,86	Volatil au-dessus de 700°. Electrolyse d'une solution induite.
Act. B . . . . .	2,15 minutes	5,38.10 <sup>-3</sup>	α	—	—	Volatil au-dessus de 700°. Electrolyse d'une solution induite.
↓				—	—	Par recul.
Act. C . . . . .	5,10 minutes	2,27.10 <sup>-3</sup>	β, γ	—	—	Par recul.
Potassium . . . . .	?	?	β	—	—	
Rubidium . . . . .	?	?	β	—	—	

Les propriétés si singulières et inattendues des corps radioactifs ont paru d'abord devoir ébranler les principes les plus généraux de la philosophie naurelle, les principes de la conservation de la matière et de la conservation de l'énergie. Ces principes ont résisté et sont plus que jamais la base de toute notion scientifique ; mais la théorie atomique doit subir une modification profonde. S'il n'est pas douteux que les formules et les équations de la chimie continueront à être pratiquement vraies, il n'en est pas moins certain que ce qu'on nomme l'atome ne peut plus être la masse indivisible, constante, immuable, caractéristique de chaque élément chimique. Les forces chimiques peuvent diviser la molécule, mais leur action s'arrête à l'atome ; des forces nouvelles, naguère insoupçonnées, sont entrées en jeu et l'atome lui-même est divisé ; des morceaux peuvent en être successivement détachés et il se forme des particules plus petites qui caractérisent des éléments nouveaux, mais non nécessairement immuables. Aucune expérience, il est vrai, ne nous autorise à admettre que les atomes des éléments chimiques ordinaires soient encore capables de désagrégation, mais cela pourrait tenir à la lenteur du phénomène et à l'insuffisance de nos moyens d'observation. Sans doute la sensibilité de l'électromètre pour les corps radioactifs est incomparablement supérieure à celle de toutes les autres méthodes chimiques ou physiques, puisqu'elle permet de déterminer  $10^{-12}$  g de radium ; mais elle n'est pas illimitée. D'autre part, si l'on compare la durée de la transformation de l'uranium avec celle de l'émanation de l'actinium (voir le tableau), on trouve qu'elle est  $3,5 \cdot 10^{16}$  fois plus longue que cette dernière ; d'après cela il n'y aurait aucune absurdité à penser qu'il existe des éléments dont la transformation serait des millions de fois plus lente que celle de l'uranium et dont les rayons ne pourraient plus être mis en évidence par l'électromètre. Le plomb, par exemple, manifeste une très faible radioactivité, qui est à peu près à la limite de sensibilité de l'électromètre ; mais, d'après ELSTER et GEITEL, elle serait due à des traces de polonium. Il n'est donc pas établi expérimentalement que la radioactivité est une propriété générale de la matière. L'association constante de certains éléments dans la nature serait une probabilité en faveur de cette opinion, mais il n'en est pas de même de ce fait, que la faible radioactivité manifesté par certaines substances peut le plus souvent être rapportée à la présence de petites quantités de corps nettement radioactifs, radium, thorium, etc. Les terres, les eaux, l'air sont toujours plus ou moins radioactifs, ce qui est dû au radium, à son émanation, à ses pro-

duits de désagrégation et aussi au thorium. Par ses recherches sur de nombreuses roches, STRUTT arrive à cette conclusion que chaque centimètre cube de l'écorce terrestre contient en moyenne  $8.10^{-12}$  g de radium. Ceci peut avoir une grande influence sur la température du globe ; on a vu, en effet, qu'un gramme de radium dégage par heure plus de 100 calories ; or d'après les calculs de RUTHERFORD, pour maintenir constante la température du globe il faudrait fournir annuellement  $2,2.10^{-7}$  calories par cmc., et pour cela il suffirait de  $2,6.10^{-13}$  g de radium par cmc., quantité 30 fois plus faible que celle que STRUTT aurait trouvée. Il faudrait encore ajouter à cela la chaleur dégagée par l'uranium, l'ionium, le thorium et l'actinium ; il résulte de là que la température de la terre, au lieu de s'abaisser dans le cours des âges, comme le prétendent les astronomes, devrait s'élever. Cette contradiction est encore inexpiquée ; mais le peu d'activité des laves provenant de l'intérieur de la terre permet de supposer que les matériaux radioactifs ne se trouvent guère que dans l'écorce terrestre.

La désagrégation des éléments radioactifs met en jeu des quantités énormes d'énergie, puisque par sa transformation en radium D, un gramme de radium dégage une quantité de chaleur égale à celle que fournirait la combustion de plusieurs centaines de kilogrammes de charbon. Ces éléments constituent donc une immense réserve d'énergie potentielle inattendue, et si réellement la radioactivité est une propriété générale de la matière, cette énergie dépasse toute imagination et toutes celles que nous connaissons ne sont que peu de chose auprès d'elle. Pour le moment cette énergie n'est pas à notre disposition, car nous ne connaissons aucun moyen d'agir sur la désagrégation des éléments, soit pour l'accélérer, soit pour la retarder ; si nous trouvions ce moyen et qu'il fût d'une application facile, il est certain que toutes les énergies physiques et chimiques que nous utilisons seraient reléguées au second plan ; mais jusqu'ici cette question est plus du domaine de l'imagination que de la science.

---

### NOTE III

SUR LE NOMBRE ABSOLU DE MOLÉCULES QUE CONTIENT UN VOLUME GAZEUX

Dans un travail sur le mouvement brownien et les molécules (Ann. de Ch. et Phys. [8], 18, 4, et Séances de la Soc. de Phys., 1909, p. 155), J. PERRIN a donné une nouvelle méthode pour déterminer

la constante d'AVOGADRO  $N$ , c'est-à-dire le nombre absolu de molécules contenues dans le volume moléculaire d'un gaz, sous les conditions normales de température et de pression. Voici la base théorique de cette méthode.

Désignons par  $v$  le volume d'une masse gazeuse, par  $P$  sa pression, par  $N$  le nombre des molécules et par  $w$  l'énergie moyenne de translation d'une molécule, on sait, d'après la théorie cinétique, que

$$Pv = \frac{2}{3} Nw = RT$$

La loi de VAN'T HOFF donne la même relation pour les molécules en dissolution. Ainsi une molécule d'alcool éthylique en solution dans l'eau a la même énergie de translation qu'une des molécules de la vapeur qui est au-dessus du liquide ; elle aurait encore la même énergie dans tout autre dissolvant que l'eau et, par conséquent, dans l'alcool éthylique lui-même. On peut donc dire :

*A une même température toutes les molécules de tous les fluides ont la même énergie cinétique moyenne, proportionnelle à la température.*

Cette proposition est vraie, aussi bien pour les lourdes molécules du sucre, du sulfate de quinine et autres plus lourdes encore, que pour les molécules plus légères de l'eau. Ne serait-elle pas vraie pour des agrégats de molécules, pour des poussières, pour les granules d'une émulsion ? Si elle est vraie, la théorie moléculaire du mouvement brownien se trouvera établie ; la question serait de mesurer l'énergie granulaire moyenne ; comme la mesure directe ne présente aucune garantie de précision, J. PERRIN a pris une voie indirecte :

Soit une émulsion *uniforme* (à grains identiques) contenue dans un cylindre vertical de section  $s$  ; lorsque l'équilibre est établi, la répartition n'est pas uniforme suivant la hauteur ; appelons  $n$  le nombre de grains par unité de volume au niveau  $h$  ; le nombre des grains contenus dans une tranche de hauteur  $dh$  est  $nsdh$  ; en appelant  $\varphi$  le volume de chacun des grains,  $\Delta$  leur densité,  $\delta$  la densité du liquide, et  $g$  l'intensité de la pesanteur, la force qui les maintient dans cette tranche est égale à  $nsdh \varphi (\Delta - \delta) g$ . D'autre part, cette force n'est autre que la différence de la pression de diffusion sur les deux bases de la tranche considérée, pression de même nature que la pression osmotique ; l'expression de cette face est

$$Ps - (P + dP) s = \frac{2}{3} nws - \frac{2}{3} (n + dn) ws = -\frac{2}{3} wsdn$$

Donc

$$-\frac{2}{3} wsdn = nsdh \varphi (\Delta - \delta) g.$$

d'où, par intégration, en appelant  $n_0$  et  $n$  les concentrations en deux points distants de  $h$ ,

$$\frac{2}{3} w \text{Lg} \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) gh$$

Cette équation de répartition montre que la concentration des grains d'une émulsion uniforme décroît suivant une fonction exponentielle de la hauteur.

J. PERRIN a pu réaliser des émulsions uniformes avec de la gomme-gutte et avec de la résine mastic, et il a eu la patience de compter les grains contenus dans diverses tranches successives d'épaisseur  $dh$  (de l'ordre du micron), opération rendue très difficile par l'agitation des granules. Il faut en outre déterminer le volume ou le rayon d'un granule. On y est arrivé par plusieurs méthodes qui ont donné des résultats très concordants ; l'une d'elle est l'emploi de la formule de STOKES, qui donne la vitesse  $v$  avec laquelle une sphère de rayon  $a$  et de densité  $\Delta$  tombe dans un fluide de densité  $\delta$  et dont la viscosité est  $\zeta$  :

$$6 \pi \zeta a v = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g.$$

La concordance des résultats obtenus par les divers procédés et pour diverses émulsions montre que la loi de STOKES est encore valable dans le domaine des grandeurs microscopiques, et probablement aussi pour les grains excessivement petits des colloïdes ordinaires. Les lois du frottement établies pour les déplacements de grands objets dans un fluide continu s'appliquent donc aux déplacements de parcelles qu'agite le mouvement brownien.

