

LES THÉORIES PHYSICO-CHIMIQUES

PAR

Le D^r A. REYCHLER
PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

DEUXIÈME ÉDITION

Revue

Complétée par des éléments de thermodynamique,

PARIS

A. HERMANN, ÉDITEUR

Libraire de S. M. le Roi de Suède et de Norvège

8 & 12, RUE DE LA SORBONNE

BRUXELLES

HENRI LAMERTIN, ÉDITEUR

20, RUE DU MARCHÉ AU BOIS, 20

(Près de l'Université)

1901

LES THÉORIES
PHYSICO-CHIMIQUES

LES THÉORIES PHYSICO-CHIMIQUES

PAR

Le D^r A. REYCHLER

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

DEUXIÈME ÉDITION

Revue

Complétée par des éléments de thermodynamique.

PARIS

A. HERMANN, ÉDITEUR

Libraire de S. M. le Roi de Suède et de Norwège

8 & 12, RUE DE LA SORBONNE

BRUXELLES

HENRI LAMERTIN, ÉDITEUR

20, RUE DU MARCHÉ AU BOIS, 20

(Près de l'Université)

1901

PREMIÈRE PARTIE

Théories fondamentales.

LES LOIS DES COMBINAISONS CHIMIQUES ET L'HYPOTHÈSE ATOMIQUE.

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

La formation de ces combinaisons a lieu d'après des lois bien définies :

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

⁽¹⁾ *Sceptical chymist*, 1661.

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

2° *La loi de la constance des proportions.* — Pour former une substance, il faut toujours les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions.

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

On peut ajouter :

4° *La loi des nombres proportionnels.* — Les quantités en poids de différents éléments qui s'unissent à une quantité constante d'un autre élément, pris comme point de comparaison, expriment aussi directement, ou après multiplication par un nombre simple, les poids proportionnellement auxquels ces mêmes éléments s'unissent entre eux.

Ces lois, que l'on connaissait déjà au commencement de ce siècle, sont encore toujours l'expression des faits observés. Elles trouvent leur meilleure interprétation par l'*hypothèse atomique*, dont voici les principaux traits : « la matière est » formée en dernière analyse de particules extrêmement » petites, que nous appelons *atomes*, et dont nous admettons » autant d'espèces qu'il y a de corps chimiquement indé- » doublables (ou *éléments*). — Des atomes, d'espèce différente » ou de même espèce, peuvent se grouper en une *molécule*, » de manière à constituer l'individu chimique d'une com- » binaison ou d'un corps élémentaire. — *Les atomes ont un » poids fixe et invariable.* »

Dans cet ordre d'idées nous comprenons aisément la raison d'être des lois que nous venons de citer. En effet :

1° Le poids d'une molécule sera égal au poids total des atomes qui s'unissent pour la former. Il suffit d'appliquer cette conséquence à une agglomération de n molécules, c'est-à-dire à un poids déterminé d'une combinaison chimique, pour retrouver notre première loi fondamentale.

2° Pour former une molécule déterminée (l'individu chimique d'une substance), il faudra toujours m atomes d'une

espèce, n atomes d'une autre espèce, p atomes d'une autre nature encore, m , n , p étant des nombres invariables. Il faudra donc toujours les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, ainsi que le veut la deuxième loi.

3° Lorsque à m atomes d'un élément peuvent s'unir n , $2n$ ou $3n$ atomes d'un autre élément avec formation de substances différentes, il est évident que les quantités en poids du dernier élément seront comme 1 : 2 : 3, c'est-à-dire en rapport simple.

La difficulté n'est pas plus grande pour paraphraser en langage atomique la loi des nombres proportionnels. En fait, les trois premières lois fondamentales, basées sur les travaux de *Lavoisier*, *Berthollet*, *Proust* et *Dalton*, ont suffi à ce dernier pour établir la grande probabilité de l'existence réelle des atomes (1).

Étude physico-chimique de l'état gazeux.

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

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

Ces relations trouvent leur expression dans les lois suivantes :

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

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

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

(1) DALTON, *New System of Chemical Philosophy*, 1808-1810.

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

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

et

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

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

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

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

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \text{ (}^1\text{)}.$$

Cette équation résulte directement des considérations suivantes :

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

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

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

Transformation de l'équation générale. — A t° centigrades la température absolue, comptée à partir de -273° , est

$$T = 273 + t,$$

donc

$$t = T - 273.$$

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

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

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

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

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

$$pv = RT.$$

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

LA DENSITÉ D'UN GAZ OU D'UNE VAPEUR.

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

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

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

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

Or, nous savons qu'à 0° et sous 760 millimètres de mercure 0,001293 grammes d'air occupent tout juste *un* centimètre cube.

D'où nous déduisons qu'à t° et sous p millimètres de mercure la même masse d'air prendrait le volume

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

de sorte que le poids d'un centimètre cube serait

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

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

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

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

La densité cherchée est par conséquent

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

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

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

Détermination expérimentale.

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

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

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

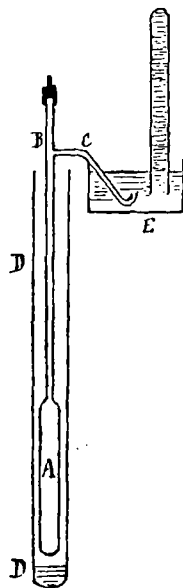


FIG. 1.

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

Détails complémentaires et remarques.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'HYPOTHÈSE D'AVOGADRO.

La loi de Gay Lussac sur les combinaisons gazeuses.

Lorsque deux gaz s'unissent par combinaison chimique, il y a rapport simple entre les volumes qui entrent en réaction. Si la substance formée est gazeuse, son volume est en rapport simple avec celui des gaz primitifs.

Exemples. — Un volume d'hydrogène et un volume de chlore se combinent en formant deux volumes de gaz chlorhydrique. Deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène donnent deux volumes de vapeur d'eau. Trois volumes d'hydrogène et un volume d'azote correspondent à deux volumes d'ammoniaque, etc.

Conséquence théorique. — *L'expérience* démontre qu'il y a rapport simple entre les volumes gazeux qui entrent en réaction. Or, *a priori*, il est vraisemblable qu'il y a rapport simple entre les nombres d'atomes hétérogènes qui se com-

binent (1). Par conséquent, il doit y avoir rapport simple entre les nombres d'atomes renfermés dans des volumes égaux de différents gaz.

Faisant un pas de plus, nous admettons l'HYPOTHÈSE D'AVOGADRO : *A la même température et sous la même pression, des volumes égaux de différents gaz renferment le même nombre de particules intégrantes.* Si cette hypothèse est vraie :

1° Les densités des différents gaz sont entre elles comme les poids des particules gazeuses.

2° La particule intégrante des gaz simples ne doit pas être confondue avec l'atome. Elle se compose le plus souvent de plusieurs atomes, et son degré de divisibilité peut être trouvé expérimentalement.

Exemple. — Un volume d'hydrogène s'unit à un volume de chlore pour donner deux volumes de gaz chlorhydrique. La matière chlore primitivement concentrée en n particules se trouve ensuite répartie entre $2n$ particules (si l'hypothèse d'Avogadro est fondée). La particule intégrante de l'élément chlore est donc divisible par deux, et renferme au moins deux atomes.

Le même raisonnement s'applique à l'hydrogène.

La réaction : 2 volumes d'hydrogène + 1 volume d'oxygène = 2 volumes vapeur d'eau, démontre de même que la particule gazeuse de l'oxygène est divisible par 2. L'étude du gaz ammoniacque prouve la même chose pour l'azote, etc. Nous écrivons donc H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , pour désigner la particule intégrante de ces gaz. J'ajouterai que la particule intégrante répond à ce que nous appelons actuellement la *molécule* gazeuse.

(1) Dans le cas du chlore et de l'hydrogène, par exemple, il est *a priori* très probable que la formation d'une molécule de gaz chlorhydrique résulte de l'union d'un petit nombre d'atomes de chlore avec un petit nombre d'atomes d'hydrogène (1 pour 1, 2 pour 1, ou quelque autre rapport simple). La constance de la composition de l'acide chlorhydrique rend l'hypothèse contraire (d'après laquelle il faudrait, par exemple 976... atomes de chlore pour 899... atomes d'hydrogène...) extrêmement improbable...

Tant de bons arguments s'accumulent en faveur de l'hypothèse d'*Avogadro*, que celle-ci devient une quasi-certitude.

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

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

J'ajouterai comme troisième preuve que les théories chimiques qui trouvent leur point de départ dans cette hypothèse, ont introduit de la simplicité et de l'unité dans la science. Nous allons donner un aperçu de ces théories.

La détermination des poids moléculaires.

Nous venons de voir que les poids moléculaires des différents gaz sont entre eux comme les densités de ces gaz. Si donc pour une série de substances gazeuses nous connaissons les densités $d, d', d'', d'''\dots$, nous pourrions exprimer les poids moléculaires correspondants $M, M', M'', M'''\dots$, en fonction d'une valeur arbitraire attribuée à l'un d'entre eux.

Comme terme de comparaison nous prenons l'*oxygène*, gaz très important, facile à purifier, et apte à contracter avec un grand nombre d'autres éléments des combinaisons nettement définies. Sa densité est 1,1056 (chiffre de *Regnault*, corrigé par *Crafts*), et son poids moléculaire peut être arbitrairement fixé à 32.

Dès lors, pour calculer le poids moléculaire M d'un autre gaz (ou d'une vapeur) de densité D , nous avons l'équation :

$$M : D = 32 : 1,1056$$

et

$$M = D \times \frac{32}{1,1056} = D \times 28,95.$$

Remarque. — Puisque nous mettons $O_2 = 32$, le *poids atomique* de l'oxygène est 16 (1), et l'unité qui sert de base à notre système actuel de poids moléculaires est la seizième partie de ce poids atomique.

Correction du poids moléculaire.

Les résultats obtenus d'après cette méthode ne sont généralement qu'approximatifs, et demandent à être corrigés d'après les données bien plus exactes de l'analyse quantitative.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de déterminer le poids moléculaire du *chlore*, et que nous ayons trouvé :

$$D = 2,44$$

et

$$M = D \times 28,95 = 70,64.$$

Ce sera le moment de nous rappeler que, d'après les travaux de *Stas*, une quantité de chlorate d'argent capable de dégager 16 grammes d'oxygène laisse comme résidu fixe 47,794 grammes de chlorure d'argent, et que cette même quantité de chlorure peut être obtenue en partant de 35,977 grammes d'argent métallique. Le résidu fourni par le chlorate renferme donc $47,794 - 35,977 = 11,817$ grammes de chlore, et dans le sel oxygéné le chlore et l'oxygène sont dans la proportion de 11,817 à 16. Si donc une molécule de chlorate renferme en réalité n atomes d'oxygène, sa teneur en chlore est n fois 11,817; et, comme ce dernier poids doit revenir à un nombre entier n' d'atomes, le poids atomique du chlore prend la valeur $\frac{11,817 n}{n'}$. L'expérience a démontré que les nombres n et n' sont généralement assez petits, et que par conséquent le poids atomique du chlore (ainsi que son poids moléculaire) se trouve dans un rapport simple avec le *nombre*

(1) Nous avons démontré, en effet, que selon toute probabilité une molécule d'oxygène se compose de deux atomes.

proportionnel 11,817. Nous prendrons donc comme poids moléculaire corrigé le multiple de ce nombre qui se rapproche le mieux du chiffre déduit de la densité, c'est-à-dire $11,817 \times 6$ ou 70,9.

Autre exemple. — Pour l'hydrogène on a trouvé :

$$D = 0,0695 \text{ (chiffre de Regnault, corrigé par Crafts).}$$

$$M = D \times 28,95 = 2,012.$$

Pour corriger ce chiffre, il faudrait connaître exactement la proportion d'hydrogène qui s'unit à 16 parties d'oxygène pour former de l'eau. Malheureusement ce problème est bien difficile à résoudre, à tel point que, suivant les procédés et les opérateurs, le nombre proportionnel attribué à l'hydrogène varie de 2 à 2,017.

La commission nommée par la Société chimique de Berlin propose de fixer provisoirement le poids atomique de l'hydrogène à 1,01, et par conséquent le poids moléculaire H_2 à 2,02.

*Poids moléculaire de quelques ÉLÉMENTS connus
à l'état gazeux.*

	M	Température.
Hydrogène . . .	2,02	à 0°
Azote . . .	28,08	» 0°
Oxygène . . .	32,00	» 0°
Soufre . . .	64,12	» 860° et à 1500°
	3 à 4 fois 64,12	entre 450 et 193° ⁽¹⁾
Chlore . . .	70,90	à 200°
	46,50	vers 1570°
Cadmium . . .	112,4	» 1040°
Phosphore . . .	124,0	à 500° et à 1040°

⁽¹⁾ Voir les travaux de BILTZ (*Berichte der D. chem. Ges.* 21, 2013) et de BLEIER ET KOHN (*Berichte* 33, 50).

	M	Température.
Brome . . .	159,92	» 100°
	moindre	» 1500°
Sélénium . .	158,2	» 1420°
Mercure . . .	200,3	» 424° et 1560°
Iode	253,70	» 185° et 500°
	de moitié moindre	» 1700°
Tellure . . .	254	» 1440°
Arsenic . . .	300	» 860°

Quant aux poids moléculaires DES COMBINAISONS, ils se déterminent comme ceux des corps élémentaires, et subissent les mêmes corrections.

Pour l'*acide chlorhydrique*, par exemple, on a trouvé

$$D = 1,247,$$

d'où

$$M = 36,10.$$

Nous prendrons comme poids moléculaire corrigé la somme des nombres proportionnels 1,01 et 35,45, c'est-à-dire 36,46.

Pour l'*anhydride sulfureux* la densité trouvée (2,247) correspond au poids moléculaire 65,05. — Mais nous savons qu'à 16 parties d'oxygène se combinent 16,03 parties de soufre.

La molécule du gaz en question doit donc être composée de 2 fois 16 d'oxygène + 2 fois 16,03 de soufre, ce qui nous donne le poids moléculaire 64,06.

LA DÉDUCTION DES POIDS ATOMIQUES.

L'atome d'un élément est la plus petite quantité qui puisse entrer dans une combinaison. On déduit le poids atomique d'un élément de l'étude de toutes les combinaisons volatiles que cet élément peut aider à constituer. S'agit-il par exemple du *chlore*, nous connaissons le *chlorure de silicium*, poids moléculaire expérimental 170,2 : la molécule de ce corps pèse donc autant de fois la 16^e partie du poids d'un atome d'oxygène.

Données analytiques : dans 170,2 de chlorure de silicium il y a 28,4 parties de silicium et 141,8 parties de chlore. Étudiant de la même manière quelques autres chlorures, nous trouvons les résultats que voici :

Chlorure de silicium	M = 170,2	{ 28,4 de silicium, 141,8 de chlore.
Chlorure liquide de phosphore	137,35	{ 31,0 de phosphore, 106,35 de chlore.
Chlorure mercurique	271,2	{ 200,3 de mercure, 70,90 de chlore.
Acide chlorhydrique	36,46	{ 1,01 d'hydrogène, 35,45 de chlore.

Nous possédons encore un grand nombre d'autres composés volatils du chlore. Aucun ne renferme en une molécule une quantité de chlore inférieure à 35,45 fois le 1/16 du poids d'un atome d'oxygène. Ce chiffre exprime donc le poids atomique du chlore, c'est-à-dire *le poids relatif de la plus petite particule possible de cet élément.*

Le poids atomique ainsi déterminé saurait être trop grand, mais ne saurait être trop petit. Il a d'autant plus de chance d'être vrai, que sa connaissance est déduite de l'étude d'un plus grand nombre de composés. — Les éléments à poids atomique faible sont ceux qui forment le plus facilement des molécules relativement légères, donc volatilisables. C'est à eux surtout que s'applique cette façon de chercher le poids de l'atome.

On a pu déterminer ainsi les poids atomiques suivants : H, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Ta, W, Os, Hg, Tl, Pb, Bi. *L. Meyer* donne dans son traité de chimie théorique la liste des principales combinaisons volatiles étudiées.

Remarques. — 1° De la comparaison du tableau des poids atomiques (fin de l'ouvrage) avec celui des poids moléculaires expérimentaux (p. 13), il résulte que la molécule d'un élé-

ment est le plus souvent constituée par deux atomes, quelquefois par 1, 4 ou 8 atomes (Cd, Hg, P₄, As₄, S₂ et S₈).

2° Le lecteur aura compris par l'ensemble de cet exposé que le terme de comparaison qui sert de base à notre système actuel de poids atomiques est :

$$\text{exactement : } \frac{\text{oxygène}}{16} = 1.$$

et approximativement : hydrogène = 1.

En théorie, il serait certainement préférable de mettre sans aucune restriction $H = 1$, et de modifier en conséquence tous les autres poids atomiques et moléculaires. Mais pareille mesure serait prématurée, aussi longtemps que nous ne connaissons pas avec une exactitude suffisante le rapport pondéral dans lequel l'hydrogène se combine avec l'oxygène et avec les autres éléments.

DENSITÉS DE VAPEUR ANORMALES.

1° *Petites déviations.* — Les gaz n'obéissent pas exactement à l'équation générale. Pour les pressions modérées l'écart est peu considérable.

2° *Densités trop fortes.* — On les trouve pour certaines substances prises trop près de leur point d'ébullition.

Exemple :

Acide acétique, à 250°, $D = 2,08$ (valeur normale).

 " à 125°, $D = 3,20$

3° *Densités considérablement trop faibles,* conduisant à un poids moléculaire plus petit que celui qui correspond à la formule la plus petite possible (ne renfermant pas de fractions d'atomes).

Exemple. — Le chlorure d'ammonium : composition $N_nH_{4n}Cl_n$, formule minima NH_4Cl , d'où le poids moléculaire 53,53 et la

densité de vapeur $\frac{53,53}{28,95}$. Or, *Bineau* a trouvé 0,89, densité qui correspond au poids moléculaire 26.

Pour mettre ces faits d'accord avec l'hypothèse d'*Avogadro* et avec les poids atomiques admis, on a supposé que le chlorure d'ammonium se dédouble par la vaporisation, et que sa vapeur est un mélange de molécules HCl et NH₃. Alors toute difficulté disparaît (1).

On connaît toute une série de substances à densité de vapeur trop faible. Je citerai : le carbamate d'ammonium, le perchlore de phosphore, le pentachlorure et le pentabromure d'antimoine, l'acide sulfurique, le peroxyde d'azote, l'hydrate de chloral, le calomel, etc.

La densité de vapeur de tous ces corps est irrégulière, parce que leur vaporisation s'accompagne d'une décomposition plus ou moins complète, d'autant plus avancée que la température est plus élevée.

Pour le chlorure d'ammonium, la présence des produits de dissociation peut être démontrée par leur diffusion inégalement rapide à travers un tampon d'amiante (expérience classique de *Pébal*).

Pour le perchlore de phosphore, la couleur verdâtre des vapeurs décèle la présence de chlore libre. En volatilisant le corps à une température aussi basse que possible et dans une atmosphère de trichlorure, *Cahours* lui a trouvé une densité normale, correspondant à la formule PCl₅. Cette formule se trouve d'ailleurs confirmée par l'existence du pentafluorure PFl₅, volatil sans décomposition.

D'ailleurs, dans presque tous les cas, la densité de vapeur expérimentale d'une substance dissociable ne correspond exactement ni à la formule unitaire, ni à la formule dédoublée. Cette densité a une valeur intermédiaire démontrant la présence de molécules non dissociées. Celles-ci ont donc une

(1) *BAKER* a fait remarquer en 1894 que le chlorure d'ammonium bien sec ne se dissocie que très lentement ; de sorte que par une détermination rapide on peut trouver au produit volatilisé une densité de vapeur normale.

existence bien réelle, et si elles ne constituent pas la totalité ni même la plus grande partie de la vapeur, cela provient de ce que la dissociation des substances signalées commence déjà en deçà de leur point d'ébullition.

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

La chaleur spécifique des éléments à l'état solide.

LA LOI DE DULONG ET PETIT.

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

Dulong et *Petit* ont fait observer que la chaleur spécifique des éléments est en raison inverse de leur poids atomique. En d'autres termes, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique a une valeur constante : *chaleur atomique*.

L'application de cette loi doit être limitée aux éléments solides, étudiés à une température suffisamment inférieure à leur point de fusion. Alors, prenant pour unité de chaleur

spécifique celle de l'eau liquide et pour unité de poids atomique $\frac{\text{oxygène}}{16}$, la chaleur atomique des éléments est généralement comprise entre 5 et 7, voisine de 6,45.

Exemple :

Brome solide (vers -51° C.).

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

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

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

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

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

Certains éléments à poids atomique peu considérable ont une chaleur atomique beaucoup trop faible, ne cadrant absolument pas avec la loi de *Dulong et Petit*. Ce sont le bore et le carbone. Le silicium et le beryllium vont déjà mieux, le soufre et le phosphore ont une chaleur atomique presque normale. Les métaux légers (K, Na, Li) ont une valeur absolument normale.

La loi de *Dulong et Petit*, comme toute loi naturelle, semble n'être applicable qu'entre certaines limites. Elle n'est vraie que pour les solides, à une température suffisamment éloignée du point de fusion. Le cas du carbone paraît démon-

trer qu'il y a aussi une limite inférieure de température. En effet, la chaleur spécifique de cet élément, ainsi que celle du bore et du silicium, augmente relativement vite à mesure que la température s'élève. Si la progression observée de 0 à 200° se maintient au delà de cette température, la chaleur atomique du carbone doit devenir normale vers 500°.

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

CHALEUR MOLÉCULAIRE (*Neumann*).

La chaleur atomique des éléments se maintient sans modification dans les combinaisons. La *chaleur moléculaire* d'une substance est égale à la somme des chaleurs atomiques des atomes réunis en molécule. Nous rencontrons donc ici une *propriété additive*.

Pb Br₂ chaleur moléculaire expérimentale 19,98
 " " calculée : 6,5 + 2 × 6,74 = 19,98.

De la chaleur moléculaire expérimentale de Pb Cl₂ on a pu déduire la chaleur atomique du chlore : 6,00.

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

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

Ces chiffres ne sont qu'approximatifs.

La constitution intime des corps.

L'ATOMICITÉ OU VALENCE (*Kekulé*).

La connaissance du *poinds moléculaire* d'un grand nombre de combinaisons, ainsi que du *nombre et de la nature des atomes* constituant la molécule, fait voir que certains éléments ne s'unissent entre eux que deux à deux, et dans le rapport d'un atome de l'un pour un atome de l'autre. La puissance d'attraction de ces éléments ne s'étend qu'à un seul autre atome. Ces éléments ont reçu la qualification de monoatomiques ou monovalents.

D'autres éléments peuvent fixer sur un atome de leur propre substance 2, 3, 4, etc., atomes monovalents : leur puissance d'attraction s'étend à 2, 3, 4 autres atomes ; on les appelle di- tri- ou tétravalents.

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

- I. HBr, HCl, HI, H₂, Br₂, Cl₂, I₂.
- II. OH₂, OCl₂, SH₂, SeH₂, TeH₂, HgCl₂, HgI₂.
- III. BF₃, BCl₃, BBr₃, NH₃, PH₃, PCl₃, AsH₃, AsCl₃, SbCl₃, BiCl₃.
- IV. CH₄, CCl₄, SiF₄, SiCl₄, TiCl₄, VCl₄, ZrCl₄, SnCl₄.
- V. NbCl₅, MoCl₅, TaCl₅.
- VI. WCl₆.

L'expérience montre en outre que dans les groupes II à VI, des atomes monovalents peuvent être remplacés par des atomes ou groupements plurivalents, de la manière suivante :

- Groupe II. O₂, S₂, etc., O ou S remplaçant H₂.
 " IV. COCl₂, CO₂, CS₂, etc. O ou S remplaçant Cl₂ ou H₂.
 HCN, N remplaçant H₃.

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

FORMULES DE STRUCTURE.

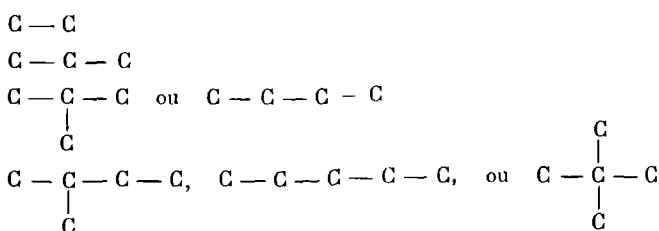
Connaissant le poids moléculaire d'une combinaison, le nombre et la nature des atomes qui forment sa molécule, ainsi que la valence de ces atomes, il est possible de découvrir *la constitution chimique* de cette substance, c'est-à-dire le mode d'enchaînement des atomes.

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

a) La première partie du problème est de nature mathématique. La solution est parfois très simple. Elle croît en difficulté avec le *nombre*, l'*atomicité* et la *variété* des atomes qui entrent dans la combinaison. La recherche des arrangements possibles est souvent d'une complication extrême pour les nombreux composés du carbone, pour lesquels il faut tenir compte non seulement de l'enchaînement si variable des atomes de carbone, mais encore des positions qu'occupent sur la charpente carbonique les atomes de nature diverse qui peuvent entrer dans la molécule.

Exemple : Hydrocarbures C_nH_{2n+2} .

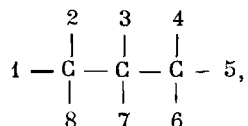
Charpente de la molécule (1) :



et ainsi de suite. Lorsque les C deviennent nombreux, le nombre des formules possibles devient très considérable.

(1) Les atomicités libres des C étant saturées par de l'hydrogène, la première charpente correspond à l'éthane C_2H_6 , la deuxième au propane C_3H_8 , les deux suivantes à deux butanes différents C_4H_{10} ; et ainsi de suite.

Si, au lieu de porter uniquement de l'hydrogène, le noyau carbonique porte des éléments de nature variée, le nombre des formules possibles croît d'une manière excessive. Ainsi, du composé



on prévoit, d'après L. Meyer, 280 modifications.

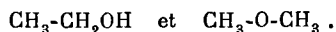
b) Le second point à résoudre est de nature chimique et expérimentale. Un grand nombre de molécules ne permettent qu'une seule interprétation. Telles sont : CH_4 , CCl_4 , CHCl_3 , CH_3OH , CO_2 , COCl_2 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, et ainsi de suite.

Mais fréquemment une molécule permet plusieurs interprétations. On déduit alors sa véritable constitution de l'étude chimique et physique de la substance. Et l'on se base sur les deux règles suivantes :

1° Lorsqu'une réaction se passe entre des molécules, les atomes ou groupements échangés prennent la place les uns des autres ; et de plus, dans les groupements déplacés l'enchaînement des atomes n'est point modifié. On pourra donc déduire la constitution cherchée d'une molécule de la constitution connue des chaînes d'atomes en lesquelles on serait parvenu à la décomposer, ou à l'aide desquelles on aurait réussi à la constituer par synthèse.

Exemple : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Deux structures possibles :

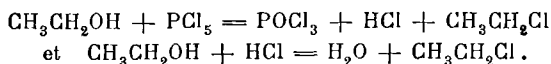


Deux corps isomères connus : l'alcool éthylique et l'éther méthylique.

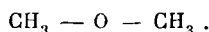
L'alcool renferme un hydrogène typique. Il faut donc lui

attribuer la formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ qui seule satisfait à cette condition.

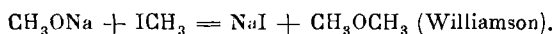
D'ailleurs le chlorure d'éthyle ne saurait être que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, et se rattache à l'alcool par les réactions :



L'éther méthylique aura donc l'autre formule :

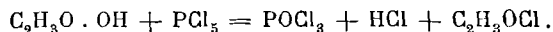


Et cette structure lui convient parfaitement. D'abord cet éther ne renferme pas d'hydrogène typique, ce qui se trouve bien interprété par la formule. En outre, le corps peut être obtenu synthétiquement en partant de substances qui ne permettent pour elles-mêmes qu'une seule interprétation.

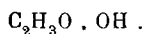


Autre exemple. — *Constitution de l'acide acétique* : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

On connaît l'alcool éthylique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Par oxydation on peut remplacer H_2 par O , et obtenir de l'acide acétique. Cet acide renferme un hydrogène typique, faisant probablement partie d'un groupement hydroxyle. En effet, un seul des quatre H est remplaçable par des métaux ou par des radicaux alcooliques. En outre, le groupement OH se laisse remplacer par Cl dans la réaction suivante :



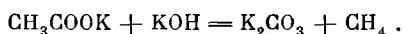
Nous écrirons donc l'acide acétique sous cette forme :



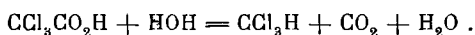
Mais comment se trouve constitué le radical acétyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$?

La réponse à cette question nous est donnée par *Kekulé*, qui a fait observer que la distillation sèche de l'acétate potassique fournit du carbonate alcalin et du méthane. En appliquant les principes énoncés plus haut, nous voyons que dans l'acide

acétique les trois H non typiques doivent être portés par le même carbone.



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



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

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

Chaque fois que nous aurons devant nous une substance organique dont la formule brute est compatible avec la présence d'un groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$, nous aurons à la considérer comme un alcool primaire si les caractères énumérés plus haut se trouvent réalisés.

De la formule $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ il existe deux corps présentant l'habitus alcoolique. L'un d'eux fournit par oxydation un aldéhyde et un acide, renferme par conséquent le groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$, et ne saurait dès lors avoir une constitution autre que $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$. C'est l'alcool propylique normal.

La substance isomérique donne des produits d'oxydation

différents, ne fournit pas d'acide propionique. Cette substance correspond nécessairement à $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$, la seule formule restante renfermant un hydroxyle. Le groupement — CH (OH) — devient ainsi caractéristique de la fonction alcool secondaire.

L'étude des alcools $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ nous conduit à distinguer la fonction alcool tertiaire, caractérisée par la présence du groupement $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}$. Pour plus de détails, je renvoie aux traités de chimie organique.

La série des acides gras. — L'acide formique ne peut être formulé que d'une seule manière, et la constitution de l'acide acétique est connue. Ces deux acides (HCO_2H et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) renferment le groupement $\text{— CO}_2\text{H}$, lequel devient ainsi caractéristique d'une fonction ⁽¹⁾. Les corps qui renferment ce groupement forment des sels, des éthers composés saponifiables, des chlorures acides, etc. Nous connaissons une substance $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ obtenue par oxydation de l'alcool propylique primaire, et réunissant tous ces caractères. Elle renferme donc le groupement $\text{— CO}_2\text{H}$, et, dès lors, sa constitution est nécessairement $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ (acide propionique).

Il conviendrait encore de parler ici des *substances aromatiques*, dérivant du noyau C_6H_6 et présentant par là même certains caractères communs. Mais ce sujet m'entraînerait trop loin, et les exemples cités suffisent pour justifier le principe : *les caractères chimiques d'une substance dépendent de sa structure moléculaire. Des propriétés semblables permettent de con-*

⁽¹⁾ Pour l'acide formique, on pourrait encore imaginer la structure $\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$. Mais le caractère acide nécessite la présence d'un groupement hydroxyle, porteur de l'hydrogène typique, et dès lors la formule devient nécessairement HCO-OH .

clure à une structure semblable. Et je puis ajouter que cette règle nous est d'un grand secours pour l'élucidation de la structure chimique des corps.

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

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

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

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

On connaissait cependant un certain nombre de substances dans lesquelles des atomicités sont certainement *non saturées* (CO, NO, NO₂,...).

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

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

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

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

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

Kekulé pouvait donc dire : « Nous ne déduisons l'atomicité des éléments que de l'étude des combinaisons gazeuses. Or les sels d'ammonium n'existent pas à l'état gazeux, pas plus que le perchlorure de phosphore. A l'état gazeux, je ne connais que NH_3 et PCl_3 : l'azote et le phosphore sont triatomiques. Quant aux sels d'ammonium (à l'état solide), ce sont des combinaisons additionnelles : $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH}_3$, etc. Et de même, le perchlorure de phosphore solide est une combinaison de PCl_3 avec Cl_2 . »

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

Mais le pentafluorure de phosphore existe à l'état gazeux avec la formule PF_5 . Le pentachlorure a une densité normale dans des conditions déjà indiquées. Le chlorure d'ammonium a une densité qui ne correspond pas exactement à un mélange de molécules NH_3 et HCl , et une certaine proportion de molécules unitaires NH_4Cl se trouve mêlée aux produits de dissociation ⁽²⁾. Conclusion PF_5 , PCl_5 , NH_4Cl , etc. constituent des formules unitaires, susceptibles d'existence à l'état

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

⁽²⁾ *BAKER* a d'ailleurs pu déterminer pour NH_4Cl une densité normale. Voir la note à la page 17.

gazeux. L'azote et le phosphore sont donc susceptibles de devenir pentaatomiques. — Et, d'une manière analogue, l'iodure de triméthylsulfonium démontre la quadrivalence du soufre. — En un mot, les exceptions se sont manifestées tellement évidentes et nombreuses, que l'hypothèse de la constance de l'atomicité est devenue insoutenable.

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

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

La classification de Mendelejeff.

Dans le tableau de la page 30, les éléments se suivent dans l'ordre des poids atomiques. En recommençant une nouvelle série horizontale après chaque septième élément, on obtient sept colonnes verticales qui constituent de véritables familles naturelles.

Chaque famille se subdivise en deux groupes de plus parfaite analogie. La colonne II, par exemple, comprend les subdivisions Be, Mg, Zn, Cd, Hg, et Ca, Sr, Ba. La colonne V se compose des subdivisions N, P, As, Sb, Bi et V, Nb, Ta. On arrive à une interprétation satisfaisante de cet état de choses en considérant les séries horizontales 3-4, 5-6, 7-8 et 9-10 comme formant des péricdes doubles, de sorte que la ressem-

blance parfaite d'un élément à un terme supérieur de la même colonne ne revient qu'après un intervalle de quatorze termes. Entre les deux sections des grandes périodes 3-4, 5-6, 9-10 se trouvent des éléments à propriétés très semblables et à poids atomiques très voisins. Ils sont indiqués dans la huitième colonne verticale.

La classification de Mendelejeff.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1° De considérations chimiques. L'acide sulfurique par exemple a pour formule H₂SO₄ parce que l'hydrogène peut y être remplacé par moitié (KHSO₄, NaHSO₄). Si la formule était double ou triple, l'hydrogène devrait être remplaçable pour un quart ou pour un sixième, ce qui n'est pas le cas.

2° De considérations physicochimiques, que nous exposerons ultérieurement (voir les chapitres relatifs à la pression osmotique, à la cryoscopie, etc).



deviennent :



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

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

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

LA CLASSIFICATION DE LOTHAR MEYER.

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

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

En langage plus concret, nous pourrions dire que ce rapport représente le nombre de centimètres cubes occupés par un atome-gramme de l'élément dont le poids atomique est A et la densité d .

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

Portons maintenant sur une abscisse horizontale des longueurs proportionnelles aux poids atomiques des éléments; puis, en chacun des points ainsi déterminés, élevons une coordonnée verticale proportionnelle en longueur au volume atomique de l'élément correspondant. Si nous relions par une courbe les extrémités libres de ces coordonnées, nous obtenons une image des changements que subit le volume atomique à mesure que le poids atomique augmente (fig. p. 35).

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

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

1° *La fusibilité des éléments*. — Les éléments gazeux ou aisément fusibles se trouvent tous sur les branches montantes et sur les sommets de la courbe. Les branches descendantes et les minima de volume atomique correspondent, au contraire, aux éléments peu fusibles ou réfractaires.

Relativement fusibles sont donc les éléments dont le volume atomique est plus grand que celui de l'élément de poids atomique immédiatement inférieur. Peu fusibles sont les éléments qui se trouvent dans les conditions contraires. Entre les groupes ainsi déterminés, la transition est ménagée par des éléments de fusibilité moyenne.

Les *points d'ébullition* varient dans le même sens que les

points de fusion. Les éléments gazeux ou aisément volatilisables occupent les branches ascendantes et les sommets de la courbe.

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

2° *Caractère métallique ou métalloïdique.* — Les deux petites périodes commencent par une série d'éléments métalliques (sommets et descentes), et finissent par une série d'éléments électro-négatifs.

Les périodes suivantes sont doubles. Elles comprennent chacune deux séries d'éléments métalliques et ductiles, commençant aux sommets et aux points les plus profonds. Ces deux séries sont séparées par deux catégories d'éléments électro-négatifs : sur courbe descendante, ces éléments sont peu fusibles ; sur courbe montante, au contraire, ces éléments métalloïdes sont aisément fusibles et volatilisables.

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

Je termine cet exposé par une considération générale. Au voisinage des minima de la courbe des volumes atomiques, l'antithèse des propriétés chimiques des éléments est peu prononcée. Au voisinage des sommets, c'est le contraire qui a lieu, et le passage du caractère métallique au caractère métalloïdique se fait de la manière la plus brusque. Il paraît donc que *l'accumulation d'une grande masse de matière en un petit volume est peu favorable au développement d'un caractère chimique bien prononcé.*

Appendice. — En se reportant au tableau de la page 30, on observe que certaines périodes sont complètes, tandis que d'autres présentent des lacunes plus ou moins nombreuses. Les places inoccupées correspondent à des éléments encore inconnus dont le système périodique permet de prédire non

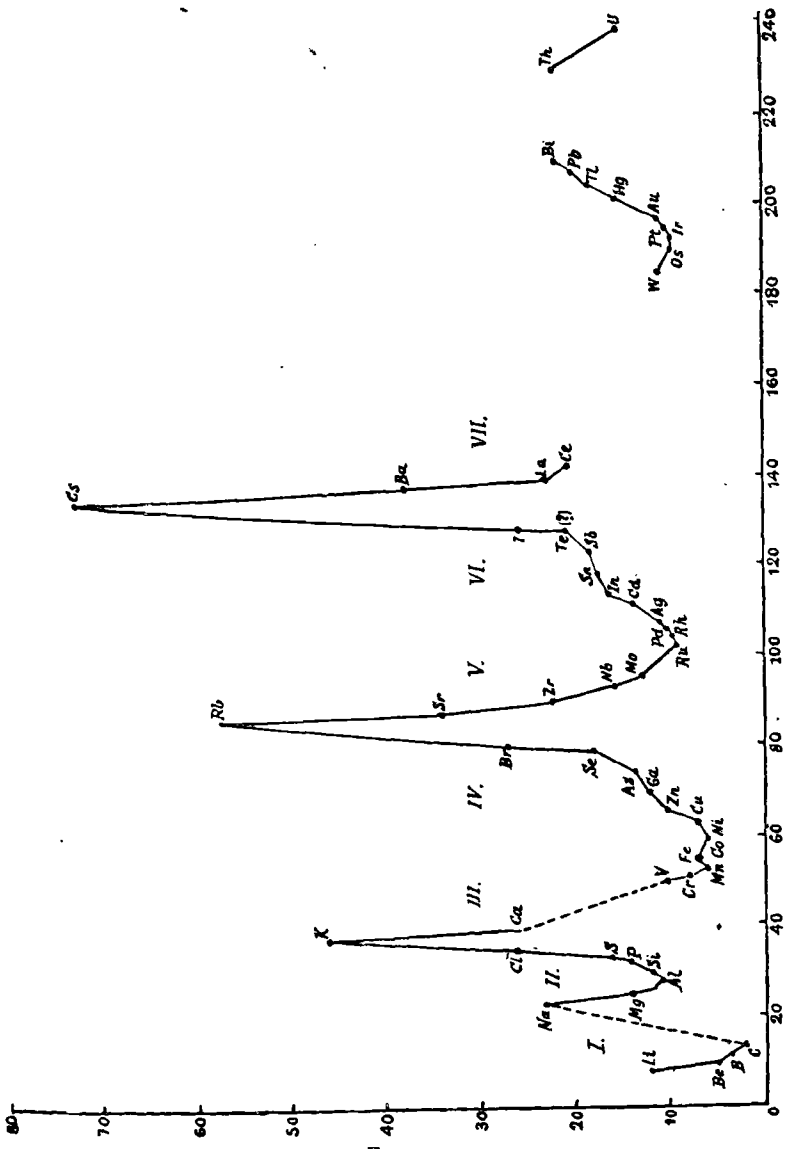


FIG. 2.

seulement l'existence mais les propriétés. Le fait a été démontré par *Mendelejeff* à propos de trois éléments, qui ont été annoncés et décrits par lui sous les noms d'ékabore, ékaaluminium et ékasilicium, et qui depuis leur découverte effective par *Nilson*, *Lecoq de Boisbaudran* et *Winkler*, s'appellent le scandium, le gallium et le germanium.

Une pareille confirmation tend certainement à démontrer que la classification périodique est l'expression d'une loi naturelle. Il n'en est pas moins vrai que certaines familles créées par *Mendelejeff* ne laissent pas que d'être assez artificielles. La place du cuivre et de l'or dans la première colonne verticale, celle du thallium dans la troisième, ont de quoi nous étonner. De même la place du chrome à la suite du soufre, et celle du manganèse à la suite du chlore, se laissent à peine justifier par la composition analogue et par l'isomorphisme de certains sels (chromates et sulfates, perchlorates et permanganates). — Le tellure, qui tombe si parfaitement à sa place du moment qu'on lui attribue le poids atomique 125, paraît d'après les dernières déterminations valoir 127 et constitue une gêne considérable pour le système. Quelques autres éléments encore, notamment le beryllium, le lanthane et le cérium, ont des poids atomiques plus ou moins douteux, et leur position dans la classification de *Mendelejeff* prête à des discussions. — Il est à remarquer enfin que les trois premières périodes sont au grand complet, et que dès lors la place de l'argon (poids atom. 40?) et de l'hélium (4?), sans parler du metargon, du crypton et du néon, devient très problématique.

DEUXIÈME PARTIE

Étude complémentaire de l'état gazeux.

LE VOLUME MOLÉCULAIRE.

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

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

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

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

poids du centimètre cube :

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

volume occupé par M grammes :

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

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

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

Nous avons déjà mis cette équation sous la forme

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

R représente donc

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

Or, pour une moléculegramme de gaz :

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

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

Donc

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

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

Le nombre 84750 joue un rôle très important dans les calculs physicochimiques. Il a quelquefois une signification abstraite; mais le plus souvent il prend un sens concret et désigne des centimètregrammes de travail ou une quantité équivalente d'une autre forme d'énergie.

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ.

La détermination se fait *sous pression constante*.

La chaleur spécifique sous volume constant serait très difficile à trouver expérimentalement. On a cependant déterminé pour différents gaz le rapport qui existe entre les deux genres de

chaleur spécifique (méthode de *Clément et Desormes*, méthode de *Laplace*).

Pour l'air atmosphérique ce rapport est 1,405, et le *D^r Mayer* a pu en déduire l'équivalent mécanique de la chaleur ⁽¹⁾.

Nous allons suivre le chemin inverse, et déduire de cet équivalent la *différence* qui *doit* exister entre la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant et cette même donnée sous pression constante.

Considérons *une moléculegramme d'un gaz quelconque*. Si nous opérons sous pression constante, une élévation de température de 1° provoque une dilatation de $\frac{1}{273}$ du volume à 0°, c'est-à-dire de $\frac{v^0}{273}$ centimètres cubes. Cette dilatation correspond à un travail extérieur, consistant à repousser la pression atmosphérique (1033 grammes par centimètre carré de surface) le long d'un chemin de $\frac{v^0}{273}$ centimètres. Le travail sera donc de $p_0 \times \frac{v_0}{273} = 84750$ grammecentimètres, et équivaldra à 1,99 calories.

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

La chaleur moléculaire d'un gaz (chaleur spécifique \times poids moléculaire) est donc de deux calories plus grande sous

(1) Nous disons donc que pour l'air

$$\frac{\text{chaleur spécifique (pression constante)}}{\text{chaleur spécifique (volume constant)}} = 1,405.$$

Pour l'oxygène ce même rapport vaut 1,404, pour l'azote 1,410, pour l'ammoniaque 1,30, pour le chloroforme 1,20, pour l'éther éthylique 1,029. Sa valeur va donc en diminuant à mesure que les molécules se compliquent. Le rapport maximum 1,666 se réalise pour les vapeurs et les gaz dont la molécule ne renferme qu'un seul atome, notamment pour le mercure et pour l'argon.

pression constante que sous volume constant. Voici quelques chiffres :

	CHALEUR MOLÉCULAIRE	
	sous pression constante	sous volume constant
O ₂	6,96 cal.	4,96 cal.
N ₂	6,82	4,82
H ₂	6,82	4,82
CO	6,86	4,86
HCl	6,76	4,76
Cl ₂	8,59	6,59
SO ₂	9,82	7,82
CHCl ₃	18,55	16,55

J'ajouterai, à titre de simple renseignement, que ces données se rapportent à la température ordinaire; et que, d'après les travaux de *Berthelot*, *Vieille*, *Le Chatelier*, et autres, la chaleur moléculaire des gaz augmente assez sérieusement à mesure que la température s'élève. Pour l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et l'oxyde de carbone, on aurait la formule :

$$\text{chal. mol. (à volume constant)} = 4,76 + 0,00244 t$$

qui pour la température de 4500° donne la valeur 15,74.

LA THÉORIE CINÉTIQUE DE L'ÉTAT GAZEUX.

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

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

élastiques. Ces rencontres sont très fréquentes, de sorte que le chemin parcouru par une molécule est une ligne brisée avec parties rectilignes de faible longueur. — La force vive $\frac{mv^2}{2}$ n'est pas absolument la même pour toutes les molécules d'une même masse gazeuse, puisque v est plus ou moins variable. Mais, pour les besoins du calcul et de la théorie, on peut admettre que les molécules d'une même masse gazeuse sont toutes animées d'une même moyenne de force vive.

C'est en vertu de la force vive des molécules qu'un gaz tend à se dilater, à occuper un volume de plus en plus grand ; et ce sont les chocs des molécules contre l'enveloppe qui constituent la pression gazeuse. On peut démontrer que cette pression est proportionnelle au nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, et à la force vive de ces molécules :

$$PV = \frac{2}{3} n \frac{mv^2}{2} \quad (1).$$

Si, à température constante, nous changeons le volume d'une masse gazeuse, nous modifions le nombre de molécules renfermé dans l'unité de volume, et par conséquent aussi la pression. Ce nombre, et cette pression, seront évidemment en raison inverse du volume total occupé par la masse gazeuse, et ainsi s'explique la loi de Boyle ou de Mariotte.

Si, à volume constant, nous changeons la température de la masse gazeuse, nous modifions le deuxième facteur de la pression extérieure, notamment la force vive des molécules. La pression étant proportionnelle à la température absolue (loi de Gay Lussac ou de Dalton), nous sommes conduits à admettre que la force vive des molécules est elle-même proportionnelle à cette température.

Ayons maintenant deux (ou plusieurs) gaz différents, pris à une même température et sous une même pression, et mettons-les au contact. L'équilibre de température se maintient indéfi-

(1) P désigne la pression et V le volume de la masse gazeuse, n exprime le nombre des molécules, m la masse et v la vitesse (moyenne) d'une molécule.

niment ⁽²⁾, c'est-à-dire que ces gaz ne font aucun échange permanent d'énergie, et que par conséquent ils ont leurs molécules animées d'une même force vive.

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

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

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

La compression des gaz.

Nous avons déjà fait observer que les gaz n'obéissent pas exactement à la loi de *Mariotte*. Dans la figure 3 ci-jointe, nous marquons les pressions sur l'abscisse (de 0 à 320 atmosphères), et les produits pv sur l'ordonnée.

A température constante, l'ensemble des pv d'une masse gazeuse donnée devrait former une droite parallèle à l'abscisse. Tel serait le cas pour un gaz idéal.

⁽²⁾ Pourvu qu'il n'y ait pas réaction chimique.

Mais, en réalité, une isotherme des produits pv constitue une ligne courbe dans le genre de celle qui se trouve marquée dans la figure. Pour les petites pressions, jusqu'à 40 et même 100 atmosphères, une masse gazeuse se comprime généralement plus fort que ne le veut la loi de *Mariotte* : le produit pv diminue à mesure que la pression augmente. A un moment donné, le gaz se comporte régulièrement. Bientôt la compression redevient anormale, mais en sens contraire, la diminution de volume devient trop faible, et pv augmente rapidement. Cet état de choses a été étudié pour un bon nombre de gaz, à des

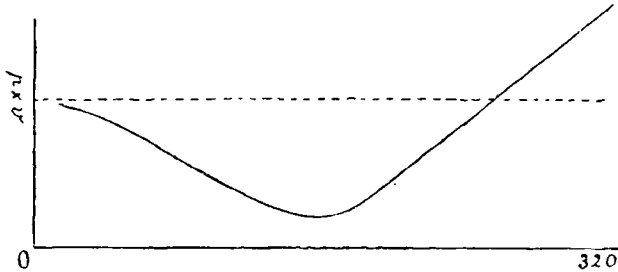


FIG. 3.

pressions allant de 1 à 320 atmosphères. Dans le « Grundriss » de *W. Ostwald*, les résultats obtenus par *Amagat* sont représentés graphiquement pour N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 . Pour H_2 , on ne connaît que la partie montante de la courbe : ce gaz se comprime dès l'abord trop faiblement. Aussi *Regnault* l'avait-il appelé : gaz plus que parfait.

La liquéfaction des gaz, l'état critique.

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

Ou bien 1° le gaz diminue de volume, d'abord plus rapidement que ne le veut la loi de *Mariotte*; puis régulièrement, le

produit pv demeurant à peu près constant ; enfin de plus en plus lentement. Le gaz finit par se comporter à peu près comme un liquide, et le produit pv augmente rapidement.

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

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

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

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

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

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

a) Partant d'une matière gazeuse, voici ce que nous ferons :

chauffer à une température supérieure à la température critique, — comprimer, et rendre la pression supérieure à la pression critique, — refroidir, et abaisser la température jusqu'en deçà de la température critique. A un moment donné, la liquéfaction se fait, mais sans séparation en deux couches. Le liquide occupe *tout* le volume terminal du gaz.

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

Données expérimentales. — Déjà bien avant la publication du mémoire fondamental d'*Andrews* on avait réussi à liquéfier (et même à solidifier) un certain nombre de gaz, par la combinaison de ces deux moyens : la compression et le refroidissement. On peut lire dans les traités de chimie comment *Faraday* (1823 et 1845) et *Thilorier* (1835) s'y sont pris pour condenser toute une série de substances, telles que CO_2 , H_2S , HCl , SO_2 , NH_3 , Cl_2 , etc. — Lorsque l'étude de l'état critique eut démontré l'influence prépondérante du refroidissement, le chemin se trouva tout indiqué pour arriver à la liquéfaction des gaz dits permanents. Dès 1877 *Pictet* parvint à condenser l'oxygène par un procédé qui ne diffère de celui de *Faraday* que par l'emploi d'un réfrigérant extrêmement énergique : l'acide carbonique liquide bouillant dans le vide (température atteinte : — 130°). — La même année *Cailletet* sut mettre à profit le refroidissement énergique qui accompagne la détente brusque d'un gaz fortement comprimé (1). Opérant en un tube

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

de verre, il put constater que ce refroidissement suffisait à condenser partiellement, avec production d'un brouillard plus ou moins épais, l'oxygène, l'azote, le méthane et l'oxyde de carbone. Pour l'hydrogène il ne vit que la production d'une légère buée. — En 1883 *Wroblewky* et *Olczewsky* liquéfierent l'oxygène en le comprimant dans une éprouvette de verre, refroidie extérieurement par de l'éthylène liquide bouillant dans le vide (-136 à -152°). L'azote et l'oxyde de carbone se laissèrent liquéfier de la même manière. — Enfin grâce aux travaux de *Ramsay*, *Dewar* et *Linde*, la liquéfaction de l'air, et des gaz qui le composent, est entrée dans une phase quasi industrielle.

Le procédé *Linde* est basé sur ce fait, qu'en raison même

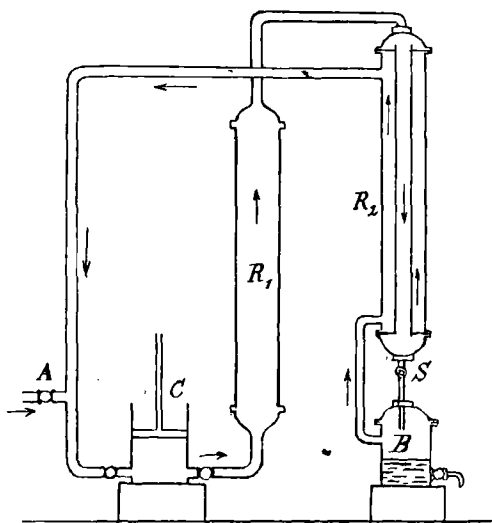


FIG. 4.

de l'observance imparfaite des lois de *Mariotte* et de *Gay-Lussac*, une matière acériforme se trouve d'autant moins à l'état de gaz idéal qu'elle est plus fortement comprimée ; et que, par conséquent, la distension d'une masse gazeuse doit produire un refroidissement, même en l'absence de tout travail extérieur. Dans l'appareil représenté par la figure 4, l'air provenant soit de l'extérieur (valve A) soit du récipient B, est comprimé par la pompe C jusqu'à une pression d'environ 50 atmosphères. Il passe ensuite dans le réfrigérant R_1 (auquel il cède la chaleur dégagée pendant la compression), et après avoir traversé le tuyau central du réfrigérant R_2 , il entre

par une soupape de réglage S dans le récipient B. En se détendant au sortir de la soupape il se refroidit considérablement, en vertu du principe que nous avons énoncé. L'air froid s'engage ensuite dans le circuit extérieur du réfrigérant R_2 , et y abaisse la température. Il retourne enfin à la pompe C, et rentre dans la circulation.

A un moment donné la température du réfrigérant R_2 , et de l'air comprimé qu'il amène, devient tellement basse que la détente du gaz (et le refroidissement concomitant) suffit pour provoquer une liquéfaction partielle. On règle alors la soupape d'admission de l'air extérieur (A), et le fonctionnement de l'appareil donne lieu à une production continue d'air liquéfié.

Le mélange condensé n'a cependant pas tout à fait la composition de l'air atmosphérique, mais est relativement riche en oxygène. Son point d'ébullition (sous pression normale) est d'environ 180° sous zéro.

Pour manipuler l'air liquide on le conserve dans des appareils semblables à ceux qui sont représentés par la figure 5, et dans lesquels le vide est fait dans les doubles parois. Dans ces conditions la chaleur de vaporisation ne peut affluer que très lentement, et la conservation prolongée du produit liquéfié devient possible même sous une pression très faible.

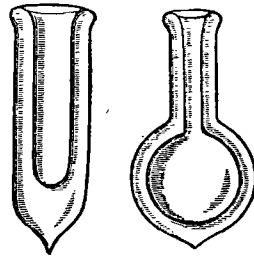


FIG. 5.

Le procédé *Linde* peut servir également à condenser l'oxygène pur ou l'azote pur.

Mais pour liquéfier l'hydrogène, *Dewar* a dû commencer par mettre ce gaz à la température de -205° ⁽¹⁾ et sous la pression de 180 atmosphères. En se détendant dans un vase isolateur, le gaz s'est alors partiellement condensé en une masse liquide, dont le point d'ébullition fut trouvé à -252° , et le point critique à -243° (pression de 15 atmosphères).

(1) Produite par l'ébullition d'air liquide sous pression réduite.

En plongeant dans de l'hydrogène liquide un tube de verre, fermé à sa partie inférieure, *Dewar* vit la partie refroidie de ce tube se remplir instantanément d'air solidifié. La même expérience, faite avec un tube rempli d'hélium, conduisit à la liquéfaction de ce gaz.

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

Voici maintenant pour quelques gaz des indications numériques concernant les constantes de l'état critique et le point d'ébullition.

	ÉTAT CRITIQUE				ÉBULLITION	
	θ TEMPÉRATURE (centigrade)	π PRESSION (atmosphères)	φ VOLUME MOLÉCULAIRE (centimètres cubes)	DENSITÉ	TEMPÉRATURE	DENSITÉ (liquide).
SO ₂	155°	79 atm.	116			
Cl ₂	141°	84 »				
NH ₃	130°	115 »				
HCl	52°	86 »			— 83°,1	
CO ₂	31°	75 »	147			
C ₂ H ₄	10°	51 »	127			
NO	— 93°	71 »			— 153°,6	
CH ₄	— 95°	50 »			— 164°	
O ₂	— 118°	50 »		0,63	— 181°,5	1,13
A	— 121°	50 »				
CO	— 140°	36 »			— 190°	
N ₂	— 146°	33 »		0,44	— 194°	0,87
H ₂	— 243°	15 »			— 252°	0,07

On a déterminé également les constantes critiques d'un grand nombre de substances qui sont liquides (ou même solides) à la température ordinaire. Voici quelques exemples.

	ÉTAT CRITIQUE		
	TEMPÉRATURE (centigrade)	PRESSION (atmosphères)	VOL. MOLÉCULAIRE (centimètres cubes)
C ₄ H ₁₀ O (Ether)	194°	36 atm.	301
C ₂ H ₅ OH	243°	63 "	160
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	230°	57.5 "	
CHCl ₃	260°	55 "	
CS ₂	278°	78 "	215
C ₆ H ₆	288°	48 "	220
CH ₃ CO ₂ H	321°	57 "	147
H ₂ O	365°	200 "	420

La *température critique* d'un liquide n'est pas bien difficile à observer. Dans un tube de verre de 4 à 5 millimètres de diamètre, et d'une épaisseur de parois de 0^{mm}.75 à 1 millimètre, on met une certaine quantité du liquide à étudier. On étire ensuite en une capillaire l'extrémité ouverte du tube de manière à laisser au futur appareil une longueur de 4 à 6 centimètres. Pour finir, on chauffe le liquide à l'ébullition, et pendant que la vapeur s'échappe de la capillaire on ferme celle-ci au chalumeau.

Le tube peut se trouver rempli aux deux tiers de la substance à examiner, le tiers restant étant occupé par la vapeur de cette même substance. Aux approches de l'état critique, le ménisque du liquide doit se trouver à peu près au milieu du tube.

Pour déterminer la température critique, on dispose le petit tube à côté d'un thermomètre, dans un bain de paraffine ou

dans une étuve à triples parois métalliques (avec regards obturés par des glaces ou des lames de mica). Au moyen d'un bec de Bunsen, on élève graduellement la température. Aux approches du point critique, on voit le ménisque du liquide perdre de sa netteté; au point critique même, ce ménisque disparaît complètement et, dans le tube, on remarque généralement des fluctuations irisées. A une température un peu plus élevée, il ne reste que du gaz incolore ⁽¹⁾.

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

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

Le cylindre C est en fer et rempli d'oléonaphte. Au moyen d'une vis V, on peut y faire varier la pression. De ce réservoir partent deux tubes capillaires en cuivre, dont l'un est en communication avec un manomètre à huile, et l'autre avec un solide tube de verre, d'environ 40 centimètres de longueur et de 1 à 2 millimètres de diamètre intérieur.

Dans la figure 6 ci-jointe, ce tube contient dans sa partie supérieure la substance liquide à étudier, séparée d'avec l'oléonaphte du réservoir de pression par l'interposition d'une couche de mercure d'une dizaine de centimètres. Le tube de verre est fixé à la cire d'Espagne dans un ajutage métallique P vissé sur le tube de cuivre t.

A l'aide de la vis V, on commence par établir une pression un peu inférieure à la pression critique présumée, puis on chauffe, au moyen d'un bec de Bunsen, le manchon de verre

⁽¹⁾ A mesure que la température s'élève la concentration du liquide diminue; et en même temps la pression augmente, ainsi que la concentration de la vapeur. La concentration des deux milieux va donc sans cesse en s'uniformisant davantage. A la température critique, la densité de la vapeur devient même absolument égale à celle du liquide et dès lors un ménisque de séparation ne saurait plus exister.

glissé au-dessus du tube laboratoire. Après quelque temps, on observe la formation de vapeur, par conséquent aussi un ménisque de séparation entre la vapeur et le liquide rémanent. On chauffe encore un peu, de telle façon que la partie supérieure (T) du tube atteigne une température plus élevée que la température critique, tandis que la partie inférieure (N) reste froide. Dans ces conditions, il y aura toujours une partie du tube où la température critique sera réalisée. On tourne alors la vis V de manière à augmenter graduellement la pression. Au moment où la pression critique sera atteinte, le niveau de séparation du liquide et de sa vapeur se trouvera ramené à l'endroit du tube où règne la température critique. Mais en cet endroit l'état critique sera donc complètement réalisé ; il y aura confusion entre le liquide et sa vapeur, et le ménisque se trouvera effacé. La pression qui amène cette disparition du ménisque sera donc annotée comme étant la pression critique.

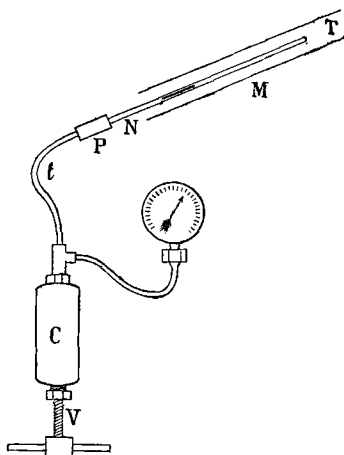


FIG. 6.