L'observation a montré que la distribution des granules obéit parfaitement à la loi exponentielle ; elle a la même forme que celle d'un gaz pesant en équilibre.

Ceci posé, l'équation de répartition donnera pour chaque émulsion une valeur définie de l'énergie granulaire  $w$ , indépendante de la nature de l'émulsion, ce qui a été constaté par de nombreuses expériences, et égale à l'énergie moléculaire moyenne. On aura d'après cela

$$N = \frac{3}{2} \frac{RT}{w}.$$

Dans une série de mesures particulièrement soignées, J. PERRIN a trouvé  
 $N = 70,5 \cdot 10^{22}$ ,  
 d'où pour la constante d'énergie moléculaire

$$\alpha = \frac{3R}{2N} = 1,77 \cdot 10^{-16} \text{ en unités C. G. S.,}$$

ce qui donne pour l'énergie cinétique moyenne d'une molécule à 0° (273° abs.)

$$1,77 \cdot 10^{-16} \times 273 = 0,48 \cdot 10^{-13} \text{ ergs.}$$

La charge  $e$  de l'électron, obtenue en divisant le faraday par  $N$  est en unités électrostatiques

$$e = 4,1 \cdot 10^{-10}.$$

J. PERRIN a encore déterminé le nombre  $N$  par deux autres méthodes moins directes basées sur les formules théoriques d'EINSTEIN ; dans l'une on mesure le carré moyen de la projection sur un axe  $ox$  du déplacement des grains en un temps  $\tau$ , et dans la seconde, le carré moyen de la rotation en un temps  $\tau$  relativement à un axe arbitraire ; on admet que l'énergie de rotation est en moyenne égale à l'énergie de translation. La première méthode a fourni  $N = 71,5 \cdot 10^{22}$ , et la seconde, où l'observation est très difficile,  $N = 65 \cdot 10^{22}$ .

Voici, emprunté au mémoire de J. PERRIN, le tableau des valeurs de  $N$  obtenues par diverses méthodes ;  $N$  se rapporte au volume moléculaire (volume de 2 g d'hydrogène = 22,412 l) ;  $n$  se rapporte au volume de 1 mmc.

Phénomène étudié	$N$	$n$
Viscosité des gaz en tenant compte	> $45 \cdot 10^{22}$	> $2 \cdot 10^{16}$
	< $200 \cdot 10^{22}$	< $8,9 \cdot 10^{16}$
Mouvement brownien	$60 \cdot 10^{22}$	$2,7 \cdot 10^{16}$
	$70,5 \cdot 10^{22}$	$3,15 \cdot 10^{16}$
Diffusion des corps dissous (précision médiocre).	$71,5 \cdot 10^{22}$	$3,2 \cdot 10^{16}$
	$65 \cdot 10^{22}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
Mobilité des ions dans l'eau (précision médiocre).	$65 \cdot 10^{22}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
Bleu du ciel (précision médiocre)	$100 \cdot 10^{22}$	$4,5 \cdot 10^{16}$
Charges des ions dans les gaz	$90 \cdot 10^{22}$	$4,06 \cdot 10^{16}$
	$75 \cdot 10^{22}$	$3,3 \cdot 10^{16}$
Rayons $\alpha$	$65 \cdot 10^{22}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
	$62 \cdot 10^{22}$	$2,8 \cdot 10^{16}$
Energie du spectre infra-rouge	$70,5 \cdot 10^{22}$	$3,15 \cdot 10^{16}$
	$71 \cdot 10^{22}$	$3,17 \cdot 10^{16}$
	$66 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{16}$

La concordance remarquable de ces résultats obtenus par des voies si différentes apparaîtra à tout esprit dégagé de préventions comme une démonstration satisfaisante des hypothèses moléculaire et atomique.

---



# TABLE DES MATIÈRES

## DU TOME II

### LIVRE III

#### LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE (THEORIE DE L'AFFINITÉ I)

	Pages
1. <i>La loi de l'action chimique des masses</i> . . . . .	1
But de la théorie de l'affinité . . . . .	1
Equilibre chimique. . . . .	3
Réaction réversible. . . . .	4
Théorie cinétique de la loi de l'action des masses . . . . .	6
Sur l'historique de la loi de l'action des masses. . . . .	10
2. <i>Statique chimique. Systèmes homogènes</i> . . . . .	12
Equilibre entre deux gaz. . . . .	12
Formation de l'acide iodhydrique . . . . .	13
Phénomènes de dissociation dans les gaz. . . . .	16
Dissociation du peroxyde d'azote . . . . .	18
Influence des gaz indifférents . . . . .	19
Influence d'un excès des produits de dissociation . . . . .	20
Fréquence des phénomènes de dissociation . . . . .	21
Equilibre dans les systèmes liquides homogènes. L'éthérification. . . . .	22
Influence de la nature des corps réagissants . . . . .	24
Dissociation des éthers . . . . .	25
Equilibre dans les dissolutions. . . . .	27
Partage de l'acide chlorhydrique entre deux alcaloïdes . . . . .	28
Dissociation dans les solutions . . . . .	30
Éthérification dans le benzène . . . . .	31
Démonstration de l'action chimique par la pression osmotique des solutions. . . . .	33

	Pages
Influence du dissolvant . . . . .	33
Le dissolvant prend part à la réaction. . . . .	35
Equilibre dans les systèmes solides . . . . .	36
<b>3. Statique chimique. Systèmes hétérogènes . . . . .</b>	<b>38</b>
Nature de l'hétérogénéité . . . . .	38
Règle générale sur l'influence du rapport des masses . . . . .	38
Equilibre hétérogène complet . . . . .	40
Phases de composition variable. . . . .	42
Equilibre entre une phase gazeuse et des corps solides. Sublimation. . . . .	43
Dissociation d'un corps solide qui ne fournit qu'un seul gaz. . . . .	43
Formation d'un gaz au moyen de plusieurs substances solides. . . . .	46
Dissociation d'une substance solide qui fournit plusieurs gaz . . . . .	47
Réaction entre un nombre quelconque de gaz et de corps solides. . . . .	49
Le cas général précédent peut être ramené à une sublimation et à une dissociation . . . . .	51
Equilibre entre une phase liquide et des corps solides. Solubilité des solides . . . . .	52
Solubilité des hydrates . . . . .	54
Equilibre entre les solides et les solutions . . . . .	55
Plusieurs phases de composition variable ; tension de vapeur des solutions . . . . .	58
Principe de la répartition . . . . .	60
Vaporisation simultanée des dissolvants et des corps dissous . . . . .	61
Solubilité réciproque des liquides . . . . .	63
Partage d'une substance entre deux dissolvants . . . . .	65
Application de la loi de la répartition à la détermination des équilibres chimiques . . . . .	68
Equilibre d'adsorption . . . . .	68
Congélation et cristallisation des solutions . . . . .	70
Point de congélation des solutions diluées . . . . .	71
Cristallisation de la substance dissoute . . . . .	72
Les prétendus cryohydrates . . . . .	72
Equilibre entre les solutions liquides et les solutions solides . . . . .	73
Cas le plus général. . . . .	75
Applications. . . . .	76
<b>4. Equilibre chimique dans les solutions salines. . . . .</b>	<b>78</b>
Faculté de réaction des ions. . . . .	78
Dissociation électrolytique . . . . .	78
Dissociation électrolytique et nature chimique . . . . .	81
Affinité des acides organiques . . . . .	82
Mélange de deux électrolytes ayant un ion commun . . . . .	86

Equilibre entre deux électrolytes quelconques . . . . .	88
Phénomènes de neutralisation . . . . .	89
Dissociation électrolytique de l'eau pure . . . . .	90
Cas le plus général de l'équilibre homogène . . . . .	92
Partage d'une base entre deux acides . . . . .	93
Force des acides et des bases. . . . .	98
Dissociation hydrolytique . . . . .	102
Théorie des indicateurs . . . . .	106
Sensibilité des indicateurs . . . . .	108
Formation d'hydrates. . . . .	109
Influence réciproque de la solubilité des sels. . . . .	109
Anomalies dues à la formation d'ions complexes . . . . .	114
Applicabilité de la loi de l'action des masses aux électrolytes for- tement dissociés . . . . .	115
Réaction entre un nombre quelconque de corps solides et leur solution . . . . .	116
Réactions normales et réactions anormales . . . . .	119
Précipitation et dissolution des précipités. . . . .	121
Partage d'un électrolyte entre l'eau et une seconde phase . . . . .	123
 5. <i>Cinétique chimique</i> . . . . .	 125
Généralités . . . . .	125
L'inversion du sucre . . . . .	127
Action catalytique des ions hydrogène . . . . .	129
Catalyse des éthers. . . . .	131
Formation de l'hydrogène sulfuré au moyen des éléments . . . . .	133
Réactions unimoléculaires . . . . .	134
Réactions bimoléculaires ; saponification des éthers . . . . .	134
Théorie de la saponification . . . . .	138
Réactions trimoléculaires et multimoléculaires. . . . .	142
Marche et mécanisme d'une réaction . . . . .	144
Vitesse de réaction et constitution . . . . .	147
Application de la cinétique chimique à la détermination de la marche des réactions chimiques. . . . .	147
Marche des réactions incomplètes . . . . .	149
Multirotation du sucre de lait . . . . .	152
Influence du milieu . . . . .	155
Catalyse . . . . .	157
Autocatalyse. . . . .	160
Réactions de fermentation . . . . .	160
Cinétique des systèmes hétérogènes . . . . .	161
Nature cinétique de l'équilibre physique et de l'équilibre chimi- que . . . . .	166