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

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

Exemple : pour CHCl_3 ,

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

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

L'expérience indique 533° (en température absolue).

L'ÉQUATION DE VAN DER WAALS.

Représentation graphique. — Pour représenter les phénomènes étudiés aux chapitres précédents, c'est-à-dire la transition entre l'état gazeux et l'état liquide, nous pouvons faire usage d'un système de deux coordonnées rectangulaires, et porter les volumes sur l'abscisse, les pressions sur l'ordonnée. Pour une masse gazeuse maintenue à température constante les valeurs corrélatives de p et de v détermineraient les points

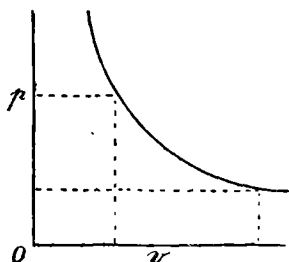


FIG. 7.

successifs d'une hyperbole équilatère, si la loi de *Boyle* était rigoureusement exacte. Dans la figure 7 ci-contre la courbe représente une pareille hyperbole, c'est-à-dire une *isotherme* idéale des produits pv , ayant pour équation $pv = \text{une constante}$. Mais en réalité les isothermes observées sont sensiblement différentes d'une hyperbole équilatère, ainsi que le démontre la

figure 8, qui représente une série d'observations faites par *Andrews* sur l'acide carbonique, gazeux et liquéfié. Dans cette figure les pressions sont marquées en atmosphères, le point O de l'ordonnée correspondant à 45 atm. L'abscisse indique les volumes en millièmes du volume normal (c'est-à-dire du volume occupé par la masse gazeuse à 0° C. et sous la pression d'une atmosphère).

Étudions l'*isotherme* 13° C. De A en B la pression augmente et le volume diminue. De B en C la liquéfaction se fait : tandis que la pression reste sensiblement constante le volume diminue graduellement. Ce volume correspond d'ailleurs à un mélange non homogène de liquide et de gaz. Après liquéfaction complète, une augmentation de pression ne produit plus qu'une très faible diminution de volume, de sorte que le produit pv croît avec rapidité (courbe CD).

A une température plus élevée, à $21^{\circ},5$ par exemple, la ligne horizontale est plus courte, c'est-à-dire que la période de liquéfaction est réduite. A 31° cette période est nulle, et sous une pression voisine de 75 atmosphères les volumes de CO_2 liquide et de CO_2 gazeux se confondent. L'état critique se trouve alors réalisé : température 31° , pression 74,6 atmosphères, volume d'environ 0,0045.

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

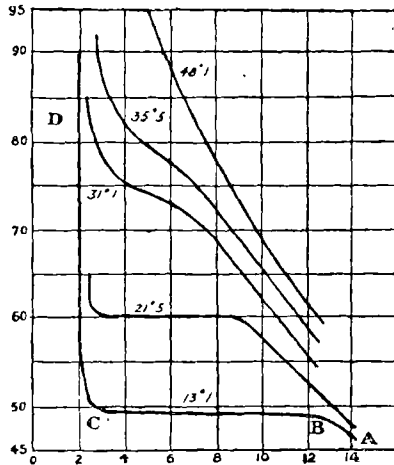


FIG. 8.

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

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

2° L'attraction qui règne entre les molécules gazeuses est certainement très affaiblie par la distance ; mais elle n'est cependant point nulle, et pour l'état gazeux, comme pour les autres états de la matière, il convient de tenir compte soit d'une tension superficielle, soit d'un certain degré de cohésion.

(1) D'après *J. Traube*, et d'accord avec les idées de *V. d. W.*, la valeur de b correspondrait aux volumes vibratoires des atomes réunis dans la molécule gazeuse, et se trouverait généralement de 4 à 3,5 fois plus grande que la somme des volumes matériellement occupés par les noyaux atomiques.

Il y a donc une force coercitive qui résulte du jeu des attractions moléculaires, et qui collabore avec la pression extérieure pour arrêter l'expansion d'une masse gazeuse et limiter son volume. *Van der Waals* admet que cette force supplémentaire est en raison inverse du carré du volume occupé par la masse gazeuse considérée, et a pour expression générale $\frac{a}{v^2}$ (1).

Si dans l'équation générale des gaz nous introduisons nos valeurs corrigées du volume et de la pression, nous obtenons l'équation de *Van der Waals* :

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

Ordonnée par rapport à v , cette équation prend la forme

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

Elle est semblable à l'équation du 3^e degré

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

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

Le terme $\frac{a}{v^2}$ peut-atteindre des valeurs très considérables, et bien supérieures à la pression extérieure p . Nous verrons tout à l'heure que pour l'acide carbonique $a = 0,00874$. Or, à 21°,5 l'acide carbonique liquéfié, par 60 atm. de pression, se trouve réduit à environ 0,003 de son volume normal. Par conséquent $\frac{a}{v^2}$ vaut alors $\frac{0,00874}{0,000009} = 971$ atmosphères.

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

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

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

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

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

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

D'où nous tirons pour R la valeur

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

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

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

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

A une température supérieure à $32^\circ,5$, chaque valeur de p

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

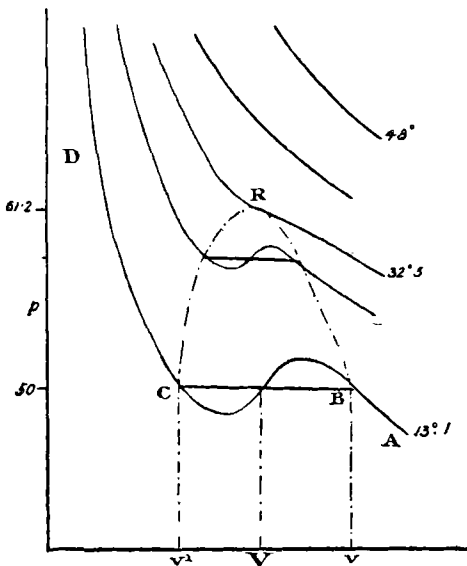


FIG. 9.

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

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

A $32^{\circ},5$ et pour une pression voisine de 61 atmosphères, l'équation donne encore trois racines réelles, mais celles-ci sont devenues égales, et les trois volumes se confondent en un seul : l'état critique se trouve réalisé.

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

$$\begin{aligned} 3v &= q \\ 3v^2 &= r \\ v^3 &= s \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour l'acide carbonique la température critique ainsi calculée correspond avec assez d'approximation au chiffre expérimental d'*Andrews* : on trouve $32^{\circ},5$ au lieu de 31° . Pour la pression et le volume l'accord est moins satisfaisant ($61,2$ et $0,0069$ au lieu de $74,6$ et $0,00447$) ⁽¹⁾.

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

(1) L'équation de *V. d. W.* suffit à donner une interprétation *qualitative* des faits observés par *Andrews*. Au point de vue quantitatif, elle manque d'exactitude. Le lecteur se rendra compte de cette inexactitude en calculant pour une température donnée les valeurs de p qui correspondent à différentes valeurs de v , et en inscrivant l'isotherme ainsi déterminée dans le tableau expérimental de la figure 8. — *Clausius* a modifié l'équation en y introduisant une constante de plus. Il est parvenu ainsi à calculer avec une approximation plus grande toutes les caractéristiques de l'état critique. — Dans cet exposé nous avons cependant donné la préférence à l'équation primitive de *V. d. W.*, parce qu'elle est relativement simple, qualitativement suffisante, et la première en date.

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

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

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

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

on obtient après quelques transformations très simples :

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^3} \right) (3\varphi - 1) = 8\theta.$$

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

L'état liquide.

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

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

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

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

Abstraction faite des phénomènes de surfusion, l'état liquide d'une substance est limité par la température de solidification (très faiblement influencée par la pression régnante), et par la température critique.

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

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

à la dilatabilité de l'eau, elle est très irrégulière, ainsi que le démontre le tableau suivant.

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

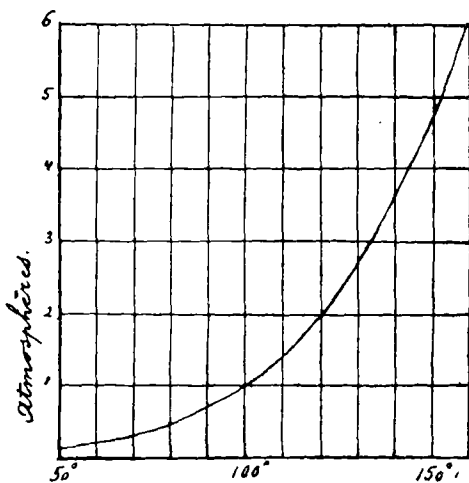


FIG. 10.

On remarquera que le maximum de densité se trouve à 4°, et qu'aux hautes températures la tension de vapeur suit une progression rapidement ascendante. Voici du reste la courbe des tensions de vapeur de l'eau (fig. 10). La température est marquée sur l'abscisse et la pression correspondante sur l'ordonnée.

LE POINT D'ÉBULLITION.

Pour déterminer le point d'ébullition d'une substance on se contente généralement de faire une *distillation*. Dans le ballon de la figure 11 on introduit une quantité convenable du corps étudié; puis, après avoir remis en place le bouchon portant le thermomètre, et adapté au tube latéral une allonge ou un réfrigérant de Liebig, on chauffe le fond de l'appareil. A un moment donné l'ébullition se déclare, et les vapeurs émises vont se condenser dans le réfrigérant. Le thermomètre marque alors la température cherchée, pourvu que soient remplies les conditions suivantes :

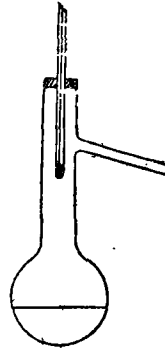


FIG. 11.

1° La colonne mercurielle du thermomètre doit se trouver tout entière dans la vapeur ;

2° La pression barométrique du moment doit être normale ;

3° L'opération doit être conduite à une vitesse modérée.

La première de ces conditions est aisée à remplir si l'on dispose d'une série de thermomètres à courte tige, ne marquant chacun qu'un nombre restreint de degrés (de 0° à 50°, de 50° à 100°, etc.). — Mais lorsqu'il s'agit d'évaluer un point d'ébullition plus ou moins élevé à l'aide d'un thermomètre ordinaire, allant de 0° à 360°, il arrive le plus souvent qu'une partie de la colonne mercurielle se trouve en dehors de la vapeur. Une correction devient alors nécessaire. Étant t le point d'ébullition lu, t' la température moyenne de la colonne mercurielle sortante, n la longueur de cette colonne en degrés thermométriques, et 0,000154 le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre, on voit immédiatement que si tout le thermomètre était dans la vapeur les n degrés supérieurs de la colonne mercurielle s'allongeraient de

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

Le point d'ébullition corrigé sera donc

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

Pour déterminer t' on attache au thermomètre principal un petit thermomètre auxiliaire, dont on dispose la boule à mi-hauteur de la colonne mercurielle sortante (1).

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

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

Régularités observées.

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

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

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

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

2° Des substances isomères, de constitution dissemblable, ont des points d'ébullition différents ; et pour une différence

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

donnée dans la constitution il y a une différence constante des points d'ébullition.

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

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

Exemples. — Dans la série des acides gras normaux le point d'ébullition s'élève d'environ 20° pour chaque groupement CH_2 dont s'accroît la molécule : l'acide formique bout à 99° , l'acide acétique à 118° , l'acide propionique à 140° , et ainsi de suite. Cette régularité n'est bien observable que pour les six ou sept premiers termes de la série. On remarque d'ailleurs, d'une manière générale, que le changement de point d'ébullition provoqué par l'entrée d'un groupement CH_2 tend à diminuer à mesure que les substances deviennent plus riches en carbone.

Pour les hydrocarbures aromatiques $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ l'entrée d'un groupement CH_2 dans une chaîne latérale provoque l'augmentation normale d'environ 20° . Mais si la fixation se fait sur le noyau phényle, le point d'ébullition s'élève d'une trentaine de degrés. Le benzol, le toluol et les trois xylols bouillent respectivement à $80^{\circ},4$, $110^{\circ},3$ et 137° à 143° .

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

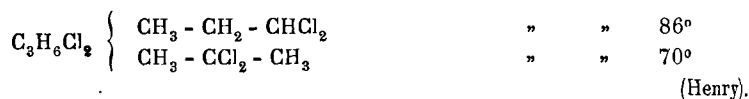
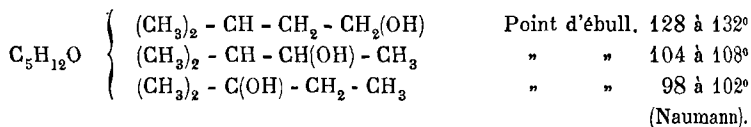
Exemple. — Un acide bout généralement d'une quarantaine de degrés plus haut que l'alcool dont il dérive par oxydation : l'acide formique bout à 99° , l'alcool méthylique à 60° ; l'acide acétique à 119° , l'alcool éthylique à 78° ; l'acide benzoïque à 250° , l'alcool benzylique à 207° . Mais en voilà assez pour la

loi de *Kopp* telle qu'elle a été comprise et développée par *L. Meyer*. Cette loi n'est pas sans exceptions, pas plus que la règle suivante que nous pouvons appuyer d'exemples tirés des travaux de *Naumann* et de *L. Henry*.

5° Lorsque nous envisageons des substances isomères, dérivées d'un même hydrocarbure fondamental par l'introduction de certains éléments (Cl, Br, I, O) ou de certains radicaux (OH, CH₃, etc.), nous observons généralement que la volatilité de ces substances est favorisée par les deux circonstances suivantes :

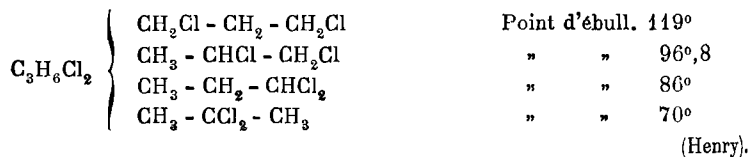
a) Par la position centrale des atomes ou groupements entrés par substitution dans la molécule :

Exemples :



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

Exemples :



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

LE POIDS SPÉCIFIQUE.

Pour les aréomètres et les picnomètres, l'étudiant trouvera des données suffisantes dans les traités de physique. Je veux cependant dire un mot du *picnomètre de Sprengel*. C'est un appareil qu'on fabrique aisément soi-même, au moyen d'un simple tube de verre. Le réservoir R se termine

par deux branches horizontales, dont l'une C est très capillaire, tandis que l'autre n'est que finement étirée, et porte une marque en B. Un fil de platine attaché aux deux branches coudées sert à suspendre l'appareil à la balance.

La substance à étudier est introduite par aspiration, après quoi on ramène le picnomètre et son contenu à la température voulue, en le suspendant pour quelques

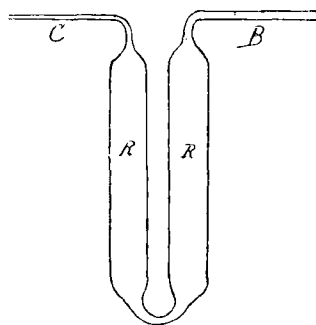


FIG. 12.

minutes dans de l'eau marquant cette température. Si, au bout de ce temps, le niveau du liquide dans la branche B n'est pas tout juste à la marque, on l'y fait arriver avec la plus grande facilité. Pour enlever un excès de liquide on approche de l'extrémité de la branche capillaire C le bord d'un papier buvard. Pour introduire du liquide on approche de cette même ouverture capillaire une goutte de substance suspendue à une tige de verre.

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

- p , le poids du picnomètre vide (ne renfermant que de l'air),
 p' , " " rempli d'eau (bouillie) prise à la température t° .
 p'' , " " " du liquide étudié, pris " t° .

Le poids de la substance est donc

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

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

$$w = p' - p.$$

Pour des déterminations ordinaires on peut mettre directement

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

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

$$d_{t/4^\circ} = \frac{m}{v} (Q - \lambda) + \lambda$$

dans laquelle Q désigne la densité de l'eau à t° , et λ la densité de l'air pendant la durée des expériences.

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

La méthode picnométrique est très exacte, mais peu expéditive. On travaille plus rapidement, mais avec moins de précision, et surtout avec moins de liberté quant au choix de la température, en faisant usage de la *balance de Mohr* (ou de *Westphal*). L'instrument se trouve représenté par la figure 13. La partie de gauche du fléau porte un contre-poids massif, tandis que la partie de droite est une tige graduée (en dixièmes), terminée par un crochet de suspension. Lorsque ce dernier porte le flotteur-thermomètre, l'appareil se trouve en équilibre. Si nous immergeons le flotteur dans de l'eau distillée, prise à la température de 15° , le rétablissement de l'équilibre demande que nous attachions au crochet un poids supplémentaire, égal au poids de l'eau déplacée par le flotteur. Ce poids est l'unité du système.

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

1 , 0,1 et 0,01.

Supposons maintenant que le flotteur soit immergé dans un liquide plus dense que l'eau. Pour rétablir l'équilibre nous

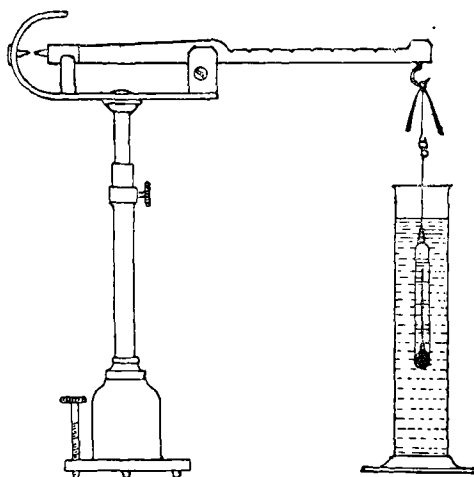


FIG. 13.

devrons suspendre au crochet le poids 1 et disposer en différents endroits du fléau des poids supplémentaires. Nous emploierons, par exemple :

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

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

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

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

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

LE VOLUME MOLÉCULAIRE.

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

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

Régularités observées. — A. Le système de H. Kopp.

Pour déceler les régularités que peuvent présenter les volumes moléculaires, *Kopp* sentit la nécessité de prendre les différents liquides à des températures correspondantes. A cet effet, il détermina la densité de chaque substance à plusieurs températures différentes, connut ainsi le coefficient de dilatation cubique et calcula la densité pour le point d'ébullition (1). — De la comparaison des $\frac{M}{d}$ obtenus pour un grand nombre de liquides organiques, il conclut : 1° que

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

des substances isomères ont le même volume moléculaire et 2° qu'une même différence de composition donne lieu à une même différence de volume moléculaire. D'où il résulte que le volume d'une molécule se compose *additivement* des volumes des atomes qu'elle renferme.

Pour reconnaître la valeur des *volumes atomiques*, *H. Kopp* commença par constater que dans les séries homologues l'adventon d'un groupement CH_2 augmente le volume moléculaire de 22 unités.

Exemple :

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

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

Cymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$,	volume moléculaire	=	187
Octane	C_8H_{18} ,	"	"	= 187

Et de ces deux constatations expérimentales il déduisit

$$\text{CH}_2 = 22, \quad \text{C} = 11 \quad \text{et} \quad \text{H} = 5,5.$$

Du volume moléculaire d'une substance telle que $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ il suffisait ensuite de soustraire le volume des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène pour trouver le volume atomique du chlore. Et le même procédé empirique a permis de déterminer une série de volumes atomiques (Br, I, O, S, N, etc.), et de confirmer d'une manière générale *le caractère additif* du volume moléculaire. *Kopp* reconnut toutefois la nécessité de tenir compte de certaines *influences constitutives* : l'oxygène du groupement OH (l'oxygène extra-radical) a le volume 7,8 tandis que pour l'oxygène doublement lié à du carbone

(oxygène intraradical) il faut tenir compte de la valeur plus grande 12,2. Pour le soufre et l'azote il existe des variations du même genre.

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

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

B. Le système de Traube (1).

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

1° Un grand nombre de substances forment à l'état liquide des particules polymérisées n fois plus grandes que la molécule gazeuse. La formation de ces agrégats moléculaires étant très probablement accompagnée d'une contraction, il paraît évident *a priori* que des régularités, déduites de la densité de pareilles substances, ne sauraient se retrouver dans l'étude de substances non associantes, constituées par des molécules simples même à l'état liquide (2).

(1) J. TRAUBE, *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, surtout de 1894 à 1897.

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

Par des recherches capillarimétriques *Ramsay et Shields* (1) ont démontré que la tendance à association revient surtout aux molécules hydroxylées de poids peu considérable. L'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le glycol, la glycérine, l'acide formique, etc., rentrent dans cette catégorie. Pour la plupart des liquides organiques non hydroxylés (hydrocarbures, éthers, etc.) la molécule liquide est simple, surtout si l'on met hors cadre les termes inférieurs des séries homologues.

2° A l'état gazeux l'espace matériellement occupé par la molécule (*b* de l'équation de *Van der Waals*) est négligeable à côté du volume moléculaire global. Ce dernier est de nature collective, et conforme à l'hypothèse d'*Avogadro*. — Or, il convient de se demander si la molécule liquide ne dispose pas, au même titre que la molécule gazeuse, d'un *covolume* collectif. Et il paraît qu'il en est bien ainsi, et que ce covolume obéit également à la loi d'*Avogadro*, c'est-à-dire qu'il est le même pour toutes les particules liquides (simples ou polymérisées) prises à la même température et sous la même pression.

J. Traube, en étudiant des séries de substances non associantes (hydrocarbures, éthers, etc.) a trouvé qu'en effet le volume moléculaire $\frac{M}{d}$ se compose d'une partie additive, somme des volumes atomiques, et d'un *covolume*. Ce dernier a pour valeur 24,5 (1 + αt) centimètres cubes, et le coefficient de dilatation α y est le même que pour les gaz. A la température de 15° le covolume vaut 25,9 unités (2).

(1) EÖTVÖS, *Wiedeman's Annalen*, 27, 452.

RAMSAY et SCHIELDS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 12, 433.

Les mêmes, *Journal chem. Society*, 63, 1191.

DUTOIT et FRIDERICH, *Comptes Rendus*, 130, 327.

(2) HORSTMANN (*Berichte*, 19, 1594) fait le rapprochement que voici :

Alcool propylique C_3H_8O , vol. mol. à 0° : 73,4

Glycol propylénique $C_3H_8O_2$, " à 0° : 72,1

La diminution de volume produite par l'entrée du deuxième oxygène est facile à comprendre, si l'on tient compte de la petitesse du volume atomique de cet oxygène, du caractère associant des groupements OH, et de la contraction (disparition de covolumes) produite par l'association de molécules.

Les volumes atomiques adoptés dans ce nouveau système sont :

	a 15° c.	REMARQUES (1).
(CH ₂)	16,1	15,97 à 0°, 17,13 à 100° C.
C.	9,9	
H.	3,1	
O intra-radical.	5,5	Oxygène doublement lié à du carbone, soit à un même C, soit à 2 C différents.
O extra-radical.	2,3	Cette valeur descend à 0,4 lorsque OH est fixé sur un carbone portant un oxygène doublement lié, ou lorsque le carbone voisin porte de l'hydroxyle.

De l'étude d'une nombreuse série de substances organiques liquides, représentant des fonctions diverses (chlorures, bromures, iodures, nitriles, éthers, chlorures acides, anhydrides, sulfures, amines, etc.), *Traube* a déduit d'une manière plus ou moins approximative les volumes atomiques suivants :

S (sulfhydryle, sulfo-carbonyle).	15,5	N (amines primaires)	1,5
S (uni à l'oxygène).	10 à 11,5	N pentavalent	10,7
Cl, Cy	13,2	N (nitro)	8,5 à 10,7
Br	17,7	P trivalent	17,0
I.	21,4	P pentavalent	28,5

Pour tenir compte des formations annulaires, des doubles et des triples soudures, il faut faire intervenir des décrets : :

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

(1) On remarquera, en tout premier lieu, que le système de *Traube* n'est pas lié, comme celui de *Kopp*, à la température d'ébullition des liquides.

A l'aide de ces valeurs, plus ou moins corrigées si la densité de la substance a été prise à une température trop distante de 15° C., on peut prévoir théoriquement, par l'addition des volumes atomiques et du covolume, la grandeur du volume moléculaire $\frac{M}{d}$. Il faut naturellement que le poids moléculaire M soit connu, et que l'on soit à même de tenir compte des décrets signalés plus haut, de la valence de certains éléments, etc. Généralement le chiffre ainsi trouvé diffère peu du chiffre expérimental, *pourvu que soient remplies les conditions suivantes* :

1° Le poids moléculaire *admis* doit être exact. Supposons un instant que nous l'ayons pris erronément deux fois trop grand. Notre volume moléculaire expérimental sera alors $\frac{2M}{d}$, M étant le poids moléculaire vrai.

Pour trouver la même valeur par voie théorique, nous devrions faire la somme

$$2\Sigma \text{ volumes atomiques} + \text{deux fois } 25,9.$$

Notre erreur concernant le poids moléculaire nous amènera au contraire à additionner

$$2\Sigma \text{ volumes atomiques} + \text{une fois } 25,9.$$

et notre chiffre théorique sera trop petit d'un covolume.

Ces considérations démontrent, d'une part, que le covolume a bien la valeur proposée par *M. Traube*, et, d'autre part, que la détermination expérimentale du volume moléculaire $\frac{M}{d}$ d'une substance nous fournit le moyen de contrôler l'exactitude du poids moléculaire provisoirement admis. La valeur de M doit satisfaire à l'équation

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

2° La substance étudiée ne doit pas être *associante*, sinon

le covolume normal ne reviendrait qu'à la particule polymérisée (renfermant n fois M), de sorte que nous aurions

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

LE FACTEUR D'ASSOCIATION. — *Lorsqu'on connaît le poids moléculaire* d'une substance, la détermination expérimentale du covolume $\left(\frac{M}{d} - \Sigma \text{ vol. atom.}\right)$ peut servir à évaluer le degré d'association.

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

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

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

Remarque. — Dans des publications ultérieures *M. Traube* distingue :

a) Le noyau matériel de l'atome ; *b)* l'espace dans lequel ce noyau exécute ses mouvements oscillatoires. Les constantes de la page 72 se composent de la somme des volumes *a)* et *b)*, et continuent à être appelées volumes atomiques.

Les volumes atomiques de plusieurs éléments paraissent être assez peu constants. La valeur trouvée pour l'azote notamment est sujette à varier entre de larges limites : de 1,5 (dans certaines amines primaires) à 13 (dans la tri-isobutylamine). Des variations semblables ont été constatées pour le chlore, le brome, etc. Cemanque de fixité diminue certainement la valeur pratique du système.

LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES. — LA RÉFRACTION
DE LA LUMIÈRE.

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

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

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

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

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

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

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

nous aurons par là même

$$\text{l'indice air/liquide} = n = \frac{v}{v_1} = \frac{Nv_2}{n_1v_2} = \frac{N}{n_1}.$$

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

Cet appareil est relativement simple. Perfectionné par

Brühl, et muni d'un thermostat, il est utilisable entre de larges limites de température.

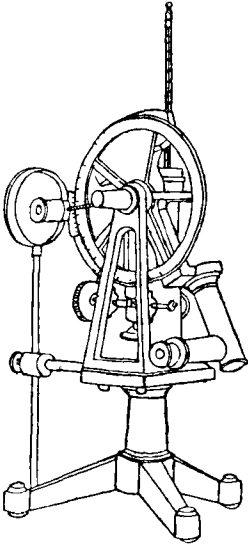


FIG. 14.

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

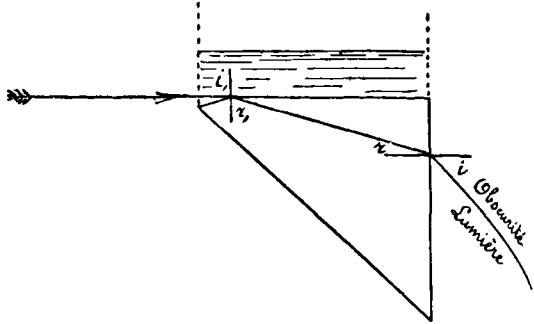


FIG. 15.

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

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

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

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

Après avoir fait la mesure de l'angle i , nous pouvons cal-

culer l'indice n_1 pour les milieux liquide/verre, de la manière suivante :

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

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

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

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

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

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

LE POUVOIR RÉFRINGENT DES LIQUIDES.

Chacun sait que les rayons de couleur différente sont inégalement réfractés, et que la lumière blanche subit la dispersion. Il faudra donc étudier l'indice de réfraction d'un liquide au moyen d'une lumière monochromatique. On opère le plus souvent avec la lumière jaune de sodium (raie D du spectre solaire) ou avec la lumière rouge de l'hydrogène (C du spectre solaire).

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

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

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

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

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

Plus récemment, *L. Lorenz* et *H. Lorentz* ont proposé la formule $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$, laquelle jouit actuellement d'une vogue universelle. Elle donne pour un même liquide des valeurs très constantes et paraît même applicable aux substances vaporisées, ainsi que cela résulte d'expériences faites sur l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'eau.

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

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

Le pouvoir réfringent moléculaire d'une combinaison se compose additivement des pouvoirs réfringents des différents atomes réunis dans la molécule.

Cette règle étant admise, il n'est point difficile de connaître, par des déductions empiriques, le pouvoir réfringent atomique des principaux éléments qui entrent dans la composition des substances organiques. Voici comment *Brühl* a résolu le problème (formule en n^2 , lumière rouge de l'hydrogène).

Il a établi tout d'abord que, pour toutes les séries homologues des corps gras, une différence de CH_2 dans la composition de deux substances correspond à une différence de 4,57 dans les pouvoirs réfringents moléculaires. De là une première donnée : $\text{CH}_2 = 4,57$.

Du *p. r. m.* d'une aldéhyde ou d'une cétone ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$) retranchant n fois la valeur de CH_2 on trouve pour l'oxygène intraradical (O'') la constante 2,328. — Du *p. r. m.* d'un alcool $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ retranchant le *p. r. m.* trouvé pour l'hydrocarbure correspondant $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ on obtient $\text{O}' = 1,506$; et la même constante se laisse déduire de la comparaison d'un acide avec l'aldéhyde correspondante. — Le *p. r. m.* expérimental de l'hexane (C_6H_{14}) diminué de 6 fois la valeur de CH_2 donne le double de la constante de l'hydrogène : $\text{H}_2 = 2,205$. Cette même valeur se laisse calculer lorsque du *p. r. m.* de l'alcool $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ on retranche 1,506 pour l'oxygène et 9,14 pour 2 CH_2 .

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 4,570 \\ \text{H}_2 &= 2,205, \quad \text{H} = 1,103. \end{aligned}$$

d'où

$$\text{C} = 2,365.$$

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

Les chiffres de la deuxième colonne résultent de l'application

des mêmes procédés empiriques, mais se rapportent à la lumière jaune du sodium (*Conrady*).

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

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

Les valeurs extrêmes sont 2,311 et 4,105 pour la lumière rouge de l'hydrogène, et 2,446 et 4,363 pour la lumière jaune du sodium (¹).

Les constantes atomiques, déduites de l'étude d'un certain nombre de combinaisons, peuvent servir à calculer le pouvoir réfringent moléculaire d'autres substances. En général, le

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

chiffre théorique ainsi obtenu se laisse confirmer par l'expérience. *Landolt* et *Brühl* ont surtout contribué à développer nos connaissances dans cette direction.

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

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

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

Remarques :

1° La signification du facteur $(n - 1)$ de la formule de *Gladstone et Dale* est aisée à comprendre, et se trouve déjà interprétée dans mon cours autographié de 1894. Rappelons-nous que

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

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

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

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

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

ne serait donc en réalité que le volume moléculaire corrigé: le volume matériellement occupé par les *noyaux atomiques* (*Exner, Berichte 18 R. 355, Brühl, Berichte 19, 2755.*)

3° Il existe un rapport *approximativement* constant entre ce volume moléculaire corrigé et la somme des volumes atomiques calculée d'après les indications de *Traube* (*Berichte, 29, 2732*).

$$\frac{\Sigma \text{ vol. atom.}}{\frac{M}{d} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}} = \text{environ } 3,45.$$

Tel serait donc le rapport qui existe entre le volume oscillatoire des atomes et leur volume réel (nucléaire).

La présence des doubles soudures dans la molécule provoque une diminution de ce rapport. — Nous ferons remarquer en outre que pour constater la régularité dont il s'agit on doit invariablement calculer la somme des volumes atomiques (Σ) d'après les valeurs maxima trouvées par *Traube*: l'oxygène, par exemple, vaut toujours 5,5.

4° Pour l'étude des *pouvoirs dispersifs* (moléculaires et atomiques), je renvoie le lecteur aux publications de *W. Brühl* dans les *Berichte d. D. ch. G.* et dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie* (depuis 1887).

LE POUVOIR ROTATOIRE.

La détermination du pouvoir rotatoire d'une substance se fait à l'aide d'instruments dont le fonctionnement est basé sur les propriétés de la lumière polarisée (1). Le plus simple de ces appareils se compose de deux *nicols* (polariseur et analyseur) disposés sur un même axe, l'un à la suite de l'autre.

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

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

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

Si toutefois nous faisons l'expérience en nous servant d'une lame de *quartz* (et si, pour éviter la dispersion rotatoire, nous

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

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

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

opérations en lumière monochromatique), voici ce que nous observerions. Malgré l'entrecroisement des nicols le champ de vue serait plus ou moins éclairé, d'après l'épaisseur de la lame ; et pour rétablir l'obscurité primitive nous devrions tourner l'analyseur d'un certain nombre de degrés, à droite ou à gauche d'après la variété (tétratoédrique) du quartz employé.

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

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

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

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

Comme appareil type, je choisis le POLARIMÈTRE A PÉNOMBRE DE LAURENT. Cet instrument, construit pour lumière monochromatique jaune (flamme du sodium), comprend essentiellement les parties suivantes :

Une lame de bichromate de potassium B, destinée à tamiser la lumière jaune ;

Un nicol polariseur P ;

Une lame de quartz ou de mica, taillée *parallèlement* à l'axe optique du cristal, et d'une épaisseur telle qu'elle produise une différence de marche d'une demi-longueur d'onde entre les

deux rayons qu'elle donne par double réfraction. Cette lame couvre à moitié l'ouverture O ;

Un tube R, fermé de part et d'autre par des glaces, servant de récipient au liquide étudié ;

Un nicol analyseur A ;

Enfin, une petite lunette d'approche L, à mettre au point sur l'ouverture O.

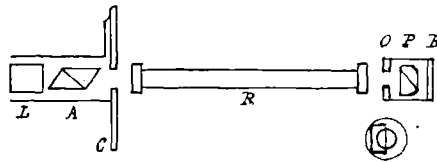


FIG. 16.

Supposons que le plan de vibration du nicol P soit indiqué par la droite OB (fig. 17), et forme avec l'axe principal OA de la lame de quartz un angle α . Pour la moitié de droite du champ visuel, une vibration lumineuse OB peut être censée résulter des composantes OA et Ob. Pour le demi-champ de

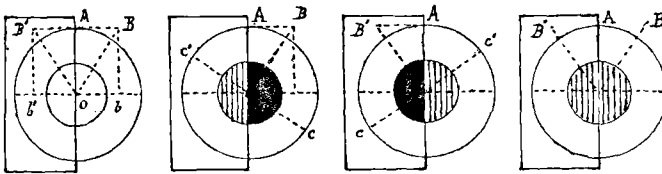


FIG. 17, 18, 19, 20.

gauche (côté quartz), nous aurons les composantes OA et Ob', cette dernière étant opposée à sa correspondante Ob à cause du retard d'une demi-longueur d'onde provoqué par le quartz. Les composantes OA et Ob' du demi-champ de gauche peuvent être synthétisées en une résultante OB'. Si maintenant nous rendons le plan de vibration de l'analyseur perpendiculaire à OB (en le disposant suivant cc', fig. 18), le demi-champ de droite se trouvera obscurci, tandis que le demi-champ de

gauche laissera encore passer de la lumière. Si, au contraire, nous disposons le plan de vibration de l'analyseur perpendiculairement à OB' (en lui donnant la direction cc' , fig. 19), nous constaterons l'obscurité de la moitié gauche du champ visuel et un restant d'éclairage pour l'autre moitié. Pour obtenir l'égalité d'éclairage de tout le champ, il faut que le plan de vibration de l'analyseur soit perpendiculaire à OA (fig. 20). Supposons que cette condition soit réalisée, et réglons notre appareil de telle manière qu'en ce moment l'aiguille indicatrice, solidaire de l'analyseur, marque 0° sur le cercle gradué C (fig. 16). Si nous introduisons maintenant dans le tube récipient un liquide optiquement actif, les vibrations OB et OB' seront toutes deux déviées d'un même angle et dans le même sens, et l'égalité d'éclairage cessera d'exister. Pour ramener les choses en l'état, il faudra faire subir au nicol analyseur une rotation égale à celle des vibrations OB et OB' . Il ne reste plus dès lors qu'à lire l'angle marqué par l'aiguille sur le cercle gradué.

L'*angle de rotation* est proportionnel à l'épaisseur de la couche de substance active traversée par les rayons lumineux. La valeur $\frac{\alpha}{l}$, α étant l'angle de rotation mesuré, et l la longueur de couche *en décimètres*, est constante pour une substance déterminée, pourvu que l'on opère toujours à la même température et avec la même lumière.

Pour rendre comparables les effets produits par des substances différentes, on divise la déviation $\frac{\alpha}{l}$ par la densité. L'expression $\frac{\alpha}{ld}$ est LE POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE et se trouve représentée en abréviation par $[\alpha]_D$, ou $[\alpha]_J$, suivant que la détermination a été faite au moyen de la lumière jaune du sodium ou au moyen de la lumière solaire (saccharimètre soleil, teinte de passage).

Pour les substances solides dissoutes dans un milieu inactif, le *pouvoir rotatoire* est $\frac{100 \alpha}{pld}$, d étant la densité de la solution, et p le pour-cent de la substance dissoute.

De quelque façon que le pouvoir rotatoire vienne à être déterminé, il est toujours plus ou moins influencé par la *température*. En outre, lorsqu'il s'agit de solutions, il peut varier suivant la *nature du dissolvant*, suivant la *concentration* ⁽¹⁾, et même suivant le *temps* écoulé depuis la dissolution de la substance active ⁽²⁾. Aussi les indications de $[\alpha]$ doivent-elles être complétées par le compte rendu de toutes les circonstances qui viennent d'être énumérées.

Quant au *pouvoir rotatoire moléculaire*, on désigne sous ce nom l'expression

$$\frac{M[\alpha]}{100}$$

dans laquelle $[\alpha]$ représente le pouvoir rotatoire et M le poids moléculaire de la substance étudiée. La division par 100 n'a d'autre but que de diminuer la grandeur des chiffres.

Le produit $[\alpha]M$ est la même chose que $\frac{\alpha M}{ld}$ et nous représente par conséquent $\frac{\alpha}{l}$ multiplié par le *volume* moléculaire de la substance étudiée : il nous dit quel serait l'angle de rotation si l'épaisseur de couche, à traverser par la lumière polarisée, mesurait $\frac{M}{d}$ décimètres. — *Ph. Guye* pense qu'il serait plus rationnel de considérer une couche active qui aurait une épaisseur proportionnelle au *diamètre moléculaire* de la substance étudiée, et offrirait par conséquent au passage de la lumière un nombre constant de molécules. A cet effet il propose

(1) En étudiant une même substance à des concentrations différentes on arrive aisément à rendre par une formule ou par une courbe graphique la variabilité du pouvoir rotatoire d'après la concentration. On peut alors calculer ou extrapoler le *pouvoir rotatoire vrai* qui reviendrait à une solution de concentration maxima, c'est-à-dire à la substance pure.

(2) *Birotation* (activité extraordinairement forte) de la dextrose et de la lactose fraîchement dissoutes ; *Hémirrotation* (activité réduite) de la γ -lactose dans les mêmes conditions. — Il faut 24 heures de repos ou quelques minutes d'ébullition pour rendre les rotations normales et constantes.

de multiplier $\frac{\alpha}{l}$ par la racine cubique du volume moléculaire, et de calculer ainsi, pour les substances actives, la *déviatiou moléculaire*

$$[\hat{c}] = \frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}.$$

Cause du phénomène. — *Reusch* a montré (1869) que l'on peut artificiellement former un système doué d'activité optique en superposant de minces lames de mica (à deux axes), de telle manière que les axes optiques des différentes lames constituent une disposition en spirale.

Une disposition analogue des particules cristallines peut être admise dans le quartz et dans d'autres cristaux optiquement actifs. Mais il serait difficile de faire la même hypothèse en ce qui concerne les substances liquides ou dissoutes. Ici la structure en spirale doit être la propriété des molécules elles-mêmes. C'est ce qui est confirmé par une expérience de *Biot*, démontrant que l'activité optique appartient même à la vapeur des substances liquides douées de pouvoir rotatoire.

L'HYPOTHÈSE DE LE BEL ET VAN 'T HOFF.

Séréochimie du carbone.

L'étude chimique des substances optiquement actives a démontré que dans toutes il existe au moins un *carbone asymétrique*. On désigne ainsi un atome de carbone dont les quatre valences sont saturées par des éléments ou radicaux différents. C'est donc par les propriétés du carbone asymétrique qu'il faudra tâcher d'expliquer l'existence des modifications optiques présentées par certaines substances.

Si nous admettons que les quatre valences d'un atome de carbone sont dirigées vers les angles d'un tétraèdre, nous voyons tout de suite qu'un corps du type *Abcd* correspond à deux formules non superposables, formant l'image spéculaire l'une de l'autre.

Dans les figures 21, d se trouve au-dessus du plan du papier, au sommet de la pyramide. Mais pour faire autour de la base le chemin $a-b-c$, il faut, dans un cas, tourner dans le sens des aiguilles d'une montre, et, dans l'autre cas, en sens contraire.

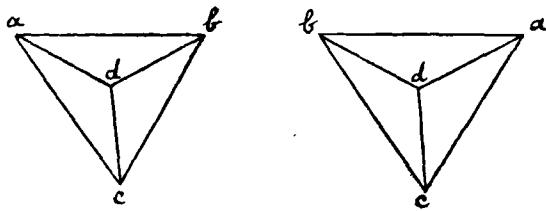


FIG. 21.

L'une des figures constitue l'image spéculaire de l'autre, et cet enantiomorphisme se retrouve généralement dans les propriétés optiques et cristallographiques des corps du type $Cabcd$.

Pour plus de simplicité, nous avons dessiné des tétraèdres réguliers. Mais comme les atomes ou systèmes saturants diffèrent de poids et de volume, il est plus que probable que

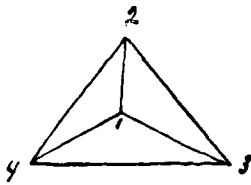


FIG. 22a.

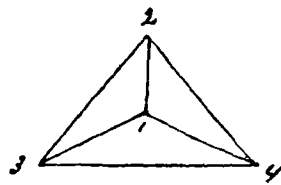


FIG. 22b.

leurs centres de gravité sont inégalement distants du carbone central, et que l'ensemble de la molécule présente une forme pyramidale irrégulière. La simplification des figures n'influe du reste en rien sur le fond même de notre interprétation du pouvoir rotatoire.

Ayons donc le carbone actif au centre d'un tétraèdre régulier (fig. 22), et garnissons les angles de quatre éléments ou radicaux monovalents, dont l'importance décroît dans

l'ordre des chiffres 4, 3, 2, 1. Nous pouvons construire deux modifications non superposables.

Considérons la face 1-2-4.

Le groupement 4, plus volumineux que 2, est probablement aussi plus éloigné du carbone central (sinon par le point d'attache, du moins par le centre de gravité). De même, 2 est

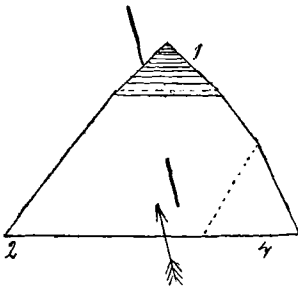


FIG. 23.

plus éloigné que 1. Il en résulte que la face 4-2-1 représente une hélice droite (que l'on descend en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre). Pour représenter matériellement cet état de choses, prenons un triangle de papier représentant la face 1-2-4, et embrochons-le par son centre sur une tige de verre. Le carbone central se trouve sur la tige derrière le plan de la face triangu-

laire. Replions le coin 4 vers nous, de manière à éloigner ce sommet du carbone central; plions le coin 1 vers l'arrière, de manière à figurer son rapprochement plus grand du carbone central. Le coin 2, non plié, occupe une position intermédiaire.

Un rayon lumineux allant dans le sens de la flèche rencontre une hélice droite, et il en est de même d'un rayon venant en sens opposé. La face 4-2-1 constitue donc une hélice droite dans quelque sens que le rayon lumineux vienne la traverser⁽¹⁾.

(1) C'est à *Fresnel* que l'on doit l'explication des phénomènes de polarisation rotatoire. Ce savant a démontré qu'ils sont dus à ce que, dans une substance douée d'activité optique, la vitesse de transmission d'une onde polarisée circulaire varie d'après le sens du mouvement gyrotatoire. En effet, s'il en est ainsi, un rayon polarisé (linéairement), qui entre à incidence normale dans une substance active, doit se dédoubler en deux rayons circulaires R et R', l'un droit et l'autre gauche, se propageant chacun avec sa vitesse propre. Au sortir de la substance, ces deux rayons, qui dans l'air auraient la même vitesse, se recombinent en un rayon polarisé linéairement, mais dont le plan vibratoire fait généralement un angle avec celui du rayon incident. La grandeur et le sens de cet angle dépendent de l'avance que l'une

Voyons maintenant ce que feront *les quatre faces* de nos deux tétraèdres enantiomorphes (fig. 22a et 22b).

<p>a. La face 3-2-1 tourne à gauche.</p> <p> " 4-2-1 " droite.</p> <p> " 4-3-1 " gauche.</p> <p> " 4-3-2 " droite.</p>		<p>b. La face 3-2-1 tourne à droite.</p> <p> " 4-2-1 " gauche.</p> <p> " 4-3-1 " droite.</p> <p> " 4-3-2 " gauche.</p>
---	--	---

Dans l'une comme dans l'autre figure, il y a deux faces à rotation droite et deux à rotation gauche. Mais les faces qui tournent à droite dans l'une, tournent à gauche dans l'autre. Il est probable que dans une solution les molécules ne sont pas orientées d'une manière uniforme, et que la rotation observée n'est que la résultante des effets optiques que nous venons d'analyser.

Dans la théorie que je viens d'exposer, il est aisé de montrer que le carbone asymétrique est la condition *sine qua non* de l'activité optique. Dans une substance du type $C_{1,1,2,3}$, l'activité ne peut plus se produire.

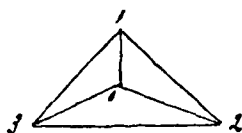


FIG. 24a.

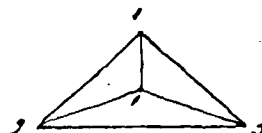


FIG. 24b.

Dans la figure 24a,

La face 2-1-1	est inactive.
" 3-1-1	"
" 3-2-1	} Effets opposés et égaux.
" 3-2-1 (plan du papier)	

des ondes circulaires prend sur l'autre pendant la traversée de la substance active.

Cette interprétation s'applique non seulement au quartz, mais aussi aux substances à carbone asymétrique. Pour ces dernières la structure hélicoïdale des molécules nous apparaît comme la cause probable de la transmission inégalement rapide des ondes (hélicoïdales) R et R'.

Dans la figure 24b, les faces 2-1-1 et 3-1-1 sont inactives, la face 3-2-1 (au sommet) tourne à droite, 3-2-1 (plan du papier) tourne à gauche. Ces deux derniers effets étant égaux et opposés, la résultante est nulle.

Examinons maintenant une molécule à deux *C* asymétriques, et prenons d'abord le type $C_{1,2,3} - C_{1,2,3}$ tel que nous le rencontrons dans l'acide tartrique. *Quatre modifications* sont possibles. En effet, les deux systèmes asymétriques, dont la juxtaposition constitue la molécule, peuvent :

- 1° Être tous les deux dextrogyres ;
- 2° Être tous les deux lévogyres ;
- 3° Être l'un dextro-, l'autre lévogyre, avec résultante nulle.

Enfin, 4° deux molécules d'activité contraire peuvent combiner leurs effets et constituer une solution inactive, de laquelle peut cristalliser une substance inactive également. Mais cette substance est *dédoublable* en deux modifications actives. Cette quatrième variété est dite *racémique*.

Par une représentation complète du type $C_{1,2,3} - C_{1,2,3}$, nous pouvons examiner l'effet de toutes les faces tétraédriques.

Chaque moitié de la molécule étant plus pesante et plus volumineuse que les atomes ou radicaux 1-2-3, c'est par 4 qu'il faudra la représenter.

Pour les huit faces de la figure 25, 1°, nous trouvons les effets optiques suivants :

Dans le tétraèdre supérieur.	Dans le tétraèdre inférieur.
La face 4-2-1 tourne à gauche.	La face 4-2-1 tourne à gauche.
" 4-3-1 " droite.	" 4-3-1 " droite.
" 4-3-2 " gauche.	" 4-3-2 " gauche.
" 3-2-1 " droite.	" 3-2-1 " droite.

Pour chaque tétraèdre, l'effet se réduit encore une fois à la différence de deux rotations droites et de deux rotations gauches. L'effet des deux pyramides tétraédriques est égal et de même signe : l'ensemble est optiquement actif.

Si nous examinons de la même manière la figure 25, 2°, nous constaterons un effet égal à celui de la substance précé-

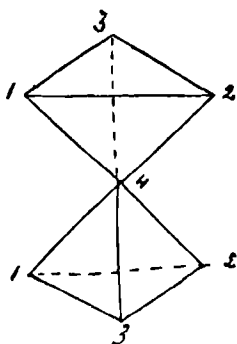


FIG. 25, 1°.

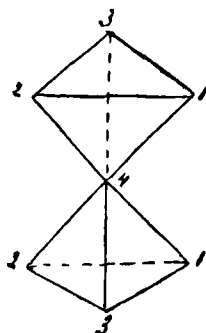


FIG. 25, 2°.

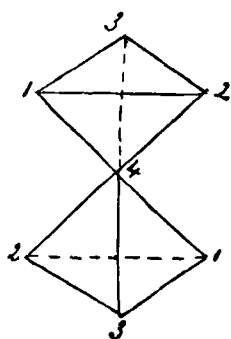


FIG. 25, 3°.

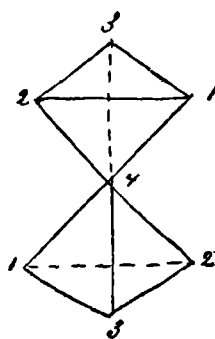


FIG. 25, 4°.

dente, mais de sens contraire. Dans le 3° et le 4° de la figure 25, nous trouvons la représentation de la modification inactive non dédoublable. Les deux moitiés de la molécule ont un effet

optique égal, mais de signe contraire. Étudions, par exemple, la figure 25, 3°. Nous trouvons :

Tétraèdre supérieur.	Tétraèdre inférieur.
La face 3-2-1 dextrogyre.	La face 3-2-1 lévogyre.
" 4-2-1 lévogyre.	" 4-2-1 dextrogyre.
" 4-3-1 dextrogyre.	" 4-3-1 lévogyre.
" 4-3-2 lévogyre.	" 4-3-2 dextrogyre.

Je crois inutile de donner avec le même luxe de détails, la théorie du type $C_{1,2,3} - C_{4,5,6}$.

Ce cas rentre d'ailleurs dans la règle générale d'après laquelle *une molécule qui renferme n atomes de carbone asymétrique fait prévoir 2ⁿ modifications actives.*

La démonstration de cette règle se trouve dans le tableau suivant. *a, b, c*, etc. représentent des atomes ou des radicaux différents, unis au carbone asymétrique. Un arrangement tel que $Cab^c d$ indique un système dextrogyre, tandis qu'un groupement lévogyre est indiqué par la disposition $Cab_c d$. Le tableau ne tient pas compte des modifications racémiques.

$\left. \begin{array}{l} Cab^c d \\ Cab_c d \end{array} \right\}$	Un carbone asymétrique, deux modifications actives.
$\left. \begin{array}{l} Cab^c - Cd^{ef} \\ Cab^c - Cd_{ef} \\ Cab_c - Cd^{ef} \\ Cab_c - Cd_{ef} \end{array} \right\}$	Deux C asymétriques, quatre (2 ²) modifications actives. Pour le type simplifié $Cabc - Cabc$, les modifications 2 et 3 deviennent identiques et inactives par elles-mêmes.
$\left. \begin{array}{l} Cab^c - Cd^e - Cfgh \\ Cab^c - Cd^e - Cf_g h \\ Cab^c - Cd_e - Cfgh \\ Cab^c - Cd_e - Cf_g h \\ Cab_c - Cd^e - Cfgh \\ Cab_c - Cd^e - Cf_g h \\ Cab_c - Cd_e - Cfgh \\ Cab_c - Cd_e - Cf_g h \end{array} \right\}$	Quatre C asymétriques, huit (2 ³) modifications actives.

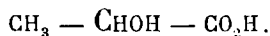
Et ainsi de suite...

Il nous reste à appuyer par quelques exemples la théorie que nous venons de développer.

Substances à un carbone asymétrique. — Nous prévoyons deux modifications actives et une inactive (par mélange).

L'acide chlor-brom-fluor acétique. $\text{C Cl Br F (CO}_2\text{H)}$ réalise pleinement les prévisions théoriques. Ce corps a été étudié par *F. Swarts* (1), et fournit par décomposition deux chlor-brom-fluor-méthanés C Cl Br FH optiquement actifs.

L'acide éthylidénolactique :



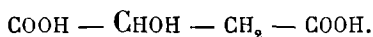
On connaît :

1° L'acide *inactif*, l'acide lactique ordinaire (de fermentation).

2° La modification *droite*. Elle existe dans le suc musculaire. On l'obtient artificiellement en cultivant le *Penicillium Glaucum* sur du lactate ordinaire d'ammonium. La modification gauche est détruite en plus grande quantité, de sorte que le milieu devient dextrogyre.

3° Enfin, il existerait dans certaines eaux de fontaine, en Hongrie, un bacille *lévolactique* dédoublant le sucre de canne avec formation d'acide lactique gauche (*Schardinger*). — On peut aussi l'obtenir par cristallisation fractionnée du lactate ordinaire de strychnine : le sel gauche se séparant en premier lieu.

Acide malique :



On connaît :

1° L'acide *lévogyre*, de baies de sorbier.

2° L'acide *racémique* (inactif par mélange), obtenu artificiellement :

a) Par réduction de l'acide tartrique racémique (au moyen de HI);

(1) *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3) 51, p. 28.

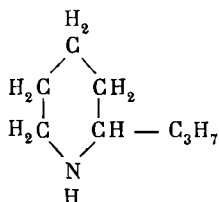
b) Par l'action de l'eau sur l'acide fumarique : on chauffe ce dernier à 100° avec une solution étendue de NaOH.

3° L'acide *droit*, obtenu

a) Par réduction de l'acide tartrique droit (au moyen de HI);

b) Par dédoublement de l'acide racémique. On prend une solution saturée de malate inactif de cinchonine et on amorce la cristallisation par un cristal de malate gauche de la même base. Bremer a obtenu ainsi une cristallisation de sel dextrogyre (¹).

La coniine



1° La *coniine naturelle* est dextrogyre.

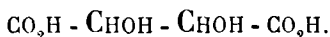
2° La *modification racémique* a été obtenue synthétiquement par *Ladenburg*. L' α -méthylpyridine chauffée avec de l'aldéhyde acétique donne l' α -allylpyridine. Par réduction au moyen du Na métallique, on obtient la coniine inactive.

3° Une solution saturée de *d*-tartrate acide de coniine inactive, amorcée par un cristal de *d*-tartrate acide de coniine droite, donne une cristallisation de ce dernier sel. Dans les eaux mères s'accumule le sel de *coniine gauche*.

Il y aurait encore bien d'autres exemples à citer. Je ne signalerai plus que l'acide valérianique actif, l'alcool amylique actif, l'asparagine, etc.

Substances à deux atomes de carbone asymétriques (type simplifié). — Nous prévoyons : une modification droite, une gauche, une inactive non dédoublable et une inactive racémique.

(¹) BREMER, *Berichte d. D. ch. G.* 13, 351.

Acide tartrique :

C'est surtout à *Pasteur* que l'on doit l'étude des isoméries optiques de cet acide. Nous connaissons :

1° *L'acide droit*. — C'est l'acide tartrique ordinaire, extrait de la crème de tartre. Il cristallise sans aq. en prismes clinorhombiques. Il est dextrogyre en solution aqueuse. Les tartrates cristallisent fréquemment avec facettes hémiedriques.

2° *L'acide racémique*, cristallisant avec une molécule d'eau. Il peut s'obtenir par mélange équimoléculaire d'acide droit et d'acide gauche dissous.

Pour *préparer* l'acide racémique, on chauffe l'acide droit avec un peu d'eau (un dixième de son poids), à 175°. Il se forme de l'acide racémique et de l'acide inactif séparables par cristallisation.

L'acide racémique cristallise avec 1 aq. en cristaux rhombiques efflorescents. Il est moins soluble que l'acide droit. Il forme des sels semblables à ceux de l'acide droit, mais sans facettes hémiedriques.

La modification racémique se laisse dédoubler de la manière suivante. Une solution du sel acide de sodium ayant été saturée par de l'ammoniaque, on laisse la cristallisation se produire par évaporation spontanée. Il se forme de grands cristaux de tartrate double de sodium et d'ammonium, qui sont de deux espèces. Les cristaux de même espèce sont reconnaissables aux facettes hémiedriques qu'ils présentent. On fait alors le triage mécanique des deux modifications énantiomorphes. L'une est dextrogyre et fournit de l'acide droit. L'autre est lévogyre et fournit de l'acide gauche.

Pour qu'il y ait ainsi dédoublement par cristallisation du sel double, il faut que les cristaux se forment à une température inférieure à 28°. Si, grâce à une concentration trop forte, la cristallisation se fait à une température plus élevée, il se forme du racémate double de Na et de NH₄ (inactif).

Le *Penicillium Glaucum* détruit de préférence l'acide droit

et fournit un second moyen de dédoublement de l'acide racémique.

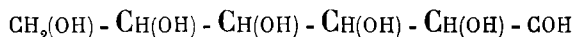
3° *L'acide tartrique gauche*. — Nous venons de voir comment on peut l'obtenir. Il est très semblable à l'acide droit, mais tourne à gauche. Ses sels sont semblables aux tartrates droits, mais sont lévogyres.

Les tartrates droits et gauches sont fréquemment isomorphes, mais d'hémiédrie opposée (images spéculaires les uns des autres).

4° *L'acide inactif*. — Pour l'obtenir, on chauffe l'acide droit avec un peu d'eau ($\frac{1}{10}$) à 165° pendant une couple de jours. Dans le mélange obtenu il y a de l'acide droit, de l'acide racémique et de l'acide inactif. On isole ce dernier en se basant sur la solubilité de son sel acide de potassium.

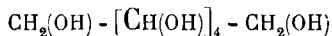
Substances à quatre C asymétriques.

Pour les *hexoses*



on prévoit seize modifications actives (2^4), indépendamment de huit modifications racémiques inactives.

Pour les *hexites* la similitude des deux groupes extrêmes diminue le nombre des isoméries possibles. La formule



donne cependant encore dix modifications optiques, dont deux inactives par compensation intramoléculaire. On prévoit en outre quatre modifications racémiques.

La structure de toutes ces substances a été élucidée par *E. Fischer* et ses collaborateurs.

Remarques. — 1° Grâce aux travaux de *Guye*, de *Frankland*, et de quelques autres chimistes, nous commençons à entrevoir certaines lois qui régissent le pouvoir rotatoire.

Il semble tout d'abord que, pour les dérivés d'une substance

active, la rotation doit se maintenir dans le même sens aussi longtemps qu'on ne modifie pas l'ordre de grandeur des groupements fixés sur le carbone asymétrique. Et en effet, l'acide tartrique droit donne des éthers neutres qui sont eux-mêmes dextrogyres. Le dérivé diacétylé de cet acide est au contraire lévogyre : mais ici l'ordre de grandeur des groupes se trouve modifié, le groupement OCOCH_3 (primitivement OH) étant devenu plus important que le carboxyle CO_2H .

Cette règle n'est cependant pas générale. L'éthérisation de l'alcool amylique gauche amène sans aucun doute le renforcement du groupe le plus pesant ($-\text{CH}_2\text{OH}$ devenant $-\text{CH}_2\text{OR}$), et pourtant elle renverse le signe de l'activité optique. Il résulte de là qu'à côté de la grandeur relative des groupements, nous devons apprendre à considérer leur influence *spécifique*.