## LIVRE IV

## LES TRANSFORMATIONS DE L'ÉNERGIE (THÉORIE DE L'AFFINITÉ II)

	Pages
1. <i>Thermochimie I. Applications du premier principe de la chaleur</i>	169
Généralités . . . . .	169
Effet thermique . . . . .	170
Notation thermochimique . . . . .	171
Loi des sommes de chaleur constantes . . . . .	174
Influence de la température sur l'effet thermique . . . . .	176
Méthodes thermochimiques . . . . .	177
Gaz et solutions. . . . .	179
Variations de l'état d'agrégation . . . . .	180
Chaleurs de dissolution . . . . .	181
Chaleur de formation . . . . .	183
Chaleur de combustion des composés organiques . . . . .	184
Thermochimie des électrolytes . . . . .	186
2. <i>Thermochimie II. Température et équilibre chimique complet</i>	192
Application du second principe de la théorie mécanique de la chaleur. Historique. . . . .	192
Règle des phases de GIBBS . . . . .	194
Point de transition. . . . .	197
Équilibre entre les différentes phases de l'eau . . . . .	198
Équilibre entre l'eau et l'anhydride sulfureux . . . . .	201
Les hydrates du chlorure ferrique . . . . .	206
Démonstration des combinaisons chimiques de deux composants par les courbes de fusion . . . . .	210
Analyse thermique. . . . .	210
Systèmes formés de trois espèces de molécules . . . . .	217
Remarque générale sur les équilibres complets. . . . .	217
Thermodynamique de l'équilibre complet . . . . .	219
Systèmes condensés . . . . .	220
Transformation allotropique . . . . .	222
Cristaux liquides . . . . .	224
Fusion des sels hydratés . . . . .	227
Formation de sels doubles . . . . .	228
Double décomposition des sels solides . . . . .	230
Tension de vapeur et solubilité à la température de transfor- mation. . . . .	230
Détermination de la température de transformation . . . . .	232

3. <i>Thermochimie III. Température et équilibre incomplet</i> . . .	234
Thermodynamique de l'équilibre incomplet . . . . .	234
Isothermes et isochores de réaction . . . . .	235
Déduction des isothermes de réaction. . . . .	236
Déduction des isochores de réaction . . . . .	241
Vaporisation . . . . .	242
Dissociation des substances solides. . . . .	243
Dissolution des substances solides . . . . .	244
Dissociation des substances solides dans la dissolution . . . .	245
Dissolution des gaz. . . . .	246
Dissociation des substances gazeuses . . . . .	246
Dissociation des substances dissoutes . . . . .	249
Dissociation électrolytique du dissolvant. . . . .	251
Formations de combinaisons endothermiques aux hautes tem- pératures . . . . .	252
Intégration générale de l'isochore de réaction . . . . .	253
Principe du remplacement des phases . . . . .	254
Influence de l'étendue d'une phase . . . . .	255
Influence de la température et de la pression sur l'état d'équi- libre . . . . .	256
Influence d'une pression non uniforme . . . . .	259
Potentiel thermodynamique. . . . .	260
4. <i>Thermochimie IV. Vitesse de réaction et température</i> . . . .	262
Accélération des réactions chimiques par élévation de la tempé- rature . . . . .	262
Décompositions non réversibles. . . . .	263
Application de la thermodynamique . . . . .	265
Explosions et inflammations . . . . .	267
Faculté de réaction des gaz . . . . .	269
Détermination des équilibres chimiques dans les systèmes ga- zeux à haute température. . . . .	271
Dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique .	275
Inflammation d'un mélange gazeux par compression adiabati- que. . . . .	279
Propagation de la combustion dans un mélange gazeux inflam- mable . . . . .	279
Explosifs liquides et solides . . . . .	282
Pouvoir réagissant de l'oxygène . . . . .	284
Action catalytique de l'humidité . . . . .	287
Equilibre chimique et chute de température. . . . .	288
5. <i>Thermochimie V. Chaleur et énergie chimique.</i> . . . .	289
Le principe du travail maximum est une interprétation fautive des effets thermiques . . . . .	289

	Pages
Mesure de l'affinité chimique . . . . .	290
Comparaisons de l'énergie totale et de l'énergie libre . . . . .	291
Résultat de l'expérience . . . . .	293
Méthodes de détermination de l'affinité . . . . .	295
Relation entre l'affinité et le dégagement de chaleur dans les systèmes condensés. . . . .	299
Nouveau théorème de thermodynamique. . . . .	297
Point de transformation . . . . .	301
Equilibre chimique dans un système gazeux homogène . . . . .	304
Equilibre hétérogène . . . . .	306
Calcul numérique des équilibres chimiques au moyen des effets thermiques . . . . .	306
Etablissement d'une formule d'approximation . . . . .	309
Examen de quelques exemples . . . . .	309
 6. <i>Electrochimie I. Faits généraux.</i> . . . . .	 314
Conduction électrolytique . . . . .	314
Electrolyse . . . . .	315
Production de l'énergie électrique par les systèmes chimiques . . . . .	316
Réactions électrochimiques spéciales . . . . .	318
 7. <i>Electrochimie II. Théorie thermodynamique</i> . . . . .	 320
Travail électrique . . . . .	320
Application du premier principe de la thermodynamique . . . . .	320
Éléments réversibles . . . . .	324
Transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. . . . .	326
Polarisation galvanique . . . . .	329
Calcul thermodynamique des forces électromotrices d'après les tensions de vapeur . . . . .	330
Application de la thermodynamique à l'accumulateur à lames de plomb . . . . .	331
Force électromotrice et équilibre chimique . . . . .	333
Calcul des forces électromotrices au moyen des grandeurs ther- miques. Historique. . . . .	335
Application du nouveau théorème de thermodynamique. . . . .	336
L'élément galvanique considéré comme un système chimique . . . . .	340
 8. <i>Electrochimie III. Théorie osmotique</i> . . . . .	 342
Mécanisme de la production du courant dans les solutions . . . . .	342
La dissolution des métaux . . . . .	345
Théorie de la production du courant . . . . .	347
Piles de concentration. . . . .	348
Tensions normales et anormales . . . . .	352

Piles à gaz . . . . .	353
Piles d'oxydation et de réduction . . . . .	354
Théorie de l'électrolyse . . . . .	355
Applications chimiques de la théorie osmotique . . . . .	360
Vitesse des réactions électrochimiques . . . . .	364
Dissolution des métaux . . . . .	365
Passivité . . . . .	365
Théorie de la polarisation galvanique. . . . .	366
Calcul des potentiels des électrodes d'après les données thermi- ques . . . . .	367
Théorie générale de l'électricité de contact . . . . .	368
Conclusion finale . . . . .	370
9. <i>Photochimie</i> . . . . .	371
Actions de la lumière . . . . .	371
Actinométrie . . . . .	374
Extinction photochimique . . . . .	377
Induction photochimique . . . . .	377
L'action latente sur les sels d'argent . . . . .	379
Effet des décharges silencieuses. . . . .	382
Lois de l'action photochimique . . . . .	383
Chimiluminescence . . . . .	384
Théorie de l'action photochimique. . . . .	385
Note I. — Sur les membranes semi-perméables et la détermi- nation des poids moléculaires par la mesure de la pression osmotique. . . . .	391
Note II. — Sur la radioactivité. . . . .	393
Note III. — Sur le nombre absolu de molécules que contient un volume gazeux . . . . .	397



# TABLE ALPHABÉTIQUE

## DES NOMS D'AUTEURS

---

### A

Abbe, t. I, 352.  
Abegg, t. I, 160, 298, 299, 427,  
434 ; t. II, 380.  
Abney, t. II, 379.  
Abraham, t. I, 453.  
Adriani, t. II, 210.  
Alexandrof, t. I, 481.  
Alexéief, t. II, 64.  
Amagat, t. I, 63, 240, 254.  
Ames, t. I, 220.  
Anderlini, t. I, 358.  
Andreae, t. II, 46.  
Andrews, t. I, 63, 75, 77, 245, 247,  
250 ; t. II, 179.  
Angeli, t. II, 121.  
Appleyard, t. I, 143.  
Arago, t. I, 383.  
Arons, t. I, 362.  
Arrhénius, t. I, 152, 414, 427, 435,  
437, 491 ; t. II, 78, 86 et suiv.,  
91, 97, 100, 127, 129, 135, 138  
et suiv., 250.  
Arzruni, t. I, 199.  
Askenasy, t. I, 176.  
Aston, t. I, 314, 430.  
Aulich, t. II, 60.  
Austen, t. I, 187.  
Auwers, t. I, 295 ; t. II, 35.  
Avogadro, t. I, 47, 48, 144, 172,  
193, 229, 283, 292, 397 ; t. II,  
12.

### B

Babo, t. I, 163.  
Bader, t. II, 82.  
Baeyer (von), t. I, 343, 370, 378.

Baker, t. II, 158, 288.  
Bakker, t. I, 269.  
Balmer, t. I, 219.  
Baly, t. I, 392.  
Barker, t. II, 313.  
Barnes, t. I, 14.  
Barrel, t. I, 125.  
Bartoli, t. I, 14.  
Ballelli, t. I, 80, 169.  
Baud, t. I, 314.  
Baumann, t. II, 285.  
Baynes, t. I, 240.  
Beckmann, t. I, 154, 169, 188,  
295, 300, 303, 308, 405 ; t. II,  
34, 178.  
Bequerel, t. I, 452, 461, 470 ; t. II,  
376.  
Behn, t. I, 14, 197, 427.  
Behrend, t. II, 55.  
Beilstein, t. I, 380.  
Bel (Le), t. I, 319, 337, 340, 343.  
Bellati, t. I, 186.  
Bemmelen (van), t. I, 143, 489 ;  
t. II, 75.  
Bender, t. I, 440, 443.  
Bérard, t. I, 51.  
Bergmann, t. II, 2, 11, 294.  
Bernoulli, t. I, 226.  
Berthelot, t. I, 53, 169, 172, 369,  
370, 401 ; t. II, 24, 66, 149, 179,  
281 et suiv., 289 et suiv., 294,  
335, 382.  
Berthelot (D.), t. I, 49, 243, 264,  
293.  
Berthollet, t. I, 174 ; t. II, 2, 11.  
Berzélius, t. I, 39, 324, 431 ; t. II,  
2, 157.  
Bethmann, t. II, 82.

- Bijlert (van), t. I, 136, 188.  
 Biltz (H.), t. I, 208, 288 ; t. II, 21.  
 Billtz (W.), t. I, 490 ; t. II, 54, 69.  
 Bingham, t. I, 311.  
 Biot, t. I, 383.  
 Blagden, t. I, 162, 167 ; t. II, 71.  
 Blake, t. I, 490.  
 Blanc (Le), t. I, 353, 443 ; t. II, 114, 319, 356.  
 Bleier, t. I, 291.  
 Bodenstein, t. II, 14, 133, 157, 161, 165, 385.  
 Bodländer, t. I, 135, 189, 292, 316, 434, 463 et suiv. ; t. II, 120, 284, 339, 368.  
 Boeris, t. II, 121.  
 Börnstein, t. I, 49.  
 Bötsch, t. II, 273.  
 Bogojawlensky, t. II, 166.  
 Boguski, t. II, 162.  
 Bohl, t. I, 493.  
 Bois-Reymond (du), t. II, 317.  
 Bolle, t. I, 314.  
 Boltwood, t. II, 394.  
 Boltzmann, t. I, 113, 115, 226, 234, 236, 270, 274, 278, 496 ; t. II, 10, 290, 389.  
 Borchers, t. I, 214, 319.  
 Borelli, t. II, 1.  
 Bosco, t. II, 75.  
 Bose, t. I, 427 ; t. II, 227.  
 Boudouard, t. II, 277, 296.  
 Bouveault, t. I, p. 340.  
 Boyle, t. I, 46.  
 Brandt, t. I, 314.  
 Braun, t. II, 257, 322.  
 Bravais, t. I, 91, 96.  
 Bredig, t. I, 214, 300, 364, 435, 446, 488 ; t. II, 82, 158, 159, 165.  
 Bremer, t. II, 233.  
 Brill, t. II, 312.  
 Brillouin, t. I, 255.  
 Brodie, t. II, 285.  
 Broensted, t. II, 234, 300 et suiv., 335.  
 Brown, t. I, 125, 236, 483.  
 Brühl, t. I, 308, 357.  
 Bruner, t. I, 169.  
 Bruni, t. I, 189.  
 Brunner, t. II, 163, 365.  
 Buchböck, t. II, 156.  
 Buchkremer, t. I, 118.  
 Buchner, t. I, 343.  
 Buckingham, t. I, 446.  
 Buff, t. II, 270.  
 Bugarszky, t. II, 328.  
 Bunsen, t. I, 80 ; t. II, 59, 246, 273, 375 et suiv., 384.  
 Burgess, t. II, 377.  
 Buys Ballot, t. I, 393.  
 Byk, t. II, 195, 197, 371, 388.

## C

- Cagniard de la Tour, t. I, 75, 77.  
 Cailletet, t. I, 63, 259, 310.  
 Callendar, t. I, 14.  
 Cannizzaro, t. I, 397.  
 Carey Lea, t. I, 214.  
 Carnot, t. I, 18, 19.  
 Carrara, t. I, 358, 430, 442.  
 Caspari, t. II, 359.  
 Cavalier, t. II, 211.  
 Chaperon, t. I, 152.  
 Chapin, t. II, 122.  
 Chapman, t. II, 378.  
 Chappuis, t. I, 143.  
 Chatelier (Le), t. I, 52, 53, 54, 267, 466 ; t. II, 43, 193, 216, 244, 259, 278, 282, 312.  
 Chéneveau, t. I, 444.  
 Ciamician, t. I, 189 ; t. II, 372.  
 Claisen, t. II, 153.  
 Clapeyron, t. I, 26.  
 Clark, t. II, 318, 337.  
 Clausius, t. I, 18, 20, 21, 32, 69, 74, 161, 226, 232 et suiv., 244, 355, 364, 436, 467, 496, 497 ; t. II, 8, 285.  
 Clelland (Mac), t. I, 455.  
 Clément, t. I, 58.  
 Coehn, t. I, 489 ; t. II, 360, 366, 369.  
 Cohen, t. II, 131, 155, 224, 267.  
 Cohn, t. I, 291, 415.  
 Collan, t. II, 160.  
 Conrady, t. I, 357.  
 Constam, t. II, 363.  
 Coppet, t. I, 167.  
 Cornu, t. I, 220.  
 Cottle, t. II, 143.  
 Cotton, t. I, 489.  
 Couper, t. I, 329.  
 Crafts, t. I, 74, 284, 289.  
 Crookes, t. I, 500.  
 Curie, t. I, 91, 97, 470 et suiv.  
 Czapski, t. II, 327.

## D

- Daguerre, t. II, 379.  
 Dale, t. I, 118, 354.  
 Dalton, t. I, 36, 37, 39, 47, 50, 67,

72, 127, 170, 192 ; t. II, 13, 60.  
 Daniell, t. II, p 317, 322, 328,  
 347, 353.  
 Danne, t. II, 394.  
 Davy, t. I, 324.  
 Debiérne, t. I, 470.  
 Debray, t. II, 43, 45.  
 Delaroche, t. I, 51.  
 Demerliac, t. I, 80.  
 Demuth, t. I, 291.  
 Deslandres, t. I, 223.  
 Desormes, t. I, 58.  
 Deventer (van), t. I, 162 ; t. II,  
 228, 235.  
 Deville, t. I, 288, 398 ; t. II, 50,  
 270.  
 Dewar, t. I, 77, 197, 272, 311 ;  
 t. II, 304.  
 Dieterici, t. I, 14, 182, 184.  
 Dietz, t. II, 161.  
 Dimroth, t. II, 154.  
 Dixon, t. II, 158, 281 et suiv., 287,  
 378.  
 Dobbie, t. I, 390.  
 Döbereiner, t. I, 205.  
 Dolezalek, t. I, 130 ; t. II, 331 et  
 suiv., 359.  
 Donnan, t. II, 143.  
 Dony-Hénault, t. II, 364.  
 Dorn, t. II, 290.  
 Draper, t. II, 375.  
 Drude, t. I, 100, 362, 364, 441,  
 469, 494.  
 Duane, t. II, 369.  
 Duclaux, t. I, 489.  
 Dühring, t. I, 72.  
 Dufet, t. I, 135.  
 Duhem, t. I, 123, 130.  
 Dulong, t. I, 59, 194 et suiv., 275,  
 361.  
 Dumas, t. I, 284.  
 Dutoit, t. I, 430.

## E

Eder, t. II, 373 et suiv., 376, 379.  
 Ehrlich, t. I, 491.  
 Einstein, t. I, 236 ; t. II, 298, 313.  
 Elbs, t. II, 319, 363.  
 Elster, t. I, 500.  
 Emich, t. II, 279.  
 Ende (von), t. II, 82.  
 Engler, t. II, 281 et suiv.  
 Eglisch, t. II, 379.  
 Eötvös, t. I, 313 et suiv. ; t. II, 226.  
 Ericson-Auren, t. II, 365.  
 Esson, t. II, 11, 134.

Euler, t. I, 428.  
 Evans, t. II, 147.  
 Ewan, t. I, 182, 444.  
 Eykmann, t. I, 169, 291, 295, 359,  
 405.