Lorsqu'on examine une série de substances homologues dérivant d'un même noyau actif, les régularités apparaissent le mieux si l'on considère le *pouvoir rotatoire moléculaire*. Pour les éthers composés du menthol gauche, *Tchugaeff* a trouvé les chiffres suivants :

	POUVOIR ROTATOIRE à 20° C.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire : $[\text{M}]_D$.
Menthol	— 50,0	— 78
Formiate de menthyle	— 79,52	— 146,3
Acétate » »	— 79,42	— 157,3
Propionate » »	— 75,51	— 160,2
n- Butyrate » »	— 69,52	— 156,9
n- Valérianate » »	— 65,55	— 157,3
Caproate » »	— 62,07	— 157,7
Énanthate » »	— 58,85	— 157,7
Caprylate » »	— 55,25	— 155,8

Tandis que le pouvoir rotatoire spécifique laisse à peine reconnaître une progression plus ou moins régulière, la rotation moléculaire atteint rapidement un maximum et reste à partir de là sensiblement constante. — Les éthers du bornéol et de l'alcool amylique actif, ainsi que les éthers composés de certains acides, se prêtent à des constatations du même genre.

L'influence du groupement C_6H_5 est particulièrement intéressante à observer. Pour le benzoate de menthyle, et pour les trois toluates du même radical, nous trouvons que la rotation moléculaire vaut respectivement — 236,3, — 231,3, — 241,0 et — 252,5. Pour le phénylacétate elle n'est plus que de — 190,7, et pour le phénylpropionate elle descend à — 161,9.

Rapprochant ces chiffres de ceux qui se trouvent réunis dans le tableau précédent, nous pouvons conclure que, dans les éthers de menthyle, les radicaux acides n'exercent d'influence sur la rotation moléculaire que par leur partie la plus rapprochée du centre d'asymétrie. Car 1° l'action du radical acétyle est aussi puissante que celle de ses homologues supérieurs; et 2° l'influence extraordinaire du phényle ne se fait fortement sentir que dans les éthers benzoïque et toluïques (*Tchugaeff, Berichte de D. ch. G.*, 1898).

2° Déjà en 1869 *Rammelsberg* (*Berichte d. D. ch. G.* 2, 31) appela l'attention sur cette circonstance que les substances actives en solution sont le plus souvent inactives à l'état cristallin. Cet auteur distinguait :

a) Des corps actifs à l'état cristallin seulement : le quartz, le chlorate et le bromate de sodium, le sel de Schlippe, etc.

b) Des substances actives en solution, inactives à l'état cristallin : l'acide tartrique, les malates, l'asparagine, les sucres, le camphre, etc.

c) Un seul corps actif dans les deux conditions : le sulfate de strychnine.

De cet état de choses le chimiste allemand concluait que les particules cristallines ne sont pas des molécules simples mais des associations plurimoléculaires. Pour les substances de la série a une disposition hélicoïdale devrait être attribuée aux

molécules dans la particule cristalline, ou aux particules cristallines dans le cristal. Pour la catégorie *b* les molécules dissoutes et isolées auraient un pouvoir rotatoire qu'elles perdraient en constituant les agrégats de l'état solide.

Mais il résulte des travaux du minéralogiste *H. Traube* (*Jahrbuch für Mineralogie, Beilageband*, 1896) que le camphre de patchouli et le camphre des laurinéés manifestent à l'état cristallin le même pouvoir rotatoire qu'à l'état dissous ; et que très probablement la même constatation se ferait pour toutes les substances qui sont actives en solution, s'il était possible de les obtenir en cristaux volumineux et limpides et de les étudier polarimétriquement en lames solides suffisamment épaisses.

La classification de *Rammelsberg* perdrait dès lors sa raison d'être, ou du moins les catégories *b* et *c* se confondraient, et l'interprétation des faits serait considérablement simplifiée. Il suffirait en effet de distinguer entre le pouvoir rotatoire dû à l'asymétrie de la molécule, et permanent à tous les états d'agré-gation, et le pouvoir rotatoire cristallin, provoqué par le mode d'agencement des molécules dans la particule cristalline. Dans les corps cristallisés ces deux effets, indépendants l'un de l'autre, pourraient éventuellement se trouver superposés.

3° *H. Landolt* a démontré (*Berichte d. D. ch. G.*, 1896) que le chlorate de sodium finement pulvérisé en grains de 0,004 à 0,012 millimètre de diamètre, conserve son pouvoir rotatoire intact. Poussée à ce degré de finesse, la pulvérisation n'a donc pas encore altéré la structure cristalline.

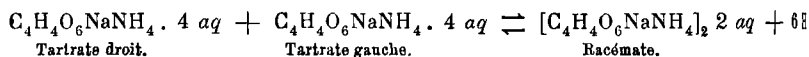
4° On peut dire d'une manière générale que l'on n'a pas encore découvert une substance active qui ne renfermât au moins un C asymétrique. Mais on connaît des substances renfermant du carbone asymétrique et dénuées d'activité optique. Cette circonstance n'est pas de nature à renverser la théorie de *Le Bel* et *van 't Hoff*, parce que les corps en question peuvent appartenir soit au type inactif (par compensation intramoléculaire), soit au type racémique.

Les corps artificiels, obtenus par synthèse ou résultant de la

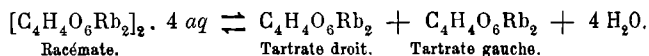
transformation de corps naturels sous l'influence d'une température élevée, appartiennent le plus souvent au *type racémique*. Les principaux *modes de dédoublement* des modifications de ce genre sont les suivants :

a) *La division dite spontanée.*

Exemples. — Le racémate de sodium et d'ammonium cristallise comme tel à une température supérieure à 28°, mais se dédouble en tartrate droit et tartrate gauche lorsque la température est inférieure à cette limite :



Le racémate de rubidium cristallise comme tel au-dessous de 40°,4, mais se dédouble au-dessus de cette température :



On remarquera que, suivant la substance étudiée, le dédoublement se fait au-dessous ou au-dessus de la *température de transition*. Dans les deux équations chimiques le système stable à basse température est représenté par le membre de gauche.

b) *La cristallisation de sels formés avec un acide ou une base possédant l'activité optique.*

Exemple. — Les deux modifications actives de l'acide tartrique sont exactement énantiomorphes l'une de l'autre, et tellement semblables qu'elles possèdent la même solubilité et ne sont point séparables par cristallisation fractionnée.

Mais si on sature de l'eau chaude par des quantités équimoléculaires d'acide racémique et de cinchonine (droite), les deux sels formés

dextro-bitartrate de cinchonine droite

et lévo-bitartrate de cinchonine droite

ne sont pas exactement énantiomorphes. Aussi n'ont-ils pas de tendance à former un racémate et sont-ils inégalement solubles.

Le sel de l'acide gauche cristallise en premier lieu.

(Si au lieu de cinchonine on employait de la quinine ou de la brucine, le sel de l'acide droit serait le plus insoluble des deux).

Autre exemple. — Le dédoublement de la coniine artificielle par cristallisation fractionnée des dextro-tartrates.

c). L'action de certains champignons. (Penicillium Glaucum, Aspergillus Niger, Levure de bière, etc.)

Exemple. — Le dédoublement de l'acide tartrique racémique ⁽¹⁾ par le Penicillium. Ce champignon se nourrit de préférence de la modification droite. En arrêtant la culture au moment voulu, on peut isoler la modification gauche.

La même moisissure vivant aux dépens de l'alcool amylique racémique, détruit d'abord la modification droite.

Dans ses études sur les hydrates de carbone, *E. Fischer* a eu plus d'une fois l'occasion d'appliquer ce mode de dédoublement ⁽²⁾.

APPENDICE.

Pour compléter la *stéréochimie du carbone*, il convient de dire un mot d'un genre d'isomérisie spécial à certaines substances dont la molécule renferme une ou plusieurs *doubles soudures*.

Dans notre interprétation stéréochimique du pouvoir rotatoire, il est implicitement admis que deux C, liés entre eux par une seule atomicité, peuvent en toute liberté exécuter des mouvements de rotation sur l'axe qui leur est commun ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Ou plutôt du racémate d'ammonium, additionné de petites quantités de phosphate de potassium et de sulfate de magnésium.

⁽²⁾ Voir H. LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen* (1898), ouvrage traduit en anglais par Dr J. Mc CRAE en 1899.

⁽³⁾ D'après *Wislicenus* les atomes ou groupements portés par deux C voisins exercent les uns sur les autres une action directrice, et les C tournent sur l'axe commun jusqu'à ce que le système ait pris sa *configuration favorisée*.

S'il n'en était pas ainsi, s'il y avait union rigide d'un carbone avec l'autre, nous devrions trouver des isoméries encore beaucoup plus nombreuses que celles qui ont été constatées en réalité.

Mais cette libre rotation n'est plus possible lorsque les deux C voisins se tiennent par deux atomicités. Aussi constatons-nous alors des isoméries dont l'interprétation ne peut être demandée qu'à un nouveau genre de considérations stéréochimiques.

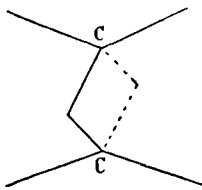


FIG. 26.

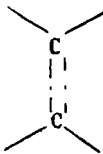
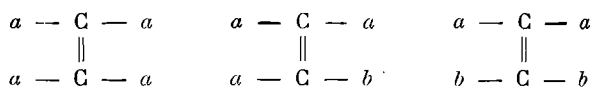


FIG. 27.

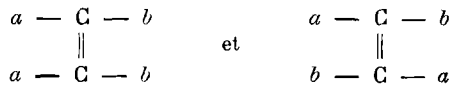
Dans le schéma ci-contre, les deux liaisons intercarboniques sont à voir en perspective dans un plan perpendiculaire à celui du papier.

Nous pouvons indiquer cette disposition plus simplement par la figure 27.

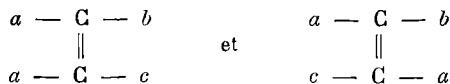
La possibilité d'isoméries dépend maintenant de la similitude ou de la variété des atomes ou groupements qui viennent saturer les quatre atomicités libres. Des types.



il n'y a qu'une seule forme possible. Mais il y a isomérie entre les dispositions



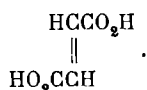
et entre



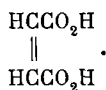
Les deux atomes ou groupements a peuvent, comme on voit, se trouver d'un même côté du couple carbonique, ou des deux côtés de ce couple. Dans le premier cas on a la modification

cis (ou maléinoïde). Dans le second cas, c'est la modification *trans* (ou fumaroïde). Les cas d'isomérisie de ce genre sont très nombreux. Voici quelques exemples :

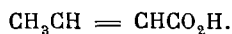
L'acide fumarique



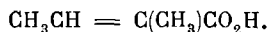
L'acide maléique



Les acides crotonique et isocrotonique

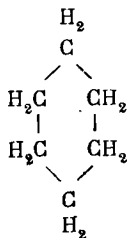


Les acides angélique et tiglinique

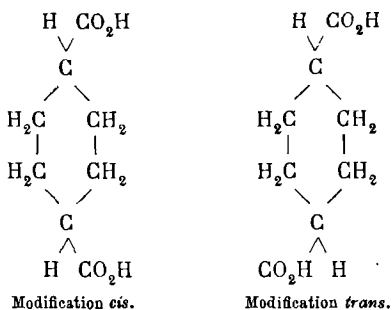


Les acides oléique et élaïdique, érucique et brassidique, cinnamiques, etc.

Aux pages précédentes, nous avons étudié séparément deux causes d'isomérisie stéréochimique : le carbone asymétrique et la double soudure entre carbones voisins. Ces deux causes produisent des effets combinés très intéressants dans les molécules annulaires polyméthyléniques. Prenons pour exemple l'anneau à six atomes de carbone. L'*hexaméthylène* ou hexahydrure de benzol a pour formule C_6H_{12} , et pour constitution

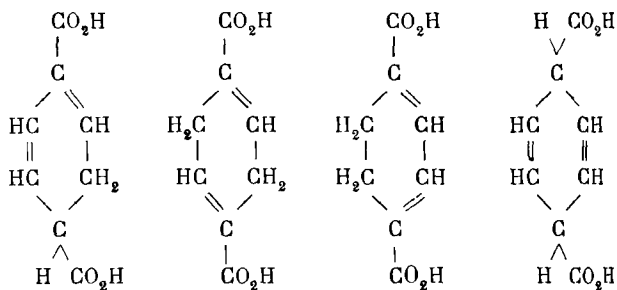


Le remplacement de deux atomes d'hydrogène donne lieu aux isoméries ordinaires (ortho, méta, para) et en outre à des modifications stéréochimiques. On connaît notamment deux acides *hexahydrotéréphtaliques* :



Pour les acides *méta* et *ortho* correspondants, la chose se complique encore de l'asymétrie des carbones qui portent les groupements CO_2H .

En ce qui concerne les dérivés du benzol tétra- ou dihydrogéné, la complication est plus grande encore. Prenons pour exemple le cas de l'*acide dihydrotéréphtalique*. La position des doubles soudures détermine quatre isomères :



La première de ces quatre formules renferme un carbone asymétrique et fait prévoir de l'isomérisie optique. La dernière est une modification *cis* à laquelle correspond une modification *trans* (par transposition d'un des groupes CO_2H).

En réalité, *Baeyer* a pu isoler cinq acides dihydrotéréphtaliques.

STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE.

Un atome d'azote pentavalent, saturé par cinq atomes ou groupements différents, semble doué de propriétés analogues à celles du carbone asymétrique. *Le Bel* a montré la chose en isolant une modification active du chlorure d'isobutyl- propyl-éthyl- méthyl ammonium, et *Pope* et *Peachy* ont confirmé la théorie en séparant les isomères optiques de l'iodure et du bromure de benzyl- phényl- allyl- méthylammonium ⁽¹⁾.

D'autre part l'azote, doublement lié à du carbone, produit un genre d'isomérisie dont on rencontre des exemples très nombreux : aldoximes, cétoximes, acides hydroxamiques, etc. Les deux isomères que l'on obtient ici sont optiquement inactifs, mais diffèrent plus ou moins par leurs propriétés physiques et aussi par certaines propriétés chimiques : l'un des deux notamment se laisse plus facilement déshydrater que l'autre, circonstance qui indique un rapprochement plus grand de l'hydroxyle et de l'hydrogène. Pour la benzaldoxime, par exemple, on admet les formules.



dont la première donne plus facilement le nitrile $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CN}$. Ces symboles rappellent de très près ceux de l'acide maléique et de l'acide fumarique ⁽²⁾.

Mais il est temps de quitter le terrain de la chimie pure et d'aborder des sujets qui soient mieux en harmonie avec le titre de ce livre.

⁽¹⁾ *LE BEL*, *Comptes rendus*, 129, 548; *MARCKWALD*, *Berichte d. D. ch. G.* 32, 560; *LE BEL*, *Berichte*, 33, 1003. — *POPE* et *PEACHY*, *Journal of the chem. Society*, 13, 192.

⁽²⁾ Cette théorie est de *Werner* et *Hantsch*. Faute de mieux, elle est assez généralement admise.

LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

Des substances qui par elles-mêmes n'exercent aucune activité optique peuvent être amenées à manifester un pouvoir rotatoire plus ou moins énergique lorsqu'on les soumet à l'influence d'un puissant électro-aimant. Ce phénomène extrêmement intéressant a été découvert par *Faraday* (en 1845). *W.-H. Perkin* a eu l'honneur d'en développer l'étude au point de vue chimique.

D'après le savant anglais, on dispose axialement entre pôles magnétiques perforés (ou garnis d'armatures perforées) un tube

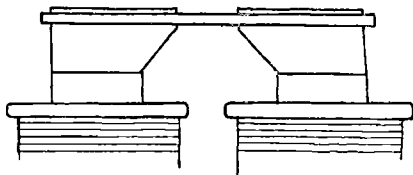


FIG. 28.

polarimétrique rempli du liquide ou de la solution à examiner. Après excitation de l'aimant, on constate au polarimètre une rotation droite ou gauche suivant le sens de l'aimantation, et plus ou moins

énergique suivant l'intensité du champ magnétique et la nature du liquide employé.

Pour obtenir des résultats comparables, on travaille constamment à la même lumière (monochromatique jaune) et à la même température (15° C.), et l'on étudie toutes les substances dans des tubes de même longueur (10 centimètres). La rotation magnétique d'une substance est alors représentée par la formule

$$\frac{\alpha M}{d},$$

dans laquelle les lettres ont leur signification habituelle.

L'eau sert de terme de comparaison, et *Perkin* appelle *pouvoir rotatoire magnétique moléculaire* d'une substance la valeur $\frac{\alpha M}{d}$ de cette substance, divisée par la valeur correspondante de l'eau $\frac{\alpha' M'}{d'}$, les angles α et α' résultant de deux détec-

minations successives faites au moyen du même courant électrique.

Le pouvoir rotatoire magnétique (*p. r. m.*) des substances organiques est une propriété additive. *Dans une même série homologue*, il a pour expression générale

$$a + nb.$$

La *caractéristique a* est spéciale à la série considérée, tandis que la constante *b*, qui correspond à une différence de CH_2 , vaut invariablement 1,023. Par *n* se trouve exprimé le nombre des atomes de carbone renfermés dans la molécule.

Pour que des substances appartiennent à une même série, il faut qu'elles dérivent l'une de l'autre par homologie véritable ou normale. Deux substances isomères, l'une à chaîne normale, l'autre à chaîne ramifiée, n'ont pas le même *p. r. m.*

Voici maintenant un aperçu des principales valeurs trouvées pour les caractéristiques *a*.

SUBSTANCES		<i>a.</i>		<i>a.</i>
Paraffines : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	normales	0,508	iso-	0,621
Alcools : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	normaux	0,699	secondaires	0,844
Éthers simples ou mixtes	»	0,642	ou iso-	0,932
Aldéhydes : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	normales	0,261	iso-	0,375
Cétones		0,375		
Acides : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	normaux	0,393	iso-	0,509
Éthers composés de l'acide acétique, à partir de l'acétate d'éthyle	»	0,370	iso-	0,485
Éthers composés du radical éthyle, à partir du propionate	»	0,337	iso-	0,449
Éthers éthyliques des acides de la série succinique.	»	0,196		
Chlorures : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$	»	1,988	secondaires	2,068
Bromures : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$	»	3,816	ou iso-	3,924
Iodures	»	8,011	»	8,099
Éthers éthyliques d'acides non saturés : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	»	1,451		

Des $\rho. r. m.$ plus ou moins anormaux, supérieurs aux valeurs calculées, s'observent pour les deux ou trois premiers termes des séries homologues, et en général pour les substances à poids moléculaire peu élevé.

De même que pour le pouvoir réfringent, les influences constitutives jouent un grand rôle. Une double soudure, par exemple, augmente considérablement la caractéristique a , ainsi que cela résulte du dernier chiffre de notre tableau. Mais cette augmentation est loin d'être constante : entre les bromures de vinyle et d'éthyle, la différence des $\rho. r. m.$ est de 0,369, tandis que pour les iodures des mêmes radicaux, elle atteint 1,708.

Somme toute, la rotation magnétique des dérivés du carbone n'a pas conduit à un système aussi nettement établi que celui du pouvoir réfringent ou du volume atomique. J'ajouterai que les observations ont été étendues à l'étude des corps de la chimie minérale, et que l'interprétation des pouvoirs rotatoires des acides, des bases et des sels en solution aqueuse, paraît devoir offrir des difficultés.

Je me permets donc de ne pas insister davantage sur ce sujet très intéressant, mais assez ingrat, et dont l'étude pratique exige un matériel opératoire qui n'est pas à la disposition du premier chimiste venu.

Ceux qui s'intéressent spécialement à la question feront bien de consulter les publications de *Perkin* et de lire également *Jahn* (*Wiedemann's Ann.*, 43, 280), *Wachsmuth* (*Ibid.*, 44, 377) et *Schönrock* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, 11, 753).

L'état solide.

De l'état liquide à l'état solide la transition est faite par certains corps amorphes, dont la fluidité augmente graduellement à mesure que la température s'élève. Tel le verre, qui, même à la température ordinaire, possède plus ou moins la pro-

priété de couler : chacun sait, en effet, qu'une baguette de verre, ne reposant que sur ses deux extrémités, finit par s'incurver sous l'influence de la pesanteur.

La *densité* et le *volume moléculaire* des corps solides n'ont pas conduit à des généralisations bien importantes. Rappelons-nous toutefois que la classification de *L. Meyer* est basée sur la *périodicité du volume atomique des substances élémentaires*.

De même que le volume atomique, la *chaleur spécifique des éléments* a déjà fait l'objet d'un chapitre antérieur (relatif à la *Loi de Dulong et Petit*).

Les *solides cristallins* se distinguent par l'orientation de leurs propriétés physiques suivant des directions déterminées. Ils manifestent en outre la tendance à revêtir une forme polyédrique, géométriquement définissable et caractérisée par des angles dièdres constants (*Romé de l'Isle, 1772*). Pour ceux d'entre eux qui sont *fusibles* sans décomposition, le changement d'état se fait à une température déterminée, que l'on peut observer de la manière suivante.

Dans un petit tube de verre fermé à un bout, et à parois très minces, on introduit une minime quantité de la substance étudiée. Puis, à l'aide d'un mince anneau de caoutchouc, on attache ce tube à un thermomètre, de telle manière que la substance se trouve bien en regard du réservoir de mercure. Tout le système est ensuite chauffé dans un bain d'eau, d'acide sulfurique ou de paraffine, jusqu'à ce qu'on voie la fusion de la substance se produire. En ce moment on note la température. Un agitateur peut rendre de bons services pour égaliser la température du bain de chauffe ⁽¹⁾. Dans des cas spéciaux, ce procédé se prête à des modifications ⁽²⁾.

La comparaison des *points de fusion des substances orga-*

(1) La température lue peut être corrigée d'après les formules déjà indiquées à propos de la détermination du point d'ébullition d'un liquide.

(2) Ces modifications sont nécessaires lorsqu'il s'agit de substances à point de fusion très élevé (métaux, sels minéraux, etc.). Voir à ce sujet les publications de V. MEYER (*Berichte*, années 1893 et 1894), MICHAËL (*Berichte*, 1895), LE CHATELIER, HOLBORN et WIEN, HEYCOCK et NEVILLE.

niques a fait découvrir certaines régularités semblables à celles que nous avons constatées pour les points d'ébullition. Mais les lois auxquelles nous faisons allusion manquent le plus souvent de généralité, et ne se laissent vérifier que pour des groupes restreints de substances. Aussi en abandonnons-nous l'étude aux traités de chimie descriptive.

Le point de fusion est un caractère qualitatif de la plus haute importance. Il donne même des indications quantitatives, en ce sens qu'il permet de contrôler le degré de pureté d'une substance. On a constaté en effet que par la présence d'une faible proportion de matières étrangères le point de fusion d'un corps se trouve souvent considérablement abaissé. En chimie organique, et spécialement pour les substances de la série aromatique, ce phénomène est très général. L'acide benzoïque, par exemple, fond normalement à 120° , mais se liquéfie à une température de plusieurs degrés inférieure après l'addition d'une trace d'acide chlorbenzoïque ou d'acide nitrobenzoïque. L'acide *para*-oxybenzoïque fond à 210° et son isomère *meta* à 200° ; un mélange à parties égales des deux fond à $143-152^{\circ}$ (*Liebermann*).

Remarques. — 1° Au point de fusion, la modification solide et la modification liquide d'une même substance peuvent coexister en équilibre. Qui dit point de fusion dit donc aussi point de solidification ou de congélation.

2° Par un refroidissement lent la plupart des corps se laissent amener à maintenir l'état liquide à une température plus ou moins inférieure à leur point de congélation. On dit alors qu'ils sont à l'état de *surfusion*.

3° Le point de congélation d'une substance n'est que très faiblement influencé par la pression extérieure. Pour l'eau (qui augmente de volume en se congelant) chaque atmosphère additionnelle abaisse le point de congélation d'environ $0^{\circ},008$. Presque toutes les autres substances se comportent d'une manière diamétralement opposée : elles diminuent de volume en passant à l'état solide, et leur point de solidification s'élève à mesure que la pression augmente.

Les solutions.

On appelle *dissolution* le phénomène par lequel deux (ou plusieurs) substances s'incorporent l'une dans l'autre de manière à constituer un tout physiquement homogène.

On connaît des *solutions gazeuses*, dont la propriété la plus intéressante est exprimée par la *loi de Dalton* : leur pression totale est la somme des pressions partielles des différents gaz mélangés, et ces dernières sont égales aux pressions que ces gaz exerceraient si chacun d'eux occupait à lui seul un volume égal à celui du mélange.

On connaît aussi des *solutions solides* : telles sont les mélanges cristallins de corps isomorphes, ainsi que les cristaux mixtes que peuvent former certaines substances de composition très voisine (la naphthaline avec le naphtol, l'acide benzoïque avec l'acide salicylique, etc.). Telle encore, si l'on veut, la combinaison que le palladium fait avec l'hydrogène.

Mais la partie la plus intéressante de notre étude concerne les *solutions liquides*.

Je ne rappellerai que par un mot la *dissolution des gaz dans les liquides*. On sait que dans les cas les plus simples le processus obéit à la *loi de Henry*, et que la solubilité d'un gaz est proportionnelle à la pression qu'il exerce au-dessus de la solution. En d'autres termes, pour chaque température il y a un rapport constant entre la concentration du gaz au-dessus et à l'intérieur du milieu liquide. Ce rapport a même reçu le nom de solubilité (*Ostwald*, Grundriss, p. 315). — L'hydrogène, l'oxygène et l'azote se comportent de la sorte vis-à-vis de l'eau et de certains autres dissolvants. Mais d'autres gaz manifestent pour l'eau une affinité plus forte, et dérogent plus ou moins à la loi que nous venons de signaler. Tels sont le chlore, l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré, etc., mais surtout l'ammoniaque et quelques bases similaires, ainsi que les hydrides du type de l'acide chlorhydrique.

Quant à la *solution d'un liquide dans un liquide* elle se fait bien souvent en toutes proportions. Exemples : l'eau et l'alcool, l'alcool et le benzol, etc. (1). — Mais il arrive tout aussi fréquemment que des liquides sont insolubles l'un dans l'autre (l'eau et le benzol), ou du moins ne manifestent qu'une solubilité limitée (l'eau et l'aniline, l'eau et le phénol). Ce dernier cas est particulièrement intéressant parce qu'il nous permet de dire un mot de ce que l'on a appelé *la température critique de dissolution*.

Lorsqu'à une température donnée on mêle de l'eau et du phénol, on observe généralement la formation de deux couches, qui toutes les deux constituent des solutions. L'eau, en effet, prend une certaine quantité de phénol, le phénol restant dissout une certaine proportion d'eau, et la composition quantitative des couches dépend de la température. Or, dans le cas actuel on observe que la solubilité réciproque est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Si donc nous chauffons graduellement le système, la solution aqueuse s'enrichit en phénol et la solution phénolique s'enrichit en eau : leur composition devient de plus en plus semblable et finit même par s'égaliser. A ce moment, c'est-à-dire *au point critique de dissolution*, il n'y a plus de raison pour qu'une séparation persiste, et le résultat de l'opération est un liquide parfaitement homogène. — On connaît des liquides (notamment la triméthylamine et l'eau) dont la solubilité réciproque augmente à mesure que la température s'abaisse. Leur point critique de dissolution doit évidemment être cherché par un refroidissement du mélange. — Il existe enfin des systèmes dont le point critique ne se laisse point déceler parce qu'il y a vraiment trop peu d'affinité entre les liquides superposés (Ex. : l'eau et le benzol). Quelquefois même un point critique de dissolution est

(1) Le phénomène s'accompagne fréquemment de circonstances qui démontrent que les propriétés des solutions ne sont pas purement additives. Témoin la contraction que l'on observe quand on mélange de l'eau et de l'alcool.

exclu d'avance parce qu'un changement de température modifie en sens opposé la concentration des deux couches. Tel est le cas pour l'eau et l'éther : une élévation de température augmente la solubilité de l'eau dans l'éther mais diminue celle de l'éther dans l'eau.

Quant aux *solides*, leur solubilité *dans les liquides* est limitée, et variable d'après la température. — Pour la déterminer on pulvérise finement un poids connu de la substance à étudier et on l'agite avec une quantité pesée de dissolvant, tout en élevant lentement la température du mélange. Au moment où la dissolution s'achève on note la température. — Ou bien, et plus exactement, on introduit dans le dissolvant un excès de substance solide, et on analyse la solution après avoir laissé la saturation se produire à une température connue. — De quelque façon que l'on procède, on peut, par une série d'opérations convenablement variées, réunir les éléments d'un *tableau* ou d'une *courbe de solubilité*.

Exemples :

Tableau de solubilité du sulfate de sodium, dans l'eau (1).

TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ
0°	5.02	33°	50.76	60°	45.3
10°	9.00	34°	55.00	70°	44.4
15°	13.20	35°	50.20	80°	43.7
20°	19.40	40°	48.8	90°	43.1
25°	28.00	45°	47.7	100°	42.5
30°	40.00	50°	46.7	103°,5	42.2

(1) En opérant sur du sel de Glauber.

Les températures sont en degrés centigrades, et les solubilités en grammes de sel (supposé anhydre) solubles dans cent grammes d'eau.

Toutes ces indications se laissent réunir en un diagramme de température et de solubilité, ainsi que le montre la courbe ABC de la figure 29.

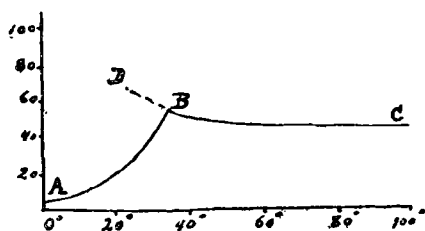


FIG. 29.

La figure 30 donne encore les courbes de solubilité de quelques autres sels (chlorure de sodium, chlorates de sodium et de potassium, nitrates de sodium, de potassium et d'argent):

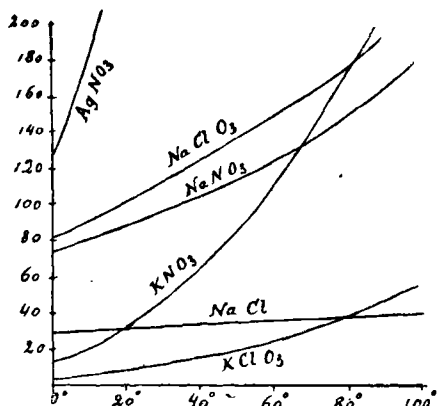


FIG. 30.

Pourvu que l'on ait affaire à une substance dont la solubilité diminue à mesure que la température s'abaisse, on peut par le refroidissement d'une solution saturée provoquer la *cristallisa-*

tion de cette substance. Moyennant certaines précautions, dont la principale est l'absence de tout cristal identique à ceux qui peuvent se former, on peut cependant abaisser considérablement la température sans qu'aucun dépôt se produise, et obtenir par conséquent une *solution sursaturée*.