## F

Fabinyi, t. I, 295.  
 Falek, t. II, 313.  
 Falk, t. II, 279.  
 Fanjung, t. II, 258.  
 Faraday, t. I, 365, 407, 410, 450,  
 493 ; t. II, 314, 316.  
 Favre, t. II, 179.  
 Fedorof, t. I, 96.  
 Fels, t. II, 108.  
 Ferch, t. I, 83.  
 Ferratini, t. I, 189.  
 Fick, t. I, 174.  
 Fink, t. II, 165.  
 Fischer (W.), t. I, 83.  
 Fittig, t. II, 120.  
 Fleury, t. II, 427.  
 Flurin, t. I, 151.  
 Fock, t. I, 135.  
 Fœrster, t. I, 463.  
 Fournier, t. I, 59.  
 Fouard, t. II, 391 et suiv.  
 Frankenheim, t. I, 96.  
 Frankland, t. I, 218, 329.  
 Frazer, t. I, 150.  
 Fresnel, t. I, 5, 101.  
 Freudenberg, t. II, 356.  
 Freundlich, t. I, 489 ; t. II, 69 et  
 suiv., 75.  
 Freyer, t. II, 269.  
 Friedländer, t. II, 166.  
 Friedrich, t. I, 242, 250.  
 Frowein, t. II, 233, 244.  
 Fuchs, t. I, 295, 301, 303.

## G

Gadolin, t. I, 91.  
 Gahl, t. I, 130.  
 Galecki, t. I, 489.  
 Galitzin, t. I, 493.  
 Gardner, t. II, 117.  
 Garelli, t. I, 189.  
 Gattermann, t. II, 225, 363.  
 Gauss, t. I, 6, 88.  
 Gautier, t. I, 194.  
 Gay-Lussac, t. I, 46, 47, 50, 163,  
 193, 285 ; t. II, 375.  
 Geitel, t. I, 500.  
 Georgewics, t. I, 143.

Gerassimof, t. II, 117.  
 Gernez, t. I, 383 ; t. II, 166.  
 Gernhardt, t. I, 303.  
 Gibbs, t. I, 31 ; t. II, 11, 38, 63,  
 192 et suiv., 249, 335.  
 Giesel, t. I, 471.  
 Gladstone, t. I, 118, 354, 443, 483 ;  
 t. II, 106.  
 Glaser, t. II, 362.  
 Gockel, t. II, 327.  
 Goldberg, t. II, 378, 384, 387.  
 Goldschmidt (Hans), t. II, 263.  
 Goldschmidt (Heinr.), t. II, 55,  
 147.  
 Goldschmidt (R.), t. I, 402.  
 Goodwin, t. II, 351.  
 Gouy, t. I, 152.  
 Graham, t. I, 174, 479 et suiv.,  
 485 et suiv. ; t. II, 179.  
 Grebe, t. I, 390.  
 Griffiths, t. I, 14, 68.  
 Groshans, t. I, 72.  
 Groth, t. I, 393.  
 Grove, t. I, 110 ; t. II, 325.  
 Gruneisen, t. I, 274, 275.  
 Grunmach, t. I, 314.  
 Gubser, t. I, 433.  
 Gürtler, t. II, 166.  
 Guldberg, t. I, 48, 159, 262, 310 ;  
 t. II, 11, 24, 44, 116, 150.  
 Guthrie, t. I, 130.  
 Guye, t. I, 242, 250, 292, 309, 314,  
 376, 388.

## H

Haber, t. II, 254, 280, 287, 319,  
 364.  
 Habermann, t. I, 291.  
 Hahn, t. II, 277.,  
 Hall, t. II, 133.  
 Hallock, t. I, 141.  
 Hallwachs, t. I, 348, 441.  
 Hamburger, t. I, 149.  
 Hansen (von), t. II, 363.  
 Hantzsck, t. I, 337, 344.  
 Harcourt, t. II, 11, 134.  
 Harden, t. I, 193.  
 Hardy, t. I, 485, 489.  
 Hartley, t. I, 390.  
 Hartmann, t. I, 446.  
 Hausrath, t. I, 299.  
 Hautefeuille, t. II, 13, 273.  
 Haüy, t. I, 87.  
 Hedin, t. I, 149.  
 Heilborn, t. I, 376.  
 Heintz, t. I, 136.

Helmholtz (H. von), t. I, 12, 18,  
 31, 33, 126, 364, 436, 489 ; t. II,  
 158, 290, 322, 327 et suiv., 335.  
 Helmholtz (R. von), t. I, 129.  
 Hemptine, t. II, 137.  
 Hendrixson, t. II, 67, 249.  
 Henning, t. I, 69 ; t. II, 242.  
 Henri, t. II, 161.  
 Henrich, t. I, 393.  
 Henrichsen, t. I, 365.  
 Henry, t. I, 170, 305 ; t. II, 246.  
 Henry (L.), t. I, 338, 374 ; t. II,  
 61 et suiv.  
 Henry (P.), t. II, 150, 160.  
 Herzog, t. I, 483.  
 Herz, t. I, 72, 449.  
 Hess, t. II, 174, 179.  
 Hesse, t. I, 371.  
 Hessel, t. I, 91.  
 Heycock, t. I, 464 et suiv.  
 Heydweiller, t. II, 91, 252.  
 Hibbert, t. I, 483.  
 Hintze, t. I, 393.  
 Hittorf, t. I, 417 et suiv., 452.  
 Hjelt, t. II, 160.  
 Hoff (van't), t. I, 126, 136, 145,  
 150, 154, 162, 164, 168 et suiv.,  
 178, 186, 188, 264, 300, 331,  
 337, 340, 341, 385, 414 ; t. II,  
 6, 11, 24, 58, 61, 79 et suiv.,  
 134, 135, 143, 145 et suiv., 193,  
 216 et suiv., 219 et suiv., 229 et  
 suiv., 235, 237, 244, 248, 257,  
 263, 266, 285, 293, 295, 300,  
 369.

Hofmann, t. I, 285 ; t. II, 270.  
 Hohmann, t. II, 146.  
 Hoitsema, t. I, 316 ; t. II, 113.  
 Holborn, t. I, 54, 412 ; t. II, 308.  
 Holleemann, t. I, 295.  
 Hollmann, t. II, 46, 154.  
 Hoppe-Seyler, t. II, 285.  
 Horstmann, t. I, 48, 349 ; t. II, 11,  
 44 et suiv., 49, 192, 244, 273,  
 290.  
 Hübl (von), t. II, 371.  
 Hudson, t. II, 152 et suiv.  
 Hulett, t. II, 256.  
 Huyghens, t. I, 101.

## I

Isambert, t. II, 46.  
 Iakovkine, t. II, 68.

## J

Jacobsen, t. II, 365.

Jaeger, t. I, 366, 469 ; t. II, 318.  
 Jahn, t. I, 363, 446 ; t. II, 179, 327.  
 Jamin, t. I, 361.  
 Jellet, t. II, 11, 30.  
 Jolly, t. I, 49, 51.  
 Jones, t. I, 299 ; t. II, 33.  
 Jordan, t. I, 96.  
 Jorissen, t. II, 285.  
 Jouguet, t. II, 282.  
 Joule, t. I, 12, 14, 17, 50, 270 ;  
 t. II, 313.  
 Judson, t. II, 143.  
 Jungfleisch, t. I, 172 ; t. II, 66.

## K

Kahlbaum, t. I, 70, 72.  
 Kahle, t. II, 318.  
 Kajander, t. II, 162.  
 Kammerlingh Onnes, t. I, 270 ;  
 t. II, 304.  
 Kannonikof, t. I, 357, 443.  
 Kanolt, t. II, 91.  
 Karplus, t. II, 113.  
 Kaufler, t. II, 75.  
 Kaufmann (W.), t. I, 452 et suiv.  
 Kay, t. II, 152.  
 Kayser, t. I, 218, 220, 388.  
 Kékulé, t. I, 329, 335, 397.  
 Kelvin, voir W. Thomson.  
 Kenzie, t. I, 386.  
 Kiliani, t. II, 356.  
 Kirchhoff, t. I, 83, 102, 126, 129,  
 130, 218 ; t. II, 235, 246, 384.  
 Kistiakowsky, t. II, 150.  
 Klebe, t. I, 69.  
 Kleber, t. I, 371.  
 Klemencič, t. I, 496.  
 Klobukow, t. I, 295.  
 Knietsch, t. II, 272.  
 Knoblauch, t. I, 69 ; t. II, 144,  
 150.  
 Knorr, t. II, 153.  
 Knüpfner, t. II, 334.  
 Koch (R.), t. I, 486.  
 Koelichen, t. II, 141.  
 Köppe, t. I, 149.  
 Kohlrausch, t. I, 348, 352, 412,  
 414, 417 et suiv., 427 ; t. II, 80,  
 91, 118, 245, 252, 318.  
 Kobr, t. II, 117.  
 Konovalof, t. I, 123 ; t. II, 25, 65.  
 Kopp, t. I, 195 et suiv., 200, 348  
 et suiv., 397.  
 Krause, t. I, 291.  
 Krœnig, t. I, 226.

Krüss, t. I, 390.  
 Kuenen, t. I, 131, 273, 277.  
 Küster, t. I, 137, 189, 276, 307,  
 316, 434 ; t. II, 107, 151, 363.  
 Kundt, t. I, 57, 121, 231.  
 Kunze, t. II, 74.  
 Kourilof, t. II, 77, 124.

## L

Laar (van), t. II, 153.  
 Lämmel, t. I, 275.  
 Lagergreen, t. I, 143.  
 Landolt, t. I, 7, 49, 118, 354, 357,  
 363, 385 et suiv., 446 ; t. II, 131.  
 Langen, t. I, 53.  
 Langer, t. I, 53, 290 ; t. II, 21.  
 Langevin, t. I, 454, 456 et suiv.  
 Langmuir, t. II, 275.  
 Laplace, t. I, 59.  
 Lavoisier, t. I, 7.  
 Lea, Carey, t. I, 214.  
 Lebedef, t. I, 496.  
 Lecocq de Boisbaudran, t. I, 220.  
 Leduc, t. I, 49, 242, 284.  
 Lehfeldt, t. I, 130.  
 Lehmann (O.), t. I, 132, 203 ; t. II,  
 225.  
 Lellmann, t. II, 98, 106.  
 Lémery, t. II, 1.  
 Lemoine, t. II, 13 et suiv.  
 Lemoult, t. I, 370.  
 Lessen, t. II, 127.  
 Lentz, t. I, 380.  
 Lerch (von), t. I, 473.  
 Lessing, t. II, 355.  
 Levin, t. II, 54.  
 Levy, t. I, 442 ; t. II, 131.  
 Lewis, t. II, 165.  
 Lidbury, t. II, 166.  
 Liebenow, t. I, 466 ; t. II, 359.  
 Liebermann, t. I, 393.  
 Liebig, t. I, 318.  
 Liebisch, t. I, 89, 91, 98.  
 Linck, t. I, 214.  
 Linde, t. I, 69, 272.  
 Linder, t. I, 489 ; t. II, 75.  
 Linebarger, t. I, 315, 364, 481,  
 485 ; t. II, 255.  
 Lipowitz, t. I, 136.  
 Lodge, t. I, 425.  
 Lœb (M.), t. I, 418.  
 Lœb (W.), t. I, 149 ; t. II, 319,  
 363.  
 Lew, t. II, 285.  
 Lœwel, t. II, 233.

Læwenherz, t. I, 297 ; t. II, 90, 122, 132.  
 Löwenstein, t. I, 197, 290 ; t. II, 275.  
 Lowenthal, t. II, 127.  
 Löwy, t. I, 129.  
 Loomis, t. I, 299.  
 Loose, t. II, 109.  
 Lorentz (H. A.), t. I, 278, 353, 453.  
 Lorenz (L.), t. I, 355.  
 Lorenz (R.), t. I, 242 ; t. II, 315, 349.  
 Loschmidt, t. I, 498 ; t. II, 192.  
 Lottermoser, t. I, 489, 492.  
 Lovén, t. II, 122.  
 Lucas, t. I, 477, 478.  
 Luckow, t. II, 359.  
 Ludwig, t. II, 368.  
 Lüdeking, t. I, 485.  
 Lüdin, t. I, 14.  
 Lüggin, t. II, 382.  
 Lummer, t. I, 59.  
 Lunge, t. I, 292.  
 Lussana, t. I, 51, 186.  
 Lutter, t. I, 412 ; t. II, 371, 378, 379, 386, 389.

## M

Mach, t. I, 12.  
 Magnanini, t. I, 402 ; t. II, 106.  
 Magnus, t. I, 176.  
 Malagnini, t. I, 402.  
 Malfatti, t. I, 291.  
 Malfitano, t. I, 489.  
 Mallard, t. I, 52, 267 ; t. II, 282.  
 Mallory, t. I, 14.  
 Maneuvrier, t. I, 59.  
 Marbach, t. I, 91.  
 Marckwald, t. I, 333, 341, 371, 381, 470, 477 ; t. II, 386.  
 Margottet, t. II, 273.  
 Margules, t. I, 130.  
 Marignac, t. I, 118 ; t. II, 179.  
 Mariotte, t. II, 46, 61, 63, 163, 228.  
 Marshall, t. I, 68.  
 Mascart, t. I, 361.  
 Massieu, t. I, 31.  
 Mathias, t. I, 259, 268, 310.  
 Maignon, t. II, 312.  
 Maxwell, t. I, 7, 232 et suiv., 449, 497.

Mayer, t. I, 11, 18, 58.

Mazotto, t. I, 140.

Mellor, t. I, 270 ; t. II, 379.

Mendeleïef, t. I, 77, 205 et suiv.

Mensching, t. I, 290.

Menchoutkine, t. II, 25, 85, 155.

Merriam, t. II, 364.

Merz, t. II, 147.

Meslin, t. I, 255.

Meth, t. I, 341.

Meyer (Fr.), t. I, 290.

Meyer (G.), t. I, 465 ; t. II, 330.

Meyer (K.), t. I, 262, 273.

Meyer (L.), t. I, 204 et suiv., 212, 384 ; t. II, 287.

Meyer (O. E.), t. I, 226, 233.

Meyer (R.), t. I, 393.

Meyer (St.), t. I, 366, 478.

Meyer (V.), t. I, 53, 286, 288, 289 et suiv. ; t. II, 21, 269.

Meyerhoffer, t. II, 229.

Miculescu, t. I, 14.

Mie, t. I, 275, 348.

Miller, t. II, 331.

Millikan, t. I, 500.

Mills, t. I, 270.

Minnigerode, t. I, 91, 102.

Miolati, t. I, 137, 432.

Mitscherlich, t. I, 106, 198, 200, 204, 382 ; t. II, 45.

Möller, t. II, 360.

Mohr, t. I, 398.

Moissan, t. II, 223, 363.

Moisson, t. I, 194.

Moore, t. II, 166.

Morley, t. I, 49, 284.

Morris, t. I, 483.

Morse, t. I, 150.

Moser, t. II, 330.

Mossotti, t. I, 355, 364, 496.

Moureu, t. I, 358.

Mouton, t. I, 489.

Müller (A.), t. I, 492.

Müller (P. Th.), t. II, 131.

Müller-Erbach, t. II, 46.

Muthmann, t. II, 74.

## N

Naccari, t. II, 246.

Nasini, t. I, 358.

Natanson (E.), t. II, 18.

Natanson (L.), t. II, 18.

Natterer, t. I, 63.

Naumann, t. I, 91, 327 ; t. II, 179.

Naumann (R.), t. II, 313.

Nernst, t. I, 69, 147, 151, 157, 167, 175, 178, 183, 197, 266, 290,

298, 306, 307, 316, 362, 371,

402, 418, 421 et suiv., 429, 430,

441, 452 ; t. II, 31, 55, 60, 66,

146, 163, 178, 253, 273 et suiv., 288, 297 et suiv., 334, 338, 343, 355, 359, 364.  
 Neuberg, t. I, 292 ; t. II, 21.  
 Neumann (F. E.), t. I, 86, 195.  
 Neumann (B.), t. II, 319.  
 Neville, t. I, 464.  
 Newlands, t. I, 209.  
 Newton, t. I, 7 ; t. II, 2, 3.  
 Nietzki, t. I, 391.  
 Nilson, t. I, 194, 216, 289 et suiv., 326.  
 Nobel, t. I, 486.  
 Nörremberg, t. I, 104.  
 Noyes (AA.), t. II, 98, 112 et suiv., 122, 133, 143, 146, 163

## O

Ober, t. II, 75.  
 Oberbeck, t. I, 494.  
 Oeconomides, t. I, 390.  
 Oeholm, t. I, 426.  
 Ogg, t. II, 547.  
 Ogier, t. I, 401 ; t. II, 248.  
 Ohm, t. I, 17.  
 Olszewski, t. I, 272.  
 Ortloff, t. I, 214.  
 Osaka, t. II, 131, 360.  
 Ostwald, t. I, 108, 116, 123, 140, 198, 296, 347, 382, 396, 421, 444 ; t. II, 79, 82, 90, 96, 97, 99, 119, 127, 129, 132, 135, 137, 157, 160, 294, 353, 355.  
 Oudemans, t. I, 446.

## P

Paalzow, t. II, 317.  
 Pagliani, t. II, 246.  
 Palmaer, t. II, 131, 347, 365.  
 Pareau, t. II, 45.  
 Parrot, t. I, 174.  
 Pasteur, t. I, 102, 386.  
 Pawlewski, t. I, 77, 130.  
 Peachy, t. I, 345.  
 Pean de St-Gilles, t. II, 22, 149.  
 Pebal, t. I, 399.  
 444, 452 ; t. II, 31, 55, 60, 66,  
 Peltier, t. II, 315.  
 Perkin, t. I, 365.  
 Pernet, t. I, 14.  
 Perrin, t. I, 489 ; t. II, 397 et suiv.  
 Perrot, t. I, 288.  
 Peters, t. II, 355.  
 Petersen, t. I, 380 ; t. II, 189, 250.  
 Petit, t. I, 104 et suiv., 275  
 Nernst, II.