Le sel de Glauber nous offre un excellent exemple de cet état de choses. Un mélange de cette substance avec environ la moitié de son poids d'eau se laisse transformer à chaud en une solution limpide, qui ne cristallise pas à la température ordinaire, quoiqu'elle soit alors notablement sursaturée. L'introduction du moindre *germe* cristallin de Na_2SO_4 10 aq (et l'air en renferme !) suffit alors pour amorcer la cristallisation.

Ce même sel de Glauber nous fournit l'occasion de présenter une autre remarque d'une portée très étendue. Il nous fait voir, en effet, que toute courbe de solubilité doit se rapporter à une substance nettement définie. D'après la figure 29, la solubilité du sulfate de sodium (supposé anhydre) augmente de 0° à 34° , puis se met à diminuer. Cette discontinuité d'allure provient de ce que la courbe AB se rapporte réellement au sel de Glauber (avec 10 aq) tandis que la courbe BC ne concerne que le sulfate anhydre Na_2SO_4 . — En effet, lorsqu'on chauffe du sel de Glauber à 34° on le voit se transformer en une solution de sulfate anhydre et un dépôt du même sel. Or cette même transformation se produit en présence d'un excès d'eau (c'est-à-dire lorsqu'on chauffe *une solution* de sel Na_2SO_4 10 aq). La courbe BC n'intéresse donc en réalité que le sel anhydre (¹).

Après cette remémoration des faits les plus importants concernant la formation et la manière d'être des solutions, nous pouvons passer à l'étude plus approfondie de ces intéressants systèmes.

(¹) Le parcours de cette courbe peut être tracé même pour des températures inférieures à 34° , pourvu que les déterminations de solubilité du sulfate anhydre aient lieu en l'absence de tout germe cristallin de sel avec aqua.

LA DENSITÉ DES SOLUTIONS.

La densité d'une solution se détermine comme celle d'un liquide chimiquement homogène, à l'aide du picnomètre ou de la balance de Mohr.

La densité des solutions salines obéit, avec assez de précision, à *la loi des modules de Valson* (1874). Elle se compose additivement de deux parties, dont l'une est déterminée exclusivement par la nature de la base qui entre dans la composition du sel dissous, et l'autre par la nature de l'acide.

Pour terme de comparaison nous prenons une *solution normale* (1) de *chlorure d'ammonium* dont la densité 1,0153 peut être égale à $M + A : M$ pour l'ammonium, et A pour le chlore.

Si maintenant nous considérons la *solution normale d'un autre sel*, sa densité peut être exprimée par $M' + A'$, et doit être telle que

$$M' + A' = 1,0153 + (M' - M) + (A' - A).$$

Or, les différences $M' - M$ et $A' - A$ sont connues pour toute une série de métaux et de résidus acides, et ont reçu le nom de *modules*. Voici, d'après Valson, les valeurs qu'il convient de leur attribuer.

Si dans la solution étudiée NH_4 se trouve remplacé par K, la différence $M' - M$ vaut 0,0296. Et, d'une manière analogue nous avons les modules :

NH_4	0,0000	$\frac{1}{2}$ Mg	0,0221
K	0,0296	$\frac{1}{2}$ Zn	0,0410
Na	0,0235	$\frac{1}{2}$ Cu	0,0413
$\frac{1}{2}$ Ba	0,0739	Ag	0,1069
$\frac{1}{2}$ Ca	0,0282	$\frac{1}{2}$ Pb	0,1090

(1) Un équivalent-gramme par litre.

Si, d'autre part, le chlore se trouve remplacé par du brome, la différence $A' - A$ vaut 0,037 ; et d'une manière analogue nous avons les modules :

Cl	0,0000	NO ₃	0,0160
Br	0,0370	$\frac{1}{2}$ SO ₄	0,0200
I	0,0733		

(Tous les chiffres se rapportent à la température de 18°).

Pour calculer la densité d'une solution *normale* de sulfate de cuivre, nous aurons donc à faire la somme :

$$1,0153 + 0,0413 + 0,0200 = 1,0766,$$

chiffre très voisin du résultat expérimental.

Des relations absolument semblables existent entre des *solutions n fois normales*. Pour le chlorure d'ammonium, nous possédons les données suivantes :

Valeur de n .	Densité correspondante.
1	1,0153
2	1,0299
3	1,0438
4	1,0577

Pour trouver la densité d'une solution *n fois normale d'un autre sel*, nous aurons à faire la somme : densité du chlorure d'ammonium *n* fois normal + *n* fois le module du métal + *n* fois le module du résidu acide. Une solution trois fois normale de bromure de calcium fait donc prévoir la densité

$$1,0438 + 3 \times 0,0282 + 3 \times 0,0370 = 1,2394.$$

La détermination expérimentale dit 1,2395.

LE VOLUME MOLÉCULAIRE DES CORPS DISSOUS.

Si nous considérons une quantité de solution renfermant une molécule-gramme de substance dissoute, il paraît évident que le volume occupé par cette dernière est égal au volume de la solution diminué de celui de l'eau dissolvante. C'est ce que l'on exprime par l'équation

$$(1) \quad v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} \text{ centimètres cubes,}$$

en désignant par M le poids moléculaire du corps dissous, par aq le poids en grammes de l'eau dissolvante, par d la densité de la solution et par δ la densité de l'eau (d et δ à 15° , par rapport à l'eau à son maximum de densité).

L'emploi de cette formule a suffi pour démontrer que le volume moléculaire en solution est avant tout une propriété additive. En effet, la substitution d'un métal à un autre dans une série de sels laisse le volume moléculaire invariable (Na à Li, à H) ou provoque une variation constante (K à Na, par exemple).

Mais cette formule conduit souvent à des volumes moléculaires excessivement réduits ou même négatifs.

J. Traube est parvenu à la corriger en partant des considérations suivantes. Lorsqu'on détermine pour une même substance (*non associante*) le volume moléculaire à l'état homogène

$$V_m = \frac{M}{d}$$

et le volume moléculaire en solution aqueuse

$$v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta},$$

on constate généralement que

$$2) \quad v_m = V_m - 13^{\text{cc}}, 5.$$

En réalité, ce n'est probablement pas le volume du corps dissous qui diminue de $13^{\circ},5$, mais c'est l'établissement d'attractions nouvelles (entre molécules hétérogènes) qui diminue d'autant le volume global et surtout celui de l'eau dissolvante. Quoi qu'il en soit, la contraction produite porte sur la valeur v_m résultant de notre équation (1).

Nous avons vu que le volume moléculaire de la substance homogène est égal à la somme des volumes atomiques augmentée d'un covolume de $25^{\circ},9$. En solution aqueuse, le covolume paraît diminué de $13,5$ unités, de sorte que nous avons les équations :

$$3) \quad v_m = \frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + 25^{\circ},9,$$

$$4) \quad v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} = \Sigma \text{ vol. atom.} + (25^{\circ},9 - 13^{\circ},5).$$

A une température voisine de 15° , et pour des solutions aqueuses étendues (1 à 3 %), on peut calculer la somme des volumes atomiques d'après les constantes de *Traube*, déjà signalées antérieurement. Chaque formation annulaire (à six carbones) provoque un resserrement de $8^{\circ},1$. L'établissement de doubles ou de triples soudures entre deux atomes de carbone paraît être sans influence (?).

Cette théorie a été appliquée à un grand nombre de substances organiques liquides ou même solides : acides, alcools, éthers, cétones, amides, amines, phénols, etc. Rarement la différence entre le v_m théorique et le v_m expérimental atteint deux ou trois unités.

Cela provient de ce que les irrégularités dues à la formation de particules polymères ne se présentent pas ici. En solution aqueuse, les molécules sont simples, comme à l'état gazeux, et des substances même très associantes, telles que l'alcool méthylique, l'acide acétique; la glycérine, donnent en solution étendue des volumes moléculaires normaux, conformes à l'équation (4). En revanche, la configuration des corps exerce

souvent une influence dont il faudra apprendre à tenir compte : des isomères cis-trans ou des isomères ortho-meta-para de la chimie aromatique n'ont pas toujours exactement le même volume moléculaire (v_m).

Remarques. — 1° L'équation (4) ne se trouvera vérifiée que si le poids moléculaire admis est conforme à la réalité. La détermination de la densité d'une solution permet donc de contrôler le poids moléculaire de la substance dissoute.

2° Nous avons vu que, d'une manière générale,

$$v_m = V_m - 13,5.$$

La relation est moins simple lorsque la substance liquide homogène est constituée par des particules polymérisées. Dans ce cas,

$$V_m = \Sigma \text{ volumes atomiques} + \frac{25,9}{n}$$

$$v_m = \Sigma \text{ volumes atomiques} + (25,9 - 13,5),$$

et, par conséquent,

$$v_m = V_m + 12,4 - \frac{25,9}{n}.$$

3° *Pour la plupart* des substances organiques solides ou liquides, étudiées en solution concentrée dans certains dissolvants, tels que le benzol, le chloroforme, l'acide acétique, etc. (1), on constate généralement que le volume moléculaire dissous

$$v_m = \frac{M + \text{dissolvant}}{d} - \frac{\text{dissolvant}}{\delta}$$

est égal à la somme des volumes atomiques augmentée d'un covolume (25,9). La substance dissoute se trouve donc à l'état de molécules simples et, la dissolution n'étant guère

(1) L'alcool méthylique et l'alcool éthylique ne conviennent pas.

accompagnée d'une contraction, le covolume garde toute sa valeur.

4° Pour les substances solides, prises à l'état homogène, on constate, au contraire, que

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

Ces corps sont donc généralement constitués par des particules polymérisées.

5° Nous verrons ultérieurement que les molécules salines (acides, bases et sels), en se dissolvant *dans l'eau*, subissent généralement une dissociation. Une molécule de chlorure de sodium, par exemple, ne reste pas à l'état unitaire, mais donne naissance à deux particules. Si la solution est suffisamment étendue, le dédoublement est complet, et, comme le nombre des particules dissoutes se trouve ainsi doublé, la contraction éprouvée par la solution est doublée également.

$$v_m = \Sigma \text{ volumes atomiques} + (25,9 - 2 \times 13,5).$$

En lisant les chapitres relatifs à la constitution des solutions salines, on verra aisément de quelle manière il faudra tenir compte du *degré de dissociation*.

Les méthodes osmotiques.

Nous avons déjà à notre disposition plusieurs moyens de reconnaître le poids moléculaire d'une substance : 1° la densité de vapeur, si la substance est volatilisable, et 2° le procédé *Traube* (1).

(1) Pour l'application de ce procédé la substance doit être suffisamment connue pour que l'on puisse tenir compte des doubles soudures, des formations annulaires et du mode de fixation de l'oxygène, de l'azote, etc.

Nous allons rencontrer maintenant quelques procédés très importants, qui s'appliquent spécialement à l'étude des substances dissoutes, et sont reliés par une parenté tellement étroite qu'ils se laissent grouper sous le titre général de *méthodes osmotiques*.

LA PRESSION OSMOTIQUE.

La mesure de la pression osmotique qu'une solution est capable de développer se fait à l'aide d'un appareil à *paroi semi-perméable* ⁽¹⁾.

Pour monter cet appareil on lave soigneusement un petit vase poreux, et on l'imprègne d'une solution de sulfate de cuivre, à 3 % par exemple. Après l'avoir lavé un instant à l'eau distillée, on l'essuie légèrement avec du papier buvard, puis on le remplit d'une solution de ferrocyanure de potassium en même temps qu'on le replonge dans la solution cuivrique. Là où les solutions se rencontrent il se développe une couche de ferrocyanure de cuivre.

D'après *Pfeffer*, à qui nous empruntons ces détails, il faut que le précipité se dépose à la surface de la paroi poreuse, et un peu dans cette paroi. De plus, il doit constituer une couche mince, adhérente et parfaitement continue. Toutes ces conditions ne sont point faciles à remplir.

Il n'est pas nécessaire d'ailleurs d'avoir recours au ferrocyanure cuivrique. D'autres précipités, tels que l'hydrate ferrique, l'acide silicique, le phosphate de chaux, le tannate de gélatine, etc., ont été employés avec succès.

Le vase ainsi préparé est devenu moins perméable à l'eau. Celle-ci ne passe plus que lentement, et sous l'influence d'une pression plus ou moins élevée. Mais si, au lieu d'eau distillée, on met à l'intérieur du vase une solution d'une substance orga-

⁽¹⁾ La confection des membranes semipermeables fut étudiée par *Moritz Traube* en 1865.

nique ou minérale, il faut une pression bien plus considérable encore pour faire filtrer quelque chose, et ce qui passe n'est pas la solution, mais de l'eau pure.

Pour compléter l'appareil et en faire une *cellule osmotique* il ne faut plus que le relier par des joints étanches à un manomètre destiné à mesurer la pression (*Pfeffer, osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877*).

Adie a modifié quelque peu le procédé. Il fait également usage d'un vase de pile, d'une hauteur de 3 pouces et d'un diamètre intérieur de 1 pouce. La partie supérieure de l'appareil est en verre et fixée au vase poreux par de la cire d'Espagne.

Adie produit le précipité dans l'épaisseur même de la paroi poreuse. Il plonge le vase (sec et propre) dans une solution de CuSO_4 pendant qu'il verse la solution de ferrocyanure dans l'intérieur du petit récipient. L'ensemble, c'est-à-dire l'appareil A et les solutions qui le baignent, est ensuite soumis au vide pendant deux ou trois jours. L'air sort des pores du vase, et la paroi semi-perméable se raffermit. Elle devient même assez épaisse et capable de résister à des pressions de 4 à $4\frac{1}{2}$ atmosphères. 25 à 30 % des préparations réussissent.

Par des lavages longs et répétés, on nettoie complètement la cellule, puis on y soude le tube manométrique B.

Voici maintenant les *expériences osmotiques* que l'on peut faire au moyen des appareils décrits.

A l'intérieur de notre cellule complètement montée et mise en rapport avec un manomètre à mercure, mettons une solution de sucre à 1 %, puis étirons à la lampe l'extrémité *a* du tube de verre terminal (1). Mettons ensuite l'appareil dans de l'eau

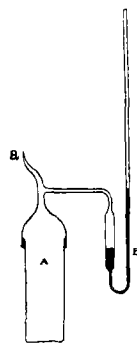


FIG. 31.

(1) Il est bien entendu que la solution doit remplir complètement tout l'intérieur de l'appareil (y compris l'effilure *a*) et s'engager dans le manomètre jusqu'au contact du mercure.

distillée. L'eau pénétrera dans l'appareil en y provoquant un accroissement de pression, mesurable au manomètre. Au bout de quelques jours ou de quelques semaines la pression maxima sera atteinte et celle-ci restera constante pendant un temps quelquefois très long. Cette pression obéit aux lois suivantes :

1° Elle est proportionnelle à la concentration de la solution employée. Cette règle est la loi de *Mariotte*, que nous avons étudiée pour l'état gazeux. — A la température de 15°

Une solution de sucre à 1 ‰	donne une pression de	53,5 cm. de mercure
" " 2 "	" "	101,6 "
" " 4 "	" "	208,2 "

2° La pression augmente avec la température conformément à la formule

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

dans laquelle

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0,00367.$$

C'est la loi de *Gay Lussac* applicable aux gaz.

Confirmation : une solution de sucre, donnant à 14° une pression de 51 centimètres de mercure, a donné à 32° une pression de 54,4 centimètres.

L'analogie parfaite de la pression osmotique et de la pression gazeuse peut être montrée d'une façon plus probante encore. Une moléculegramme de gaz donne pour la constante R de l'équation $p v = RT$ une valeur voisine de 84700, ainsi que nous l'avons déjà démontré.

Pour introduire dans une semblable équation la *pression osmotique*, nous pouvons considérer une solution de sucre à 1 ‰, prise à la température de 0° C. (c'est-à-dire de 273° absolus).

Le volume occupé par une moléculegramme de sucre est alors de 342×100 ou 34200 centimètres cubes. Et comme l'expérience osmotique annonce une pression de 49,3 centi-

mètres de mercure, ou de $49,3 \times 13,59 = 671$ grammes par centimètre carré de surface, nous pouvons écrire

$$pv = 671 \times 34200$$

et $RT = 671 \times 34200,$

et par conséquent

$$R = \frac{671 \times 34200}{273} = 84200.$$

La constante R a donc approximativement la même valeur, qu'il s'agisse de pression osmotique ou de pression gazeuse. *van t' Hoff* s'est basé sur cette concordance pour énoncer la loi suivante : *La pression osmotique d'une solution a la même valeur que la pression qu'exercerait la substance dissoute si, à la température de l'expérience, elle était gazeuse et occupait un volume égal à celui de la solution.*

La valeur de R a été trouvée régulière pour un certain nombre de corps. Il faut avouer cependant que les essais osmotiques sont difficiles, et qu'ils n'ont été pratiqués que par quelques chimistes (*Pfeffer, Ladenburg, Adie*, etc.), sur un nombre assez restreint de substances. Mais cette critique n'a pas une bien grande portée, car la pression osmotique est liée par un rapport mathématique avec d'autres facteurs aisés à déterminer, et connus pour un très grand nombre de corps. La détermination directe de cette pression n'est donc pas tellement nécessaire.

D'ailleurs, les lois de la pression osmotique ont été confirmées par les expériences indirectes de *Tamman, De Vries* et *Pringsheim*.

Voici maintenant une remarque de la plus haute importance. De la même manière que le sucre se comportent la plupart des substances organiques, et en général les corps à fonction chimique peu caractérisée. Un groupe extrêmement nombreux de substances se conduit d'une manière anormale : il comprend les acides forts, les bases fortes et les sels, en un mot les électrolytes. La pression osmotique développée par ces

corps est beaucoup plus forte qu'elle ne devrait l'être d'après la loi de *van 't Hoff*, et peut même atteindre en solution aqueuse très diluée une valeur n fois trop grande, n étant sensiblement proportionnel au nombre des *ions* (1) renfermés dans la molécule. Pour le chlorure de potassium, par exemple, la pression devient presque double de celle qui correspondrait à des molécules KCl unitaires. — Nous aurons plus tard l'occasion de revenir sur ces anomalies et de les interpréter. Pour le moment il suffit de les avoir annoncées.

LA TENSION DE VAPEUR ET LE POINT D'ÉBULLITION DES SOLUTIONS.

La tension de vapeur d'une solution est inférieure à celle du dissolvant pur. Pour une même solution la diminution de tension de vapeur représente, quelle que soit la température, une fraction constante de la tension de vapeur f du dissolvant :

$$f - f' = \frac{1}{x} f.$$

La diminution $f - f'$ est proportionnelle à la concentration de la solution.

Lorsque dans des quantités égales d'un même dissolvant on dissout de différentes substances des quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires, on obtient des solutions qui ont la même tension de vapeur.

Ces propositions, qui résultent des travaux expérimentaux de *Babo* (1848), *Wüllner* (1856) et *Raoult* (1887) pourraient directement nous conduire à des déductions théoriques et pratiques de grande importance. Mais la mesure d'une tension de vapeur est une opération assez délicate. Aussi préfère-t-on généralement simplifier le mode opératoire, et partir de trois autres propositions corrélatives des précédentes :

(1) Voir l'*électrochimie*.

Le point d'ébullition d'une solution est plus élevé que celui du dissolvant pur ;

La surélévation est proportionnelle à la concentration de la solution ;

Cette surélévation est égale pour des solutions équimoléculaires faites au moyen d'un même dissolvant.

La partie expérimentale de notre étude se trouve ainsi complètement transformée. Il ne s'agit plus de déterminer des tensions de vapeur, mais des points d'ébullition, ce que nous pouvons faire par des opérations relativement simples et faciles.

Méthode Beckmann (1).

L'appareil comprend un petit ballon muni de trois tubulures et percé inférieurement d'un fil de platine. Ce ballon repose sur un plateau d'amiante et se trouve protégé contre le rayonnement par une enveloppe en la même matière. Des trois tubulures l'une sert à l'introduction du dissolvant et de la substance, une autre reçoit un thermomètre Beckmann, la troisième est mise en rapport, par une allonge de forme spéciale, avec un réfrigérant *Soxhlet*.

Pour faire une expérience on met sur le fond du ballon une couche assez épaisse de billes de verre ; puis à l'aide d'une pipette on introduit une quantité pesée de dissolvant, et

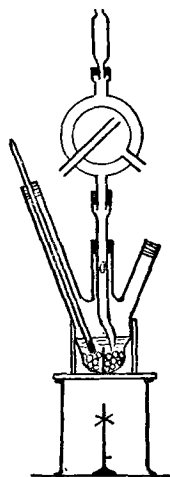


FIG. 32.

(1) Je ne décris ici que le premier appareil *Beckmann*. Le deuxième appareil proposé par ce chimiste est relativement compliqué, et long à décrire. Un troisième modèle, proposé en 1896, ressemble tellement au premier qu'une description en est inutile. Qu'il me suffise de dire que le ballon prend une forme plus cylindrique et repose directement sur une toile métallique, dont la surface restée libre est recouverte d'un carton d'amiante. Sur ce carton, et autour du petit ballon, on dispose un tube cylindrique en verre, destiné à modérer le rayonnement thermique. Enfin, des trois tubulures qui surmontent l'appareil, c'est la centrale qui reçoit le thermomètre. Une des tubulures latérales sert de réfrigérant, et reçoit à cet effet un appareil tubulaire à circulation d'eau intérieure.

on allume le bec de Bunsen. La chaleur se communique au liquide par l'intermédiaire de la plaque d'amiante et du fil de platine. Lorsque l'ébullition a commencé, on règle la lampe de telle façon que le réfrigérant renvoie une goutte de liquide toutes les cinq ou dix secondes. On arrive ainsi (en une couple d'heures) à établir une ébullition bien régulière, pendant laquelle la température marquée par le thermomètre n'oscille plus qu'entre d'étroites limites (quelques millièmes de degré). On connaît ainsi le point d'ébullition du dissolvant pur.

On introduit ensuite par la tubulure *ad hoc* une quantité pesée de la substance à étudier ⁽¹⁾, et au bout de quelques minutes, lorsque le thermomètre s'est fixé à une nouvelle position d'équilibre, on note encore une fois la température.

On continue de la sorte à ajouter successivement de nouvelles petites quantités de substance, et à constater le point d'ébullition de solutions de plus en plus concentrées.

Comme la durée totale des expériences est assez longue, on doit se défier des variations de la pression barométrique et n'opérer que par un temps calme.

Méthode Lansberger.

Les appareils sont installés comme pour une distillation dans le courant de vapeur. Il est à remarquer toutefois que la vapeur qui traverse le liquide A ne sort par le tube latéral *b* qu'après avoir traversé la petite ouverture *a* et l'espace annulaire compris entre les tubes A et B ⁽²⁾. Le point d'ébullition du dissolvant se détermine de la manière suivante. Dans le tube A on met une quantité de liquide telle qu'à la fin de l'expérience la boule du thermomètre soit bien immergée (7 cc. d'éther ou

⁽¹⁾ Les substances solides sont employées en morceaux compacts ou en pastilles comprimées. On peut aussi les laisser en poudre, à condition de les enserrer en une toile de platine à mailles très fines. Pour la pesée et l'introduction des liquides on fait usage d'une pipette recourbée de forme spéciale.

⁽²⁾ Le tube A mesure 3 centimètres de diamètre et 16 centimètres de hauteur.

de sulfure de carbone, 4 cc. de chloroforme ou d'acétone, 5 cc. d'alcool, 7 cc. d'eau, 0 cc. de benzol). Le ballon C reçoit du même liquide une quantité assez considérable (250 cc.). Après avoir bien rejoint toutes les parties de l'appareil, et y avoir adapté éventuellement un réfrigérant de Liebig, on fait bouillir le contenu du ballon C, de telle manière que les vapeurs émises aillent d'abord se condenser en A, mais finissent par y traverser le liquide en le portant à sa température d'ébullition. Au bout de quelques minutes (2 à 6) l'équilibre est atteint, et le thermomètre ne bouge plus.

Connaissant dès lors le point d'ébullition du dissolvant, on passe à l'étude d'une série de solutions. On commence par sécher le tube A et on le pèse au décigramme ⁽¹⁾; ensuite on y introduit une quantité pesée de substance et une quantité convenable de dissolvant. On rejoint les appareils, et on détermine comme ci-dessus le point d'ébullition de cette première solution. Dès que le thermomètre est devenu stationnaire, on isole à nouveau le tube A (en fermant momentanément les ouvertures *a* et *a'* à l'aide de petits bouchons); puis, après un bon nettoyage extérieur, on fait une nouvelle pesée au décigramme. De l'augmentation de poids on soustrait le poids de la substance dissoute, et on obtient le poids du dissolvant ⁽²⁾.

Cette méthode a sur la précédente l'avantage d'une plus grande rapidité. Elle exige l'emploi d'un thermomètre sen-

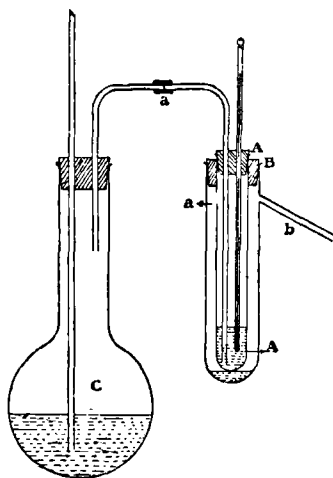


FIG. 33.

⁽¹⁾ On pèse le tube A garni de ses dépendances immédiates : bouchon de liège, tube coudé et thermomètre.

⁽²⁾ Walker et Lumsden ont modifié la méthode de manière à observer, non pas le poids, mais le volume du dissolvant.

sible, dont le degré soit divisé en vingtièmes. D'après M. Landsberger, l'opérateur doit disposer d'une série d'instruments, dont chacun ait une échelle longue de vingt centimètres et ne marque qu'une dizaine de degrés.

Remarque. — Pour l'application de ces méthodes il faut que la substance dissoute ne prenne aucune part à l'ébullition. Son point d'ébullition doit être supérieur d'au moins 130 degrés à celui du dissolvant.

Déductions théoriques. — Les deux procédés que nous venons de décrire conduisent au même résultat. Ils nous disent que telle solution, dont la composition correspond à p grammes de substance dans 100 grammes de dissolvant, bout à t degrés plus haut que le dissolvant. En nous appuyant sur les principes qui ont servi d'introduction à ce chapitre, nous pouvons faire le raisonnement suivant : Si dans nos 100 grammes de dissolvant nous avons mis p fois moins (c'est-à-dire un gramme) de substance, la surélévation eût été de $\frac{t}{p}$ degrés; et si nous avons dissous un poids-moléculaire-gramme, la surélévation serait de $\frac{t}{p} M$ degrés. Nous calculons ainsi la surélévation moléculaire E , laquelle est indépendante de la nature de la substance dissoute et ne varie que suivant le dissolvant employé.

Pour un dissolvant donné nous connaissons E par deux moyens :

1° Nous pouvons dissoudre une substance de poids moléculaire bien connu, déterminer des valeurs corrélatives de p et t , et appliquer l'équation

$$\frac{t}{p} M = E.$$

2° Nous pouvons confirmer la valeur ainsi obtenue en faisant usage de la relation établie par *van 't Hoff* :

$$E = \frac{0.02 T^2}{t}.$$

Dans cette formule, l représente la chaleur latente de vaporisation d'un gramme du dissolvant, T son point d'ébullition (en température absolue).

Voici pour quelques liquides les résultats obtenus :

	Point d'ébullition.	Constante E.
<i>Ether éthylique</i>	35° C.	21,6
Acétone.	56°	17,1
Alcool éthylique	78°	11,7
<i>Eau</i>	100°	5,2
Acide acétique.	118°	25,3
Phénol	183°	30,4
Anhydride sulfureux	— 10°	15,0
Sulfure de carbone.	46°	23,5
Chloroforme	61°	36
Tétrachlorure de carbone.	76°	48,0
<i>Benzol</i>	80°,3	26,7

Application pratique. — Une fois en possession de ce tableau, nous pouvons suivre le chemin inverse, et nous servir des procédés ébullioscopiques pour chercher le poids moléculaire d'une substance dissoute.

En principe, la connaissance de p et de t pour une seule solution permet de calculer M d'après l'équation $M = E \frac{p}{t}$.

Mais, en réalité, il est généralement nécessaire d'examiner une série de solutions de concentrations différentes (p , p' , p'' . . . p^n grammes de substance pour 100 grammes d'un même dissolvant) et de mesurer les surélévations corrélatives (allant par exemple de 0,2 à 3 ou 4 degrés). On obtient alors pour M une série de valeurs, que l'on réunit en un tableau graphique semblable à celui-ci :

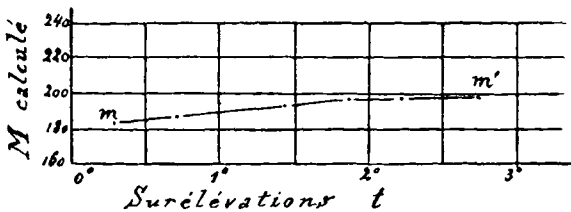


FIG. 34.

(La figure se rapporte à des solutions de phénanthrène dans du benzol.)

La courbe mm' se rapproche le plus souvent d'une ligne droite parallèle à l'abscisse. Mais dans certains cas (notamment pour une solution benzolique de phénanthrène), les solutions concentrées conduisent à des poids moléculaires trop élevés, correspondant à des associations de molécules. Dans les solutions les plus étendues l'anomalie se trouve atténuée, et la forme de la courbe laisse reconnaître quel serait le poids moléculaire (vrai) en solution infiniment diluée.

L'irrégularité signalée s'observe le plus souvent lorsqu'on fait usage de l'un des quatre derniers dissolvants de notre liste, notamment du benzol. Les premiers dissolvants ont au contraire une action dissociante, et ne laissent que rarement subsister des molécules polymérisées.

Remarque. — Les substances électrolysables, qui font exception à la loi de *van 't Hoff* sur la pression osmotique, se comportent ici également d'une manière tout à fait spéciale. En solution aqueuse, nous leur trouvons un poids moléculaire qui n'est qu'une fraction de la valeur minima prévue. Pour le chlorure de sodium, par exemple, le poids moléculaire prévu est $\text{NaCl} = 58,5$, tandis que la méthode ébullioscopique, appliquée à une solution étendue de ce sel, amène un chiffre voisin de 29,2. L'interprétation de cette difficulté est renvoyée au chapitre traitant de la constitution des solutions salines.

LE POINT DE CONGÉLATION (CRYOSCOPIE) :

(*Blagden*, 1788; *Rüdorff*, 1861; *de Coppet*, 1871; *Raoult*, 1882.)

Lorsqu'une solution *étendue* commence à se congeler, la matière solidifiée est presque toujours du dissolvant pur⁽¹⁾; et le phénomène continue à se passer de la sorte aussi longtemps que la partie encore liquide du dissolvant suffit à tenir en dissolution toute la substance ajoutée.

(¹) J'emploie le mot *congélation* comme synonyme général de *solidification*.

Le processus obéit à des lois semblables à celles qui servent de base aux méthodes ébullioscopiques :

Le point de congélation d'une solution est inférieur à celui du dissolvant pur ;

L'abaissement est proportionnel à la concentration de la solution ;

L'abaissement est le même pour des solutions équimoléculaires faites dans le même dissolvant.

Pour déterminer la température de congélation d'un liquide on applique de préférence la méthode élaborée par Beckmann.

L'appareil se compose de deux larges tubes à réaction, engagés l'un dans l'autre de manière à laisser entre les deux parois de verre une couche d'air, mauvaise conductrice de la chaleur. Il faut en outre un thermomètre très sensible, gradué en centièmes de degré, et un agitateur en platine (fig. 35).

L'appareil se trouvant plongé dans un réfrigérant, dont la température doit être inférieure de 2 à 5 degrés au point de congélation prévu, on introduit dans le tube intérieur une certaine quantité du liquide à étudier, et on met l'agitateur en mouvement. Le liquide se refroidit, mais reste encore en surfusion à quelques dixièmes de degré au-dessous de son point de solidification. En ce moment on provoque une congélation partielle, soit en accélérant les mouvements de l'agitateur, soit en amorçant la cristallisation. Aussitôt la solidification commence, et le dégagement de chaleur latente suffit pour faire monter le thermomètre jusqu'au point de congélation exact. (Un excédent de chaleur disponible serait insensible au thermomètre, car il ne pourrait servir qu'à remettre en fusion une partie du liquide congelé).

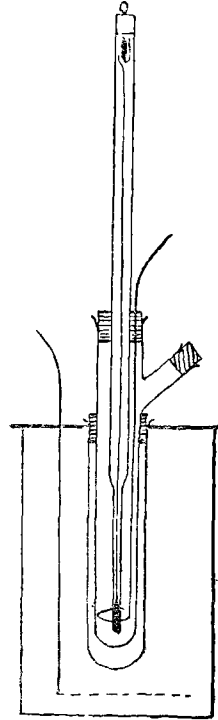


FIG. 35.

On fait cette opération une première fois avec le dissolvant choisi. Après quoi l'on passe à l'étude d'une série de solutions de concentration variée, de manière à constater des dépressions allant, par exemple, de 0,2 ou 0,5 à 4 degrés, et au delà.

Remarques. — L'introduction de la substance à dissoudre se fait comme il a été dit en une note au chapitre précédent. Certains dissolvants hygroscopiques, tels que l'acide acétique et le phénol, doivent être tenus à l'abri de l'humidité atmosphérique ⁽¹⁾.

Les déductions théoriques sont absolument parallèles à celles que nous avons faites au chapitre précédent. Étant t degrés l'abaissement produit par la présence de p grammes de substance dans 100 grammes de dissolvant, l'abaissement moléculaire sera

$$\frac{t}{p} M = C.$$

Or cette valeur est indépendante de la nature de la substance dissoute, et ne varie que suivant le dissolvant employé.

Pour un dissolvant donné nous connaissons C par deux moyens :

1° Nous pouvons employer comme matière dissoute une substance de poids moléculaire connu, et faire usage de l'équation ci-dessus.

2° Nous pouvons appliquer la formule de *van 't Hoff* ⁽²⁾ :

$$C = \frac{0,02 T^2}{\lambda}$$

dans laquelle T représente la température (absolue) de congé-

⁽¹⁾ Lorsqu'on opère avec un pareil dissolvant, on doit entretenir un courant d'air sec dans la partie supérieure du tube-laboratoire. Ce courant peut entrer par le bouchon de la tubulure latérale, et sortir à travers l'autre liège, le long de l'agitateur.

⁽²⁾ Dans les calculs du savant néerlandais p désigne le poids de la substance dissoute dans $(100 - p)$ gr. de dissolvant. Pour l'étude de solutions étendues, cette différence d'avec le système de *Raoult* n'a pas grande importance.

lation, et λ la chaleur latente de fusion d'un gramme du dissolvant.

Voici en un tableau les constantes C trouvées pour quelques liquides.

	C expérimental	C théorique	T	λ
Eau	18,5	18,8	273°	79.4 petites calories.
Acide acétique	38,6	39,7	289°,7	42,2 cal.
Phénol	74	74	313°	25 »
Acide formique	27,7		281,05	
Bromure d'éthylène	118		282°	
Benzol	50	52,4	278°	29,5 »
Naphtaline	69	69	352°	36 »
Nitrobenzol	70,7	69,2	276°	22 »

Application. — Une fois ce tableau bien établi, on peut faire servir la méthode cryoscopique à la détermination du poids moléculaire d'une substance dissoute. En principe, il suffirait d'examiner une seule solution de cette substance, et de calculer $M = C \frac{p}{t}$.

Mais en pratique il est, non seulement recommandable, mais absolument nécessaire d'étudier une série de solutions à des concentrations différentes et de calculer M pour chaque opération. Réunissant alors les résultats en un tableau graphique, on porte les dépressions sur l'abscisse et les valeurs M sur l'ordonnée, et on trace la courbe des poids moléculaires. On constate alors, dans beaucoup de cas, que les solutions les plus étendues donnent seules des résultats satisfaisants. Les solutions concentrées renferment la substance dissoute à l'état de molécules plus ou moins associées, et conduisent à des poids

moléculaires trop grands, incompatibles avec les prévisions du chercheur.

L'anomalie apparaît surtout très prononcée lorsqu'on étudie des substances hydroxylées (alcools, acides organiques, phénols, oximes ou même amides) dans certains dissolvants réputés associants, tels que le benzol, la naphthaline et le nitrobenzol.

Remarques importantes :

1° *Concernant les électrolytes.* — L'exception, que nous avons déjà rencontrée deux fois, se reproduit encore ici : l'étude cryoscopique des électrolytes, en solution aqueuse, annonce des poids moléculaires beaucoup trop petits.

Remarquons toutefois qu'il y a des degrés dans le caractère électrolyte, et que certains acides et certaines bases, dont les solutions ne conduisent que très peu le courant électrique, produisent une dépression quasi normale du point de congélation : tels sont l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

2° *Concernant les « solutions solides » et les « cryohydrates ».* — Nous avons dit que lorsqu'une solution se congèle la matière solidifiée est du dissolvant pur.

Or, lorsque le dissolvant et la matière dissoute sont isomorphes ou de nature chimique très semblable, il peut arriver que la matière solidifiée soit un mélange des deux corps en présence, et constitue ce que l'on a appelé une « *solution solide* ».

Tel est le cas pour des solutions de thiophène, de pyrrol, de pipéridine ou de quinoléine dans du benzol ; ou encore pour des solutions d'indol, de quinoléine ou de β -naphтол dans de la naphthaline.

D'autre part, lorsqu'on prolonge indéfiniment le refroidissement d'une solution, il se sépare une glace de plus en plus abondante et par là même la solution se concentre et manifeste un point de congélation de plus en plus abaissé. Mais il vient un moment où la solution rémanente se trouve concentrée

jusqu'à saturation et où la formation de glace s'accompagne nécessairement d'un dépôt correspondant de substance dissoute. L'enlèvement de chaleur ne produit plus dès lors un triage de matériaux, mais une solidification en bloc, laquelle se laisse achever à *température constante*. Le mélange solide ainsi obtenu a reçu le nom de « *cryohydrate* ».

LE THERMOMÈTRE BECKMANN.

Pour l'exécution des essais ébullioscopiques et cryoscopiques on se sert le plus souvent d'un thermomètre spécial, construit par *Beckmann*. L'instrument se compose d'une tige graduée très capillaire, disposée entre deux réservoirs à mercure. Le réservoir inférieur est relativement grand et fonctionne comme dans un thermomètre ordinaire. Le réservoir supérieur est construit comme le montre la figure, et renferme du mercure auxiliaire.

La graduation ne comporte que 5 ou 6 degrés, divisés en centièmes, mais l'opérateur peut faire en sorte qu'à une température déterminée la colonne mercurielle vienne se terminer quelque part dans la graduation.

Supposons que l'on veuille faire de la cryoscopie en solution acétique, c'est-à-dire à une température voisine de 16°. Dans un bain quelconque, on chauffe l'instrument jusqu'à ce que la colonne mercurielle aille se souder au mercure du réservoir supérieur. Puis, dans un second bain dont la température est indiquée par un thermomètre ordinaire, on ramène l'instrument à une température de 18 à 19°. En ce moment, quelques légers chocs du réservoir supérieur contre la main de l'opérateur suffisent pour provoquer la séparation de la colonne (en *a* dans la figure 36). Un refroidissement ultérieur, jusqu'à vers 16°, ramène le niveau indicateur du mercure en plein dans la graduation.



FIG. 36.

Le même instrument se laisse ainsi adapter aux températures, 0°, 16°, 100°, etc. Pour des mesures très exactes il convient de considérer les divisions de l'échelle comme arbitraires, et de mesurer la valeur momentanée du degré par comparaison avec un thermomètre normal. On peut aussi faire usage de la table de corrections de *Grützmacher*, et obtenir des indications suffisamment exactes en multipliant les surélévations (ébullioscopiques) ou les dépressions (cryoscopiques) constatées par l'un des facteurs suivants :

vers	— 35°	à	— 30°	par	0,977
"	0°	à	5°	"	0,995
"	45°	à	50°	"	1,015
"	95°	à	100°	"	1,032
"	145°	à	150°	"	1,045
"	195°	à	200°	"	1,053
"	245°	à	250°	"	1,055

LA THÉORIE CINÉTIQUE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

De la théorie cinétique de l'état gazeux nous retenons ces conclusions :

1° A température égale, les molécules de tous les gaz sont animées d'une même force vive de translation rectiligne, et
2° cette force vive est proportionnelle à la température absolue (1).

Si, à température constante, nous réduisons le volume d'une masse gazeuse, la pression augmente parce que le nombre des molécules par unité de volume subit un accroissement. Mais l'autre facteur de la pression gazeuse, c'est-à-dire la force vive des molécules, n'éprouve aucune modification.

(1) Car, à volume constant, la pression d'une molécule gramme de gaz, c'est-à-dire d'un nombre constant de particules gazeuses, est conforme à l'équation :

$$P = \frac{R}{V} T = T \times \text{une constante.}$$

Par une augmentation suffisante de la pression extérieure (et une diminution corrélative du volume occupé) nous pouvons éventuellement liquéfier un gaz. Mais il n'y a pas lieu d'admettre que le changement d'état, opéré à température constante, entraîne une diminution de la force vive des molécules. Le rapprochement progressif de ces dernières fait seulement qu'à un moment donné les attractions moléculaires ⁽¹⁾ peuvent lutter avantageusement avec la tendance à l'expansion, provenant de la force vive des particules matérielles. Ces attractions suffisent alors à resserrer davantage les molécules et à les grouper en une masse cohérente douée des caractères de l'état liquide (densité, tension superficielle, etc.).

La concurrence entre les deux forces antagonistes ne commence à devenir possible que dans les « conditions critiques » de la substance étudiée ; et plus la température est inférieure au point critique, plus facilement les forces de cohésion l'emportent et plus grande est la contraction qui accompagne le changement d'état.

Tout cela pour montrer que la force vive des molécules ne dépend que de la température, et peut être *la même à l'état gazeux et à l'état liquide*.

Nous arrivons maintenant à l'interprétation de la pression osmotique. Et tout d'abord nous considérons le système représenté par la figure 37 : deux compartiments cylindriques, dont l'un renferme de l'hydrogène pur et l'autre un mélange d'hydrogène et d'azote, sont séparés par un piston perméable à l'hydrogène seulement (un piston de palladium remplirait sensiblement la condition posée). — Point n'est besoin de longues réflexions pour comprendre : 1° que l'hydrogène est constamment à la même concentration dans les deux compartiments, et 2° que la seule pression qui tend à déplacer le piston provient de l'azote, et

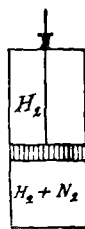


FIG. 37.

(1) Attractions qui, d'après les physiciens, n'agissent efficacement qu'à très petite distance.

se montre égale à la tension que ce gaz manifesterait s'il occupait à lui seul un volume égal à celui du mélange $H_2 + N_2$.

Prenons maintenant un *système liquide*, formé de deux couches superposées : une solution étendue et du dissolvant pur (fig. 38).

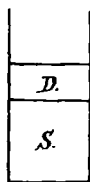


FIG. 38.

La physique nous apprend qu'il se produit un phénomène de *diffusion*, et que la substance dissoute se répand dans le dissolvant supplémentaire mis à sa portée. — La chose n'a d'ailleurs rien qui doive nous étonner. En effet, *les molécules dissoutes* se trouvent sous une double influence : 1° l'attraction des molécules dissolvantes ⁽¹⁾, et 2° leur propre force vive de translation. Or, au point de vue des attractions, la place occupée *par une molécule dissoute* est assez indifférente : où que cette molécule voyage dans l'intérieur du système liquide, ses affinités sont satisfaites d'une manière sensiblement constante.

Les molécules dissoutes peuvent donc se répandre comme si elles obéissaient uniquement à leur énergie de mouvement. Et, par conséquent, la substance dissoute tend à augmenter de volume, absolument comme le ferait une quantité équimoléculaire d'une substance gazeuse, mise dans les mêmes conditions de volume et de température.

La *diffusion* se fait donc sous l'influence de ce que l'on peut appeler la « pression gazeuse » de la matière dissoute. Si néanmoins le phénomène progresse avec une grande lenteur, cela tient à l'extrême division de la matière à transporter et au peu de longueur des parties rectilignes des chemins moléculaires.

Lorsqu'il s'agit d'une simple expérience de diffusion, la force expansive de la matière dissoute ne se manifeste pas par une pression extérieure. Mais si entre les deux couches de

⁽¹⁾ Nous considérons une *solution étendue*, dans laquelle chaque molécule dissoute se trouve entourée de molécules dissolvantes, tandis que les relations de proximité *entre molécules dissoutes* sont relativement très rares.

notre système liquide nous interposons un piston muni d'une paroi semiperméable (fig. 39), nous réalisons un état de choses absolument semblable à notre système gazeux de la figure 37. Le piston, en effet, se meut librement dans le dissolvant, et la seule pression qu'il éprouve émane de la matière dissoute. Cette pression, mesurée par les expériences de *Pfeffer*, a reçu le nom de *pression osmotique*, et se montre égale à la force d'expansion que la substance dissoute manifesterait si, à la température de l'expérience, elle était gazeuse et occupait un volume égal à celui de la solution (*loi de van 't Hoff*).

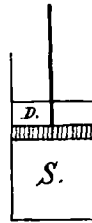


FIG. 39.

La théorie cinétique rend donc parfaitement compte du résultat expérimental. Elle présente en outre l'avantage de nous montrer que la substance dissoute, tout en développant « pression gazeuse », se trouve soumise aux attractions moléculaires qui sont le propre de l'état liquide. Cette substance n'est pas gazéifiée, et ne manifeste d'ailleurs sa force expansive que dans les limites du système liquide dont elle fait partie.

APPENDICE.

La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides.

Supposons qu'il s'agisse de deux liquides A et B qui, pris isolément à une température t , manifesteraient des tensions a et b . Pour émettre une prévision quelconque concernant la tension d'un mélange de ces substances, il faut distinguer plusieurs cas.

1° *Les liquides A et B sont insolubles l'un dans l'autre.* — Ils forment alors deux couches, et la tension de vapeur totale est égale à la somme $a + b$ des tensions individuelles (¹). Cet

(¹) Absolument comme si on réunissait sous une même cloche les liquides A et B contenus, à l'état de pureté, dans deux capsules distinctes.

état de choses est représenté par le diagramme ci-contre, dans lequel les points extrêmes de l'abscisse correspondent aux

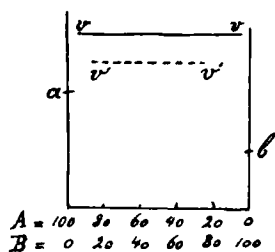


Fig. 40.

substances pures A et B, tandis que les points intermédiaires se rapportent à des mélanges de $100 - x$ parties de A avec x parties de B. Les tensions de vapeur sont portées en coordonnées, et prennent invariablement la valeur $a + b$ dès qu'il s'agit effectivement d'un mélange.

2° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en proportion limitée.*

Si alors l'une des deux substances n'est pas suffisamment prédominante pour dissoudre la totalité de l'autre, il y a encore une fois formation de *deux couches liquides*, constituant des solutions saturées de B dans A et de A dans B ⁽¹⁾. Ces couches se font équilibre, non seulement à leur contact immédiat, mais encore par l'intermédiaire de la vapeur émise, cette dernière ayant la même tension et la même composition quelle que soit la couche dont elle émane. Il résulte de là que la tension totale du système est égale à celle de chacune des couches coexistantes; et cette tension est nécessairement inférieure à $a + b$ parce que la dissolution réciproque des substances A et B provoque une diminution des tensions de vapeur individuelles ⁽²⁾.

Toutes les fois que les quantités relatives des deux liquides permettent la formation de deux couches, la tension de vapeur du mélange doit donc prendre à la température t une valeur constante, inférieure à $a + b$. C'est ce qui est représenté par la ligne ponctuée $v'v'$ de la figure 40.

3° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en toute proportion.* — La tension de vapeur du mélange est encore une fois inférieure à $a + b$.

⁽¹⁾ La composition quantitative des couches dépend donc de la température et de la nature des substances mélangées.

⁽²⁾ Voir page 128.

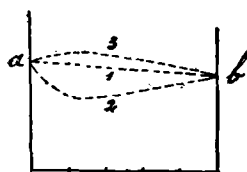
Mais là ne se bornent pas nos prévisions.

Supposons, en effet, qu'à une grande quantité du liquide A nous ajoutons une petite quantité de B. Le premier interviendra dans la pression totale par une valeur α , plus petite que α , vu

que sa tension se trouve diminuée par la présence du liquide B dissous.

Quant à ce dernier, il exercera une tension β , dont la valeur dépend avant tout de la solubilité de la vapeur de B dans le liquide A ⁽¹⁾, et peut être supérieure ou inférieure à la différence $a - \alpha$. D'où il suit

que la somme des tensions $\alpha + \beta$ peut être supérieure ou inférieure à la tension du liquide A pris à l'état de pureté, et que par conséquent le trait initial d'une courbe émanant du point a peut prendre une direction plus ou moins ascendante ou descendante. La figure 41 tient compte de trois directions différentes.



A = 100 80 60 40 20 0
 B = 0 20 40 60 80 100

FIG. 41.

Les mêmes considérations s'appliquent au mélange d'une petite proportion du liquide A à une grande quantité de B, de sorte que le trait final d'une courbe aboutissant au point b peut être lui aussi plus ou moins dirigé vers le haut ou vers le bas.

Étant admis que la tension des mélanges de composition intermédiaire doit varier d'une manière continue, on comprend que les traits (initial et final), dont il vient d'être question, doivent être reliés entre eux par des courbes plus ou moins semblables à celles de la figure 41.

La confirmation de cette théorie résulte d'un travail expérimental de *Konowalow*. D'après cet auteur les courbes 1, 2 et 3 du diagramme représentent (qualitativement !) les tensions de vapeur des mélanges suivants :

	Substance A.	Substance B.	Température d'expérimentation.
Courbe 1	Alcool méthylique	Eau	65° C.
" 2	Acide formique	Eau	42°
" 3	Alcool propylique	Eau	88°

(1) Loi de Henry.

La distillation d'un mélange de deux liquides.

Les considérations que nous venons de présenter sont de nature à nous faire comprendre les circonstances qui accompagnent la distillation d'un mélange de deux liquides. Pour étudier cette question nous ferons les mêmes distinctions que tout à l'heure.

1° *Les deux liquides A et B sont insolubles l'un dans l'autre.* — Si nous avons affaire uniquement à la plus volatile des deux substances nous ne pourrions la faire bouillir qu'en la portant à une température t à laquelle la tension de vapeur a devient égale à une atmosphère. Mais lorsque la substance A se trouve additionnée de la substance B, c'est la somme des tensions $a + b$ qui fait équilibre à la pression barométrique, et par conséquent l'ébullition du mélange se produit à une température inférieure à t . — Si alors nous prolongeons l'opération, de manière à réaliser *une distillation*, la température se maintient constante aussi longtemps que le résidu bouillant constitue un mélange ⁽¹⁾; et dans la vapeur émise, ainsi que dans le distillat, les substances A et B se trouvent représentées par des nombres de molécules qui sont proportionnels aux tensions individuelles a et b .

2° *La solubilité mutuelle des deux liquides est limitée.* — Ceci est extrêmement semblable au précédent. Le point d'ébullition du mélange est généralement inférieur à celui de la substance la plus volatile; et aussi longtemps que le résidu bouillant forme *deux couches*, la température et la composition de la vapeur demeurent invariables.

Dans l'industrie, tout autant que dans les laboratoires, il arrive fréquemment que l'on *distille* une substance *dans un courant de vapeur d'eau*. La température d'ébullition est alors généralement inférieure à 100° , et si la substance traitée mani-

⁽¹⁾ En effet, la tension de vapeur maintient une valeur constante, ainsi que le montre la figure 40.

ferme une tension quelque peu appréciable et possède un assez grand poids moléculaire, elle peut figurer dans le distillat par une proportion très notable. Supposons, par exemple, que nous opérions sur du nitrobenzol, corps très peu soluble dans l'eau. La distillation se fait vers 99° , et comme à cette température la tension de vapeur de l'eau vaut 733 millimètres de mercure, celle du nitrobenzol est de 760-733 ou 27 millimètres. La vapeur émise renferme donc, pour 733 molécules H_2O , 27 molécules $C_6H_5NO_2$; c'est-à-dire pour 733×18 parties d'eau 27×123 parties de nitrobenzol. Ce dernier forme donc environ la cinquième partie du distillat.

3° *Les deux liquides se dissolvent mutuellement en toute proportion.* — Dans ce cas le point d'ébullition et la composition du distillat varient pendant toute la durée de la distillation. Remarquons, en effet, qu'à chaque instant la vapeur émise enlève de préférence le corps le plus volatil (A), laissant l'autre s'accumuler dans le résidu bouillant. Ce résidu change donc de composition et de propriétés : à mesure que la distillation progresse il s'enrichit en substance peu volatile (B) et donne des vapeurs dans lesquelles cette substance intervient par une proportion de plus en plus considérable ou même prédominante. En même temps, puisque la volatilité du mélange bouillant décroît, le maintien de l'ébullition demande une température de plus en plus élevée.

Ce genre de distillation permet d'opérer la séparation des corps A et B, séparation qui n'est certainement pas parfaite du premier coup, mais que l'on peut rendre très satisfaisante en recueillant le distillat en plusieurs parties (correspondant à des intervalles déterminés de température), et en répétant sur ces parties l'opération de la *distillation fractionnée*.

Pour un *mélange d'eau et d'alcool méthylique* la température de distillation peut varier de 66° à 100° , et se montre progressivement ascendante. Le distillat, initialement riche en alcool, devient de plus en plus aqueux ; et, par un fractionnement suffisamment répété, on peut obtenir deux portions extrêmes constituées par des substances pures.

Mais pareille séparation n'est pas toujours possible. Supposons, en effet, qu'il s'agisse d'un *mélange d'eau et d'acide formique*. La matière la moins volatile, c'est-à-dire le produit de queue de la distillation, est un *mélange* de 25 parties d'eau et 75 parties d'acide (1) ; et le produit de tête est de l'eau ou de l'acide suivant que la teneur en eau de la solution primitive est supérieure ou inférieure à 25 %.

D'un *mélange d'eau et d'alcool propylique* on retire comme produit de tête un mélange d'environ 30 parties d'eau et 70 parties d'alcool (2) et comme résidu final de l'eau ou de l'alcool, suivant que le mélange traité renferme plus ou moins que 30 % d'eau.

D'après ces explications, il est aisé de comprendre qu'un mélange de 25 p. d'eau + 75 p. d'acide formique, ou de 30 p. d'eau + 70 p. d'alcool propylique, distille tel quel à température constante. Voici encore une couple d'autres mélanges qui se distinguent par un point de distillation fixe :

32 p. d'eau + 68 p. d'acide nitrique,	point d'ébullition 126,
79,8 p. d'eau + 20,2 p. d'acide chlorhydrique,	» 110.

La composition quantitative de tous ces mélanges est plus ou moins sujette à varier suivant la pression sous laquelle on fait la distillation, preuve qu'ils ne constituent pas de véritables hydrates avec un nombre déterminé de molécules d'eau.

(1) Voir la courbe 2 de la figure 41.

(2) Courbe 3 de la figure 41.

TROISIÈME PARTIE

I. — La thermochimie.

LA CALORIE.

La calorie des physiciens est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à 1 gramme d'eau pour élever sa température de 0 à 1°.

En pratique, il est plus simple de rapporter la calorie à la température ordinaire des laboratoires, soit 15 ou 18° C. Comme la chaleur spécifique de l'eau n'est pas absolument constante, la nouvelle unité diffère quelque peu de l'ancienne. Elle est un peu plus petite, ainsi que le démontre le tableau suivant (*Bartoli et Stracciati*) :

Chaleur spécifique de l'eau à

0°	1,00664
15°	1,00000
18°	0,99959
20°	0,99947
25°	1,00005
30°	1,00241

Dans la suite de cet ouvrage, l'unité, qui vient d'être définie, sera désignée par l'abréviation *cal.* : c'est la *petite calorie*.

Dans bien des cas, nous ferons usage d'une unité mille fois plus grande, la *grande Calorie*, rapportée au kilogramme d'eau et désignée par *Cal.* : cette dernière se trouve mieux en rapport avec le degré d'exactitude des opérations calorimétriques. Dans son traité de chimie théorique, le professeur *Ostwald* désigne par *k* la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer de 0 à 100°, 1 gramme d'eau. Cette unité vaut approximativement 100 petites calories.

L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (1).

D'après les travaux d'un grand nombre de savants (*Joule, D^r Mayer, Favre, Hirn, et autres*), une grande Calorie vaudrait environ 425 kilogrammètres de travail mécanique. Les déterminations les plus récentes (de *Joule, Miculescu, Griffiths et Rowland*) donnent comme résultat moyen 427 kilogrammètres.

Une petite calorie vaudrait donc 427 gramme-mètres, ou 42 700 gramme-centimètres, ou encore $42\,700 \times 980,96$ ergs.

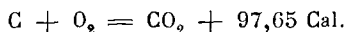
Dans un travail récent, *Rowland* a calculé les rapports :

A 15°, une petite calorie	=	41 890 000 ergs.
A 18°, "	=	41 830 000 "

Nous pouvons prendre ce dernier chiffre comme l'équivalent moyen d'une petite calorie.

NOTATION THERMOCHIMIQUE.

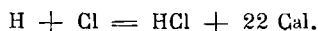
En thermochimie, les symboles des éléments représentent des poids atomiques-grammes. Ainsi l'équation



(1) Lire à ce sujet l'introduction à la cinquième partie de ce livre.

exprime que la chaleur de combustion de 12 grammes de carbone (amorphe) par 32 grammes d'oxygène dégage 97,65 Calories.

De même



indique en grandes calories la chaleur de formation de 36^{gr},45 d'acide chlorhydrique (gazeux).

Julius Thomsen écrit les équations thermochimiques d'une manière très expressive. Il sépare par une virgule les substances agissantes, et les réunit dans une parenthèse.

H, Cl)	= 22,0 C.,	chaleur de formation de l'HCl gazeux.
HCl, aq)	= 17,4 C.,	chaleur de dissolution de 36 ^{gr} ,45 d'HCl dans beaucoup d'eau.
H, Cl, aq)	= 39,4 C.,	chaleur de formation de l'HCl dissous.
H ² , O)	= 58,3 C.,	pour l'eau à l'état de vapeur.
	69,0 C.,	pour l'eau liquide (vers 18°).
	70,4 C.,	pour l'eau solide (à 0°).
NaOH aq, HCl aq)	= 13,7 C.,	chaleur de neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique, en solution étendue.

INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS.

Le thermomètre. — La sensibilité d'un thermomètre dépend des capacités relatives du réservoir de mercure et du tube capillaire.

Pour usages calorimétriques, le thermomètre doit être très sensible et avoir le degré divisé en cinquantièmes ou en centièmes.

L'exactitude de l'instrument n'est jamais que relative, et même les meilleurs thermomètres doivent être munis d'une table de corrections. Pour dresser cette dernière, on peut se contenter de comparer les indications de l'instrument à corriger à celles d'un thermomètre à air, ou à celles d'un instrument normal gradué lui-même d'après un thermomètre à

air. On trouve actuellement dans le commerce des thermomètres corrigés par certains établissements officiels (tels que la *Physikalisch-technische Reichsanstalt* de Berlin-Charlottenburg).

La *vérification directe* du point 0° se fait le mieux par la méthode cryoscopique, au moyen de l'appareil *Beckmann*. Il suffit de fixer le thermomètre dans l'éprouvette centrale garnie d'une quantité suffisante d'eau pure, de refroidir tout le système à quelques degrés sous 0 , et de provoquer ensuite la cristallisation d'une partie de l'eau surfondue. La température s'élève, et l'ascension du mercure s'arrête au 0 exact.

Pour contrôler directement l'exactitude du point 100° , on fait usage de l'appareil ci-contre. L'eau que l'on y fait bouillir doit être pure, et le thermomètre doit être suspendu dans la vapeur. Le niveau supérieur du mercure ne peut sortir que très peu de l'appareil. — *N. B.* L'opération ne donne une indication exacte que si l'ébullition se fait sous la pression de 760 millimètres de mercure. Pour chaque millimètre de plus ou de moins, le point d'ébullition change de $3/80$ de degré. L'erreur au point 100° affecte les degrés inférieurs proportionnellement à leur distance du point 0 exact.

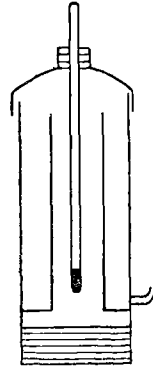


FIG. 42.

Admettons un instant que les points 0 et 100° gravés sur l'échelle soient bien à leur place. Il en sera de même des traits équidistants marquant les températures intermédiaires, à condition que la capillaire soit d'un diamètre intérieur bien uniforme. Cette condition n'est généralement pas remplie, et une nouvelle liste de corrections résulte du *calibrage* de l'appareil (voir le *Hand- und Hilfsbuch* d'*Ostwald*).

Il n'est point difficile de combiner les effets des trois genres de corrections en une même table ou en une même représentation graphique (courbe de corrections).

Les indications d'un thermomètre corrigé expérimentalement

ne concordent pas absolument avec celles d'un thermomètre gradué par comparaison directe ou indirecte avec un thermomètre à air. Cela tient à des particularités dans la dilatation relative du mercure et du verre.

Quel que soit le procédé de contrôle adopté, il faudra, pour lire des températures vraies, tenir compte des remarques suivantes :

1° Lorsqu'un thermomètre a été chauffé à une température plus ou moins élevée, à 100° par exemple, le verre ne revient pas immédiatement à son volume primitif. Il persiste une certaine dilatation, de sorte que dans la glace fondante le mercure descend au-dessous du 0. Cette dilatation rémanente ne disparaît que lentement (après des jours ou des mois), de sorte que si un thermomètre est destiné à servir habituellement à haute température, il est rationnel de déterminer les principaux points de repère après avoir maintenu l'instrument pendant une demi-heure à la température en question. (L'importance de la dilatation rémanente est réduite au minimum dans les nouveaux thermomètres en verre d'Iéna.)

2° Le même thermomètre dans le même milieu marque une température légèrement différente suivant que l'arrêt de la colonne mercurielle a eu lieu en montant ou en descendant. La différence tend à disparaître lorsqu'on imprime à l'instrument quelques légères secousses. Pour faire des observations comparables, il convient de procéder toujours de la même manière et de faire en sorte que le mercure arrive à son point d'équilibre en montant.

3° Pour bien lire une température, on doit placer l'œil à hauteur du niveau mercuriel à apprécier. On évite ainsi l'erreur dite de parallaxe.

LE CALORIMÈTRE.

Les déterminations thermochimiques se font le plus souvent par la méthode des mélanges, dans un calorimètre à eau.

Ce dernier consiste en un vase cylindrique d'une capacité

minima de 500 centimètres cubes. Pour des dimensions moindres, la surface augmente trop fortement par rapport au volume, et la température du calorimètre dépend dans une trop forte mesure de celle du milieu ambiant. Pour diminuer autant

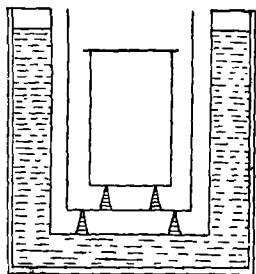


FIG. 43.

que possible l'influence du rayonnement, on choisit des calorimètres à surface polie. De plus, on entoure l'instrument d'une enveloppe en métal poli, placée elle-même sur des supports mauvais conducteurs dans un vase annulaire rempli d'eau. Une garniture extérieure en feutre complète l'installation. Pour éviter autant que possible la perte de chaleur par évaporation de l'eau du calorimètre, on munit ce dernier d'un

couvercle présentant les ouvertures nécessaires pour le passage du thermomètre et d'un agitateur.

Tel est en somme l'instrument de M. *Berthelot*.

Julius Thomsen fait usage d'un dispositif plus simple. Il se contente d'entourer le vase calorimétrique d'une seule enceinte, limitée par une enveloppe cylindrique en carton ou en ébonite. En revanche, il prend des précautions extraordinaires pour maintenir dans son laboratoire une température aussi constante que possible, voisine en toute saison de 18° C.

Le vase calorimétrique est construit de préférence en platine. Ce métal résiste à la plupart des agents chimiques et présente en outre l'avantage d'une très faible chaleur spécifique. On emploie également des calorimètres en nickel, en laiton et même en verre. Ce dernier est plus ou moins attaqué par les liquides et offre surtout le défaut d'une grande chaleur spécifique.

Chaleur spécifique :

Platine	0,032
Argent	0,057
Nickel	0,110
Laiton	0,094
Verre	0,190

Les calorimètres sont généralement munis d'un agitateur mécanique servant à mélanger intimement les substances mises en réaction.

Dans les calculs thermochimiques, on a constamment besoin de tenir compte de la *valeur en eau* des instruments, en d'autres termes de leur capacité calorique. Pour le calorimètre, l'agitateur, etc., la valeur en eau est égale au poids de ces instruments multiplié par leur chaleur spécifique. La capacité calorique du thermomètre serait difficile à calculer, n'était cette circonstance favorable qu'un centimètre cube de verre a la même valeur en eau qu'un centimètre cube de mercure :

Densité \times chal. spécifique.

$$2,5 \times 0,190 = 0,47 \text{ pour le verre.}$$

$$13,6 \times 0,034 = 0,46 \text{ " mercure.}$$

Il suffit donc de déterminer le volume de la partie plongeante du thermomètre. Ce volume en centimètres cubes multiplié par 0,46 donne la valeur en eau de l'instrument.

MODE OPÉRATOIRE.

Toutes les réactions ne se prêtent pas à l'examen thermochimique. Ce mode d'investigation n'est applicable qu'à certains genres de transformations rapides, qui s'achèvent en peu de minutes, telles que la neutralisation des acides par les bases en solution aqueuse, un grand nombre de doubles décompositions entre solutions salines, certains phénomènes de dissolution et de dilution, etc. La chaleur de combustion a pu être déterminée pour un grand nombre de substances organiques, et fera ultérieurement l'objet d'un chapitre spécial.

Pour déterminer la chaleur de dissolution d'une substance solide, liquide (ou même gazeuse) dans le liquide du calorimètre, on amène autant que possible tous les produits à la même température, puis on laisse la dissolution s'effectuer.

L'agitateur mécanique produit la répartition égale de la matière et de la chaleur. Le thermomètre plongé dans le liquide dissolvant marque les changements de température.

S'agit-il de faire réagir deux substances liquides ou deux solutions, on met l'une dans le calorimètre et l'autre dans un ballon en verre ou dans un vase en platine muni inférieurement d'un tube à robinet ou d'une soupape. La place du ballon est à côté, celle du réservoir métallique latéralement au-dessus du calorimètre.

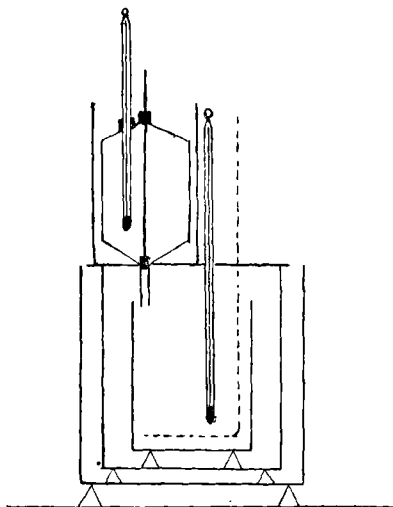


FIG. 44.

On attend que les deux liquides aient des températures quasi constantes et aussi voisines que possible, puis on opère le mélange dans le calorimètre en y versant rapidement le contenu du ballon, ou en soulevant la soupape du réservoir supérieur. On met l'agitateur en mouvement et on marque la température maxima atteinte par le mélange. Le nombre de calories mises en liberté dans l'opération est égal à la capacité calorifique du calorimètre et de son contenu, multipliée par le changement de température observé.

La capacité calorifique du calorimètre se compose de la valeur en eau de tous les instruments qui prennent part au changement de température : vase calorimétrique, partie plongeante du thermomètre et de l'agitateur. La capacité calorifique des matières réagissantes est égale à leur poids multiplié par leur chaleur spécifique. Le calcul rigoureusement exact exigerait donc la connaissance de ces chaleurs spécifiques. En pratique, on obtient des résultats satisfaisants (pour les réactions qui se passent en solutions très étendues : 1 équivalent de base ou

d'acide dans 100 ou 200 molécules d'eau) en admettant avec *J. Thomsen* que la capacité calorique d'une solution aqueuse étendue est égale à celle de l'eau qu'elle renferme, ou avec *Berthelot* que le centimètre cube des liqueurs primitives vaut calorimétriquement 1 gramme d'eau.

Exemple :

DÉTERMINATION D'UNE CHALEUR DE NEUTRALISATION.

Thomsen a fait agir NaOH (dans 100 H₂O) sur HCl (dans 100 H₂O), en employant pour un essai calorimétrique le quart de ces quantités.

L'une des deux solutions, celle du réservoir à soupape, marquait 18°,222. Sa valeur en eau était 450 grammes.

La solution du calorimètre était à 18°,610. Valeur en eau, 450 grammes. Il fallait y ajouter la valeur en eau des instruments, soit 13 grammes.

Après la réaction, la température ayant atteint 22°,169, le dégagement de chaleur a été :

$$Q = 450 (22,169 - 18,222) + (450 + 13) (22,169 - 18,610) \\ = 1776 + 1648 = 3424 \text{ petites calories.}$$

Il nous reste à multiplier cette valeur par 4, parce que nous n'avons fait réagir que le quart des poids moléculaires.

Donc

$$(\text{NaOH } aq, \text{ HCl } aq) = 13,7 \text{ C. (grandes calories).}$$

L'exemple précédent constitue un des cas les plus simples que l'on puisse rencontrer. L'équilibre de température (après réaction) y est atteint au bout d'un temps très court, et les lectures faites au thermomètre sont directement utilisables.

Mais bien souvent cet équilibre ne s'établit qu'au bout de

plusieurs minutes, et alors on n'observe pas au thermomètre la température maxima qui devrait être atteinte, parce que durant l'opération même il y a perte de chaleur par rayonnement. Le véritable maximum de température peut alors être calculé d'après plusieurs méthodes, que l'on trouve exposées dans les traités de thermochimie, notamment dans la *Calorimétrie pratique* de Berthelot.

SYSTÈME DE CORRECTION D'APRÈS REGNAULT-PFAUNDLER.

Supposons que, lors d'une opération calorimétrique, nous ayons observé la température par intervalles réguliers de vingt secondes durant les trois périodes suivantes :

1° Avant la réaction. Les déplacements du niveau mercuriel sont alors réguliers, sensiblement proportionnels au temps qui s'écoule entre deux observations.

2° Pendant la réaction. Le mercure monte d'abord rapidement, puis plus lentement, pour atteindre un certain maximum, d'où il redescend d'abord lentement, puis :

3° La marche descendante du mercure prend une allure régulière, et le déplacement du niveau redevient proportionnel au temps. Ceci indique la fin de la réaction.

Supposons que la première période comporte dix lectures, faites à des intervalles réguliers de vingt secondes. Désignons les températures lues en leur donnant un numéro d'ordre. Nous connaissons par observation directe $t_0, t_1, t_2, t_3, \dots$, jusqu'à t_9 . Comme c'est au moment t_{10} que nous mélangeons les substances réagissantes, nous ne pourrions pas lire cette température. Mais nous pouvons la déduire de cette considération, que t_{10} vaudra t_9 augmentée de la moyenne des changements de température observés pendant les neuf intervalles précédents. D'où l'équation

$$t_{10} = t_9 + \frac{t_0 - t_9}{9}.$$

La deuxième période (pendant la réaction) comprend, par exemple, les lectures t_{11}, t_{12}, \dots , jusqu'à t_{20} , si nous admettons qu'à partir de cette dernière observation l'allure du thermomètre redevienne régulière.

Pour la troisième période (après la réaction), nous lisons les températures $t_{21}, t_{22}, \dots, t_{30}$, et constaterons que le rayonnement produit une chute de $\frac{t_{20} - t_{30}}{10}$ degrés par intervalle de vingt secondes.

Voici maintenant le calcul du vrai maximum de température.

Température moyenne de la première période : t_5 .

Perte moyenne par rayonnement pour chaque intervalle (20'') de cette période :

$$\Delta_5 = \frac{t_0 - t_{10}}{10}.$$

Température moyenne de la troisième période : t_{25} .

Perte moyenne par rayonnement durant cette période :

$$\Delta_{25} = \frac{t_{20} - t_{30}}{10}.$$

Nous pouvons admettre par approximation que les pertes par rayonnement qui correspondent aux intervalles successifs (20'') soient proportionnelles aux températures initiales de ces intervalles. Nous aurons alors :

$$\Delta_n : \Delta_5 = t_n : t_5 \quad \text{et} \quad \Delta_{25} : \Delta_5 = t_{25} : t_5,$$

d'où nous tirons :

$$\frac{\Delta_n - \Delta_5}{\Delta_5} = \frac{t_n - t_5}{t_5} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{\Delta_5} = \frac{t_{25} - t_5}{t_5}.$$

Par conséquent,

$$(\Delta_n - \Delta_5) : (\Delta_{25} - \Delta_5) = (t_n - t_5) : (t_{25} - t_5)$$

et

$$\Delta_n = (t_n - t_5) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

Cette équation nous fera connaître le refroidissement correspondant aux intervalles successifs de la période principale. Pour l'intervalle de vingt secondes entre la dixième et la onzième lecture, la perte par rayonnement sera :

$$\Delta_{10-11} = \left(\frac{t_{10} + t_{11}}{2} - t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

On remarquera que pour t_n on prend la moyenne des températures t_{10} et t_{11} .

De même :

$$\Delta_{11-12} = \left(\frac{t_{11} + t_{12}}{2} - t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

Et ainsi de suite jusqu'à Δ_{19-20} .

La somme de toutes ces chutes de température sera :

$$\Sigma\Delta = \left(t_{11} + t_{12} + \dots + t_{19} + \frac{t_{10} + t_{20}}{2} - 10t_5 \right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + 10\Delta_5.$$

En ajoutant le nombre de degrés $\Sigma\Delta$ à la dernière température observée pour la deuxième période, on obtient la température maxima corrigée :

$$t_{20} + \Sigma\Delta.$$

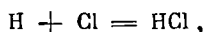
LES CHALEURS DE FORMATION.

Lorsqu'un corps tombe d'une certaine hauteur, il quitte une place où l'attraction mutuelle de ce corps et de la terre avait une certaine valeur, pour en occuper une autre où cette attraction se manifeste avec une intensité plus grande. Le processus aboutit en somme à une satisfaction plus parfaite des forces attractives ; et nous savons qu'il correspond à la transformation d'une certaine quantité d'énergie de position en une énergie d'une autre espèce, par exemple en chaleur.

D'une manière analogue, lorsque deux substances *ab* et *cd* se transposent pour donner naissance aux combinaisons *ac* et *bd*, nous avons tout lieu de croire que l'effet du double échange est une meilleure satisfaction des affinités atomiques, et que dès lors le changement éprouvé par le système a toutes les chances de correspondre (comme au cas précédent) à une perte d'énergie potentielle (1). La *thermochimie* s'occupe spécialement des cas où cette énergie réapparaît sous la forme de chaleur.

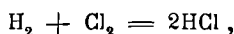
Des considérations que nous venons de présenter il semble résulter *a priori* que l'effet thermique d'une réaction doit être en rapport avec le renforcement survenu dans les liaisons interatomiques, et que spécialement *la chaleur de formation d'une substance, à partir des éléments qui la composent, doit donner la mesure des affinités qui unissent les atomes.*

Remarquons toutefois que cette conclusion ne serait exacte que si les *chaleurs de formation* provenaient de l'union d'atomes préalablement isolés. Or cette condition n'est certainement pas remplie. Lorsque nous formons, par exemple, du gaz chlorhydrique par l'action directe du chlore sur l'hydrogène, nous ne réalisons pas la réaction



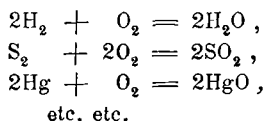
(1) L'attraction universelle, ou gravitation, nous est aussi inconnue, dans son essence, que la force que nous désignons vaguement sous le nom d'affinité chimique.

mais celle-ci



et par conséquent la vraie chaleur de formation de deux molécules d'acide chlorhydrique, à partir d'atomes H et Cl isolés, serait supérieure à l'effet thermique observé (44 Cal.) de toute la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition d'une molécule de chlore et d'une molécule d'hydrogène.

Pareille remarque s'applique à la généralité des données thermochimiques. Toutes correspondent à des phénomènes de double échange :



D'autre part, le chiffre brut fourni par l'étude calorimétrique d'une réaction comprend, outre le nombre de calories provenant du seul jeu des affinités atomiques, une quantité d'effets secondaires. Il arrive notamment que la réaction produise une diminution du nombre des molécules et détermine, par conséquent, la mise en disponibilité d'une certaine quantité d'énergie cinétique moléculaire. Il arrive également que des matières gazeuses donnent naissance à des produits condensés, ou qu'une réaction entre corps liquides s'accompagne de la formation d'un dépôt insoluble, etc., etc... Or toutes ces circonstances, et surtout les changements d'état physique, correspondent à des effets thermiques non négligeables.

Les chiffres thermochimiques ne nous donnent donc la mesure des affinités que d'une manière assez grossière, avec une approximation que nous ne saurions estimer. Néanmoins, en jetant les yeux sur un tableau de chaleurs de formation, nous remarquons tout de suite que les combinaisons les plus stables, celles que nous avons l'habitude de considérer comme mettant en jeu les affinités les plus puissantes, sont aussi celles qui dégagent le plus de chaleur en prenant naissance.

Chaleurs de formation (Calories),
composants et produits dans leur état naturel, vers 15° C.
(sauf indications contraires.)

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(H, Cl)		22,0			39,4
(H, Br)	par Br liquide	8,6			28,6
	par Br gazeux	12,3			32,3
(H, I)	par I solide	— 6,4			13,2
(H, F)		38,5	45,7		50,3
(H ₂ , O)		58,3	69,0	70,3	
(H ₂ , O ₂)					47,3
(H ₂ , S)	par Soctaédrique	4,8			9,5
(N, H ₃)		12,2	16,6		21,0
(N, H ₃ , O)				27,6	23,8
(N ₃ , H)	(ac. azothydrique)				—55,2
(P, H ₃)	par P blanc	4,9			
(As, H ₃)	par As cristallisé	— 44,2			
(Sb, H ₃)		— 86,8			
(C ₂ , H ₂)	par C diamant	— 58,1			
(C ₂ , H ₄)		— 14,6			
(C ₂ , H ₆)		23,3			
(C, H ₄)		18,9			
(Si, H ₄)	par Si cristal.	— 6,7			
(O ₃) ozone	par oxyg. ordin.	— 30,7			
(Cl ₂ , O)		— 15,1			— 5,7
(Cl, O, H)					31,65

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(Cl ₂ , O ₅ , H ₂ O)					- 25,0
(H, Cl, O ₃)					22,0
(Cl ₂ , O ₇ , H ₂ O)					9,2
(H, Cl, O ₄)					39,1
(Br ₂ , O, H ₂ O)	par Br liquide				- 10,8
(Br ₂ , O ₅ , H ₂ O)					- 44,0
(I ₂ , O ₅ , H ₂ O)	par I solide				46,4
(I ₂ , O ₇ , H ₂ O)					38,0
(S, O ₂)	par S octaédrique	69,3	74,7		77,6
(S, O ₃)		92,0		103,8	141,1
(H ₂ , S, O ₄)			192,2	193,1	210,1
(S, O ₃ , H ₂ O)			123,2	124,1	141,1
(H ₂ , S ₂ , O ₃)					141,7
(H ₂ , S ₂ , O ₈)	(ac. persulfurique)				316,4
(N ₂ , O)		- 20,6	- 18,8		- 144
(N, O)		- 21,6			
(N ₂ , O ₃)		- 21,4			
(N, O ₂ , H)					30,3
(N ₂ , O ₃ , H ₂ O)					- 8,4
(N, O ₂)	vers 200°	- 7,9			
(N, O ₃ , H)		34,4	41,6	42,2	48,8
(P, O ₃ , H ₃)	par P ordinaire		225,7	228,9	228,8
(P ₂ , O ₃ , 3H ₂ O)				250,8	
(P ₂ , O ₅)				365,2	400,9
(P ₂ , O ₅ , 3H ₂ O)			396,1	401,7	406,5
(P, H ₃ , O ₄)				304,1	306,8
(As ₂ , O ₃)	(As ₂ O ₃ opaque)			156,4	148,9

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(As ₂ , O ₅)	par As cristallisé			219,0	225,0
(As ₂ , O ₅ , 3H ₂ O)				225,8	225,0
(Sb ₂ , O ₃)				166,9	
(Bi ₂ , O ₃)				139,2	
(B ₂ , O ₃)	par Bore amorphe			272,6	279,9
(Si, O ₂ , <i>aq</i>)	par Si cristallisé			179,6	
(Sn, O)				70,7	
(Sn, O, <i>aq</i>)	(SnO hydraté)			67,8	
(Sn, O ₂)				141,3	
(Sn, O ₂ , <i>aq</i>)					138,7
(C, O)	par C diamant	26,1			
(C, O ₂)	id.	94,31			99,91
(C, O)	par C amorphe	29,4			
(C, O ₂)	id.	97,65			103,25
(S ₂ , Cl ₂)		10,9	17,6		
(S, O, Cl ₂)		40,9	47,4		
(S, O ₂ , Cl ₂)		82,8	89,9		
(SO ₃ , HCl)	par SO ₃ solide	1,55	14,35		
(P, Cl ₃)		69,7	76,6		
(P, Cl ₅)				109,2	
(P, O, Cl ₃)			143,9		
(P, Br ₃)	par Br liquide		44,8		
(As, Cl ₃)			71,3		
(Sb, Cl ₃)				91,4	
(Sb, Cl ₅)			104,9		
(Bi, Cl ₃)				90,6	
(B, Cl ₃)	par Bore amorphe	89,1	93,4		

		GAZEUX	LIQUIDE	SOLIDE	DISSOUS
(B, F ₃)		234,8			
(BF ₃ , HF)					34,8
(Si, Cl ₄)	par Si cristallisé	121,8	128,1		
(Si, F ₄)		239,8			
(SiF ₄ , 2HF, aq)					57,6
(Sn, Cl ₂)				80,9	81,3
(Sn, Cl ₄)		122,2	129,8		158,3
(C, Cl ₄)	par C diamant	68,5	75,7		
(C, O, Cl ₂)		44,1			
(Sb ₂ , S ₃)				34,4	
(B ₂ , S ₃)	par Bore amorphe			37,9	
(Si, S ₂)	par Si cristallisé			10,4	
(C, S ₂)	par C diamant	- 25,4	- 19,0		
(C ₂ , N ₂)		- 73,9	- 68,5		- 67,1
(C, N, H)		- 30,5	- 24,8		- 24,4
(C, N, H, O)	(acide cyanique)				37,0
(C, N, K, O)				102,5	97,3
(C, N, K, S)				49,8	43,7

Les chiffres de ce tableau émanent de plusieurs auteurs, et sont empruntés aux « *Données et lois numériques* » de Berthelot (1897).

Pour certaines substances très importantes, J. Thomsen a trouvé des chaleurs de formation qui ne s'accordent pas avec le système de Berthelot. D'après le chimiste danois :

$$\begin{array}{l}
 (\text{H}_2, \text{O}) = 68,36 \text{ Cal. (pour l'eau liquide, à } 18^\circ). \\
 (\text{C}, \text{O}) = 29,0 \text{ " } \\
 (\text{C}, \text{O}_2) = 96,96 \text{ " }
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} (\text{H}_2, \text{O}) \\ (\text{C}, \text{O}) \\ (\text{C}, \text{O}_2) \end{array}} \right\} \text{(par carbone amorphe, à } 18^\circ).$$

Voici encore quelques données intéressantes relatives à l'eau.

Chaleur spécifique moléculaire :

- de -20 à 0° (eau solide) : 9,0
 de 0 à 100° (eau liquide) : 18,4 (moyenne)
 à 15° : 18,0
 de 130 à 230° (vapeur) : 8,65 (moyenne sous pression constante.)

Chaleur moléculaire de fusion :

à 0° : 1,43 Cal.

Chaleur moléculaire de vaporisation :

à 0° : 10,90 Cal.
 à 15° : 10,70 "
 à 100° : 9,65 "
 à 194° : 8,50 "

Chaleur de formation (15°).

OXYDES MÉTALLIQUES	SOLIDES	DISSOUS	SULFURES	SOLIDES	DISSOUS
(K ₂ , O)	98,2	165,2	(K ₂ , S)	103,5	113,5
(K ₂ , O, H ₂ O)	140,2	165,2			
(K, O, H)	104,6	117,1	(K, H, S)	64,5	65,3
(Na ₂ , O)	100,9	155,9	(Na ₂ , S)	89,3	104,3
(Na ₂ , O, H ₂ O)	136,4	155,9			
(Na, O, H)	102,7	112,5	(Na, S, H)	56,3	60,7
(Li, O, H)	112,3	118,1			
(Li ₂ , O)	141,2	167,2	(Li ₂ , S)		115,4
(N, H ₃ , 4q)		21,0	(N ₂ , H ₈ , S)		57,7
			(N, H ₄ , S, H)	40,0	36,7

OXYDES MÉTALLIQUES	SOLIDES	DISSCUS	SULFURES	SOLIDES	DISSOUS
(Ca, O)	131,5	149,6	(Ca, S)	90,8	9 $\frac{1}{2}$
(Ca, O, H ₂ O)	146,6	149,6			
(Ca, O ₂ , H ₂)	215,6	218,6			
(Sr, O)	131,2	158,4	(Sr, S)	99,3	106-
(Sr, O, H ₂ O)	148,3	158,4			
(Ba, O)	x	x + 28,1	(Ba, S)	x - 30,9	x - 23 $\frac{1}{2}$
(Ba, O, H ₂ O)	x + 17,8	x + 28,1			
(BaO, O)	12,1				
(BaO ₂ , H ₂ O)	2,8				
(Mg, O)	143,4		(Mg, S)	79,4	
(Mg, O, aq)	148,8				
(Mn, O)	90,9		(Mn, S) précip.	45,6	
(Mn, O, aq)	95,1				
(Mn ₃ , O ₄)	328,0				
(Mn, O ₂)	125,3				
(Mn ₂ , O ₇ , H ₂ O)		187,1 (?)			
(Cr ₂ O ₃ hydr., O ₃)	16,4	14,5			
(Fe, O)	65,7		(Fe, S) pr.	24,0	
(Fe, O, aq)	68,9				
(Fe ₂ , O ₃ , aq)	193,1				
(Fe ₃ , O ₄)	270,8				
(Ni, O, aq)	61,5		(Ni, S) pr.	19,5	
(Co, O, aq)	64,1		(Co, S) pr.	21,9	
(Zn, O)	84,8		(Zn, S) pr.	43,0	
(Zn, O, aq)	83,5				
(Cd, O, aq)	66,3		(Cd, S) pr.	34,4	
(Cu ₂ , O)	43,8				

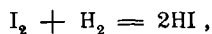
OXYDES MÉTALLIQUES	SOLFURES		
	SOLIDES	DISSOUS	
(Cu, O)	39,7 (1)	(Cu, S) pr.	10,1
(Al ₂ , O ₃ , aq)	393,0		
(Pb, O)	50,8	(Pb, S) pr.	20,3
(Pb, O ₂)	63,4		
(Tl ₂ , O)	42,8	39,7 (Tl ₂ , S)	21,7
(Tl ₂ , O, H ₂ O)	45,8	39,6	
(Tl ₂ , O ₃ , aq)	87,6		
(Hg ₂ , O) précip.	22,2		
(Hg, O)	21,5	(Hg, S) noir, pr.	10,6
		(Hg, S) rouge	10,9
(Ag ₂ , O)	7,0	(Ag ₂ , S) pr.	3,0
(Pt, O)	17,9 (2)		
(Pd, O, aq)	21,0		
(Pd, O ₂ , aq)	29,1		

Remarques. — 1° Lorsqu'une substance est *endothermique* (se forme avec absorption de chaleur), cela ne veut point dire que les atomes isolés se combinent en produisant un effet thermique négatif.

L'équation

$$(I, H) = - 6,4$$

est en réalité l'expression d'une double décomposition :



et signifie que deux atomes libres d'iode et deux atomes libres

(1) A basse température (Cu, O) = 37,7 Cal.
Pour [Ca, O] Moissan a trouvé récemment 145 Cal.

d'hydrogène dégagent moins de chaleur en formant deux molécules de gaz iodhydrique qu'en formant une molécule d'iode et une molécule d'hydrogène.

De même

$$(N_2, O) = - 20,6$$

signifie que dans le protoxyde d'azote les atomes sont unis moins intimement que dans les gaz élémentaires.

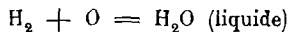
2° Pour que les données thermo-chimiques aient une signification précise, il faut que l'état physico-chimique des substances réagissantes soit bien défini. C'est ainsi que la chaleur de combustion n'est pas la même pour les modifications allotropiques d'un même élément : elle est moindre pour le diamant que pour le carbone amorphe, moindre aussi pour le soufre rhombique que pour le clinorhombique ou l'amorphe. C'est qu'il faut dépenser des quantités de chaleur différentes pour isoler l'atome du soufre ou du carbone suivant que ces éléments se présentent sous telle ou telle modification.

3° Pour les réactions qui intéressent des matières gazeuses, il faut éventuellement savoir apprécier l'effet thermique dû au changement de volume.

Supposons en effet que deux gaz réagissent sous une pression constante d'une atmosphère, et que leur combinaison s'accompagne d'une diminution du nombre des molécules gazeuses. — Pour chaque volume moléculaire disparu il y a aura un dégagement de $(0,54 + 0,002 t)$ Calories, rien que du chef de la contraction.

Car, une moléculegramme d'un gaz quelconque occupe à t° , et sous pression normale, un volume de $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ centim. cubes; et une contraction de cette importance correspond évidemment à une pression de 1033 grammes exercée par l'atmosphère le long d'un chemin de $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ centimètres, c'est-à-dire à un travail de $22400 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \times 1033$ gramme-centimètres, équivalent à $(0,54 + 0,002 t)$ Calories.

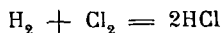
Lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer la chaleur de combustion de l'hydrogène, il n'est pas indifférent d'opérer à volume constant ou sous pression constante, c'est-à-dire dans un appareil fermé ou dans un appareil dont l'intérieur est en communication directe avec l'atmosphère. La chaleur dégagée est moindre dans le premier cas que dans le second, et la différence comporte $1 \frac{1}{2}$ fois 0,57 Calories (lorsqu'on fait les calculs pour la température de 15° C.). En effet, dans la réaction



il y a disparition de $1 \frac{1}{2}$ volumes moléculaires gazeux.

La théorie a été confirmée expérimentalement par les travaux de *Than* et de *Thomsen*.

4° La réaction



se fait sans changement du volume de la masse gazeuse. L'effet calorimétrique observé paraît dès lors uniquement dû à la double décomposition. Il n'en est cependant pas ainsi, car la chaleur moléculaire de l'acide chlorhydrique est inférieure d'au moins 12 % à la capacité calorifique moyenne de ses constituants. La chaleur dégagée par la réaction a donc été augmentée de ce chef, et la donnée thermochimique fait paraître l'action de l'affinité plus grande qu'elle n'est en réalité.

Dans les tableaux des chaleurs de formation, on s'est contenté de bien définir l'état des substances réagissantes et des produits obtenus. Les