Pettersson, t. I, 169, 194, 216, 289, 326.  
 Pfaundler, t. II, 8.  
 Pfeffer, t. I, 146, 160, 162, 165, 480.  
 Philipp, t. I, 364.  
 Piccard, t. I, 378.  
 Pictet (R.), t. II, 290.  
 Picton, t. I, 490 ; t. II, 75.  
 Pier, t. I, 54.  
 Pionchon, t. I, 198.  
 Planck, t. I, 501 ; t. II, 193, 258, 344.  
 Planté, t. II, 331.  
 Pockels, t. I, 135.  
 Ponsot, t. I, 160.  
 Pope, t. I, 345.  
 Pottevin, t. II, 161.  
 Poynting, t. I, 279.  
 Präuner, t. II, 21, 51, 359.  
 Pringsheim, t. I, 59, 217.  
 Prout, t. I, 209.  
 Pulfrich, t. I, 118, 352.

## Q

Quincke, t. I, 489.

## R

Rabe, t. II, 155.  
 Ramsay, t. I, 72, 77, 83, 169, 272.  
 Raoult, t. I, 160, 165, 294, 295, 300, 306, 404, 436 ; t. II, 71.  
 Rathke, t. II, 290, 293, 296.  
 Ratz, t. I, 364.  
 Raveau, t. I, 254.  
 Rayleigh, t. I, 49, 113, 226, 232, 284, 466.  
 Recoura, t. I, 308.  
 Reformatzky, t. I, 486.  
 Regener, t. I, 500 ; t. II, 385.  
 Regnault, t. I, 49, 51, 63, 68, 70, 129, 195, 245, 284 ; t. II, 198, 223, 242.  
 Reicher, t. I, 414 ; t. II, 79, 135, 136, 230.  
 Reinganum, t. I, 224, 469.  
 Reinitzer, t. II, 224.  
 Reinold, t. I, 494.  
 Retgers, t. I, 132, 133, 134, 201, 348, 393.  
 Richards, t. I, 214, 297.  
 Richardson, t. II, 19.  
 Riecke, t. I, 224, 262, 278 et suiv., 452 ; t. II, 193, 195, 220, 259.  
 Rigollot, t. II, 377.

- Rodger, t. I, 382.  
 Röntgen, t. I, 59, 493.  
 Roloff, t. I, 178, 183, 297 ; t. II, 68, 372, 374.  
 Rozeboom, t. I, 140 ; t. II, 40, 73, 74, 198, 201, 205, 207, 209, 217, 218, 219.  
 Roscoe, t. I, 193 ; t. II, 375, 384.  
 Rose, t. I, 136 ; t. II, 245.  
 Rossignol, t. II, 143.  
 Roth, t. II, 54.  
 Rothmund, t. II, 47, 54, 64.  
 Rowland, t. I, 14, 220.  
 Rudberg, t. I, 140.  
 Rudolphi, t. II, 80.  
 Rücker, t. I, 494.  
 Rüdorff, t. I, 167.  
 Ruhlmann, t. I, 356.  
 Rümelin, t. II, 179.  
 Ruer, t. I, 468 ; t. II, 211.  
 Runge, t. I, 220, 223, 224.  
 Rupp, t. II, 109.  
 Rutherford, t. I, 455, 471 et suiv., 500.  
 Rydberg, t. I, 209, 214.
- S**
- Sabanéief, t. I, 483 et suiv.  
 Sackur, t. II, 313.  
 Salessky, t. II, 108.  
 Salet, t. I, 400 ; t. II, 106.  
 Sand, t. II, 273.  
 Sarreau, t. I, 53.  
 Schall, t. I, 291.  
 Schaum, t. I, 108 ; t. II, 371.  
 Scheffer, t. I, 426 ; t. II, 371.  
 Schenck, t. II, 225 et suiv.  
 Schlegel, t. II, 272.  
 Schleiermacher, t. I, 234.  
 Schliemann, t. II, 98.  
 Schmidt (G. C.), t. I, 131, 143, 470.  
 Schneider (von), t. I, 377.  
 Schoenbein, t. II, 285.  
 Schoenfliess, t. I, 69, 91, 96.  
 Schoop, t. I, 291.  
 Schottky, t. II, 313, 338.  
 Schreber, t. II, 248.  
 Schreinemakers, t. II, 217.  
 Schroeder, t. I, 351.  
 Schütt, t. I, 118.  
 Schütze, t. I, 390.  
 Schützenberger, t. II, 286.  
 Schulze, t. I, 489.  
 Schumann, t. I, 72.  
 Schuster, t. I, 14, 135.  
 Schwarz, t. I, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.
- Schwarz, t. I, 107.  
 Seddig, t. I, 236.  
 Seekamp, t. II, 373.  
 Senter, t. II, 161.  
 Seubert, t. I, 209.  
 Shields, t. I, 313 ; t. II, 104, 141.  
 Siedentopf, t. I, 494.  
 Silbermann, t. II, 179.  
 Silow, t. I, 362.  
 Sirk, t. I, 498.  
 Skraup, t. I, 400 ; t. II, 30.  
 Smale, t. I, 362.  
 Smoluchowsky (von), t. I, 237.  
 Soddy, t. I, 471.  
 Sohncke, t. I, 96, 328.  
 Soleil, t. I, 382.  
 Sommerfeldt, t. I, 142.  
 Soret, t. II, 368.  
 Soxhlet, t. I, 301.  
 Specketer, t. II, 358.  
 Spohr, t. I, 127, 130, 135.  
 Sprengel, t. I, 347.  
 Spring, t. I, 141, 187, 465 ; t. II, 36, 162.  
 Stadt (van der), t. I, 162 ; 235.  
 Staigmüller, t. I, 208.  
 Stark, t. I, 436, 455.  
 Stefan, t. I, 314.  
 Steinwehr, t. II, 179, 189.  
 Stenger, t. I, 121.  
 Steno, t. I, 85.  
 Stendel, t. I, 381.  
 Stieglitz, t. II, 108.  
 Stillmann, t. I, 169.  
 Stobbe, t. II, 371, 386.  
 Stock, t. I, 189 ; t. II, 157, 165.  
 Stohmann, t. I, 370 et suiv.  
 Stracciati, t. I, 14.  
 Streintz, t. I, 463 ; t. II, 332.  
 Stücker, t. I, 198.  
 Sutherland, t. I, 270.  
 Swedberg (The), t. I, 236, 488.  
 Swain, t. I, 169.  
 Swart, t. II, 248.
- T**
- Tafel, t. II, 359, 365.  
 Tammann, t. I, 81, 109, 110, 130, 148, 149, 276, 280, 442, 464, 481 ; t. II, 166, 210, 220, 223, 225 et suiv., 303.  
 Thénard, t. II, 375.  
 Thiel, t. II, 74, 98.  
 Thiele, t. I, 335, 371.  
 Thiesen, t. II, 298.  
 Thomas, t. I, 125, 262.

- Thomsen, t. I, 117, 126, 185, 212, 366 ; t. II, 96, 179, 183, 250, 289.
- Thomson (J.), t. I, 79.
- Thomson (J.-J.), t. I, 429, 455, 460, 499.
- Thomson (W.) (Lord Kelvin), t. I, 50, 79, 80, 83, 270 ; t. II, 221, 256, 322, 323, 335.
- Thoverts, t. I, 483.
- Thorpe, t. I, 382.
- Tilden, t. I, 197.
- Titoff, t. II, 158.
- Toepler, t. I, 212, 214, 478.
- Tollens, t. I, 374.
- Tolloczko, t. I, 307.
- Topsoë, t. I, 200.
- Townsend, t. I, 455, 459.
- Traube (H.), t. I, 102.
- Traube (J.), t. I, 439.
- Traube (M.), t. I, 146 ; t. II, 252, 285.
- Trautz, t. I, 313 ; t. II, 371, 372, 384, 388, 389.
- Travers, t. I, 265.
- Trevor, t. II, 127, 130.
- Trey, t. II, 131.
- Troost, t. I, 288.
- Trouton, t. I, 311, 312.
- Tubandt, t. II, 157.
- Türin, t. II, 330.
- Tsakalotos, t. I, 379.
- U**
- Urech, t. II, 127.
- V**
- Valson, t. I, 440, 443.
- Vernon, t. I, 375 et suiv.
- Vieille, t. I, 53.
- Vignon, t. I, 137.
- Villard, t. I, 77 ; t. II, 54.
- Visser, t. I, 80.
- Völlmer, t. II, 290.
- Vogel (E.), t. I, 390 ; t. II, 382.
- Vogel (H.), t. I, 388 ; t. II, 373, 382.
- Voigt, t. I, 103, 270.
- Voigtländer, t. I, 486.
- Vorländer, t. II, 227.
- Vries (de), t. I, 149, 294.
- W**
- Waage, t. II, 11, 24, 28, 44, 78, 116, 150.
- Waals (van der), t. I, 225, 237, 239 et suiv., 255, 267, 278, 315, 494, 497 ; t. II, 193.
- Wagner, t. I, 214 ; t. II, 108.
- Waidner, t. I, 14.
- Wakemann, t. II, 88.
- Walden, t. I, 429, 442, 446 ; t. II, 82.
- Walker, t. I, 143 ; t. II, 82, 104, 143, 152.
- Wallach, t. I, 392.
- Warburg, t. I, 14, 231 ; t. II, 366, 382, 388.
- Warder, t. II, 135.
- Wartenberg (von), t. I, 290 ; t. II, 273, 275, 311, 334.
- Wason, t. II, 143.
- Watermann, t. I, 195.
- Waterston, t. I, 226.
- Weber (H. F.), t. I, 174.
- Weber (W.), t. I, 6.
- Wedekind, t. I, 344.
- Weigert, t. II, 374, 377, 386.
- Weissberg, t. II, 285.
- Werner, t. I, 208, 337, 344, 431 et suiv.
- Weston, t. II, 318.
- Whitney, t. I, 490 ; t. II, 75, 115, 163.
- Wiebe, t. I, 13, 69.
- Wiechert, t. I, 452.
- Wiedemann (E.), t. I, 51, 217, 485.
- Wiedemann (G.), t. I, 366, 446 ; t. II, 45.
- Wiener, t. II, 385.
- Wiesner, t. II, 371.
- Wigand, t. II, 302.
- Wijs, t. II, 91, 141.
- Wild, t. II, 285.
- Wilhelmy, t. II, 41, 127.
- Will, t. I, 300 ; t. II, 284.
- Williamson, t. II, 8.
- Wilsmore, t. II, 356.
- Wilson, t. I, 500.
- Wind, t. II, 195.
- Winkelblech, t. I, 434.
- Winkler, t. I, 195.
- Winter, t. I, 383.
- Wislicenus, t. I, 337, 341 ; t. II, 153.
- Wirkner (von), t. I, 70, 72.
- Witt, t. I, 392 ; t. II, 75.
- Wittwer, t. II, 387.
- Wladimirof, t. I, 149.

- Wöhler, t. I, 318. 125, 258 et suiv., 262, 266, 268, 371.  
 Wollaston, t. I, 36.  
 Wood, t. I, 136.  
 Worm-Müller, t. II, 317. **Z**  
 Wroblewsky, t. I, 241.  
 Wrede, t. II, 185. Zacharias, t. II, 75.  
 Wüllner, t. I, 162. Zanninovich-Tessarini, t. I, 430.  
 Würfel, t. I, 316. Zawidski, t. I, 130.  
 Würtz, t. II, 21. Zeemann, t. I, 453.  
 Zeleny, t. I, 455.  
 Zoppelari, t. I, 360.  
 Zsigmondy, t. I, 236, 484, 492, 494.  
 Zublin, t. I, 289.  
 Zunino, t. I, 402.
- Y**
- Young, t. I, 66.  
 Young (S.), t. I, 70, 72, 77, 83,
-

# ERRATA

## TOME I

Page 9, ligne 12, *lisez* : à un cycle, *au lieu de* : à cycle.

Page 17, ligne 21, *lisez* :  $kv_0 = X$ , *au lieu de* :  $v_0 = \frac{X}{k}$ .

Page 29, ligne 4 en remontant, *lisez* : et F, *au lieu de* : est F.

Page 49, ligne 26, *lisez* : divisons par ce produit la valeur correspondante M du poids moléculaire, *au lieu de* : divisons-le par la valeur M correspondante du poids moléculaire.

Page 70, ligne 3, *lisez* : (p. 57).

Page 97, ligne 4 au bas, *lisez* : La vitesse de dissolution, *au lieu de* : La solubilité.

Page 122, ligne 4, *lisez* : qui se produit, *au lieu de* : qui produit.

Page 128, ligne 14 en remontant, *lisez* : (p. 28).

Page 128, ligne 12 en remontant, *lisez* : (p. 126).

Page 134, dernière ligne, *lisez* : si l'on fait.

Page 149, ligne 8 en remontant, *lisez* : servir à montrer les actions, *au lieu de* : servir les actions.

Page 166, ligne 7 en remontant, *lisez* : p. 154, *au lieu de* : p. 160.

Page 181, ligne 4 en remontant, *lisez* : p. 159.

Page 189, ligne 4 en remontant, *lisez* : phénomènes d'adsorption, *au lieu de* : phénomènes d'absorption.

Page 214, ligne 15, *lisez* : BORCHERS, *au lieu de* : BORCHEN.

Page 269, *remplacer partout*  $\mathfrak{D}_0$  par  $\mathfrak{D}_0$ .

Page 299, ligne 14 en remontant, *lisez* : p. 160.

Page 405, *remplacer*  $\alpha = \frac{t - t_0}{t}$  par  $\alpha = \frac{t - t_0}{t_0}$ .

Page 417, ligne 7 en remontant, *lisez* :  $\frac{x}{\eta}$ , *au lieu de* :  $\frac{x}{\alpha}$ .

Page 424, ligne 8 en remontant, *lisez* : p. 418.

Page 431, ligne 4 en remontant, *lisez* :  $\left( \begin{smallmatrix} \text{Me}(\text{NH}_3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}^2, \left( \begin{smallmatrix} \text{Me}(\text{NH}_3)^4 \\ \text{Cl}^2 \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}$ , *au lieu de* :  $\left( \begin{smallmatrix} \text{Me}(\text{NH}_3)^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right), \left( \begin{smallmatrix} \text{Me}(\text{NH}_3)^4 \\ \text{Cl}^2 \end{smallmatrix} \right)$ .

Page 440, renvoi, *lisez* : WALSON, *au lieu de* : WALSON.

Page 472, ligne 13 en remontant, *lisez* : les rayons  $\delta$ , *au lieu de* : les rayons  $\beta$ .

## TOME II

Page 17, ligne 4 en remontant, lisez :  $2P \left[ 1 - \frac{\Delta}{\delta} \right]$  au lieu de :  $P \left[ 1 - \frac{\Delta}{\delta} \right]$ .

Page 18, ligne 3, lisez :  $\frac{4[\delta - \Delta]^2 P}{[2\Delta - \delta]\delta}$ , au lieu de :  $\frac{4[\delta - \Delta]^2}{[2\Delta - \delta]\delta}$ .

Page 19, ligne 3, lisez :  $K'' =$ , au lieu de :  $K' =$

Page 299, ligne 16, lisez :  $\frac{dA}{dt} = a - \alpha - \alpha LgT - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 \dots$  au lieu  
de :  $\frac{dA}{dT} = a - \alpha LgT - 2\beta T - \frac{2}{3}\gamma T^2 \dots$







## A LA MÊME LIBRAIRIE

- HEYWOOD et FRÉCHET. *L'Equation de Fredholm et ses applications à la Physique mathématique*, avec préface et note de J. HADAMARD (1912). . . . . 5 »
- GAUBERT (P.). *Recherches récentes sur le facies des cristaux* (1911). . . . . 2 »
- FRIEDEL (G.). *Leçons de Cristallographie* (Cours de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne) (1911) . . . . . 10 »
- URBAIN (G.). *Introduction à l'étude de la Spectrochimie* (1911) 10 »
- GEIKIE et P. LEMOINE. *Traité pratique de Géologie*, avec Préface de A. MICHEL-LEVY, de l'Institut, avec 64 planches (1910), relié 16 »
- LEMOINE (Paul). *Géologie du bassin de Paris* (1912). Gr. in-8° relié avec nombreuses cartes et figures et 9 planches coloriées hors texte . . . . . 15 »
- CHWOLSON. *Traité de physique*, trad. ED. DAVAUX. Tome 1<sup>er</sup>, 1<sup>er</sup> vol., 2<sup>e</sup> éd. franç. entier. refondue (1912). Gr. in-8°, 520 pages avec figures (pour les autres volumes, voir prospectus spécial). 17 »
- POST et NEUMANN. *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*. Tome III, 1<sup>er</sup> fascicule (Engrais commerciaux, Terre arable, Air, Huiles volatiles, Cuir, Colles, Tabac, Caoutchouc et Gutta-percha, Matières explosives et Allumettes) (1912). Gr. in-8°, 500 pages et figures . . . . . 15 »  
(Pour les tomes I et II, voir prospectus spécial).
- JANNETTAZ (Ed.). *Les Roches et leurs éléments minéralogiques* 4<sup>e</sup> éd., avec 28 planches coloriées et noires (1910) . . . . . 8 »
- GOERENS (Paul). *Introduction à la Métallographie microscopique*. Edition française augmentée par F. ROBIN (1911). Gr. in-8° 157 figures, 34 planches. . . . . 10 »
- VALBREUZE (R. de). *Télégraphie sans fil*. 4<sup>e</sup> éd. (1910) . 12 »
- POINCARÉ (H.). *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques* (1912). . . . . 12 »
- NECULCEA (E.). *Théorie interférentielle des appareils spectraux* (1909). . . . . 12 »
- DUHEM (P.). *Etudes sur Léonard de Vinci*. 2 volumes. . 27 »
- BRILLOUIN (M.). *Leçons sur la Propagation de l'Electricité* (1903). . . . . 15 »
- ANDOYER (H.). *Nouvelles tables trigonométriques fondamentales* (Logarithmes) (1911). . . . . 30 »
- ROUSE BALL (W. R.). *Histoire des mathématiques*. 2 volumes, 675 pages. . . . . 20 »
- BRUN (Albert). *Nouvelles études de Géochimie et de Géophysique* (1911). In-4°, 34 planches . . . . . 30 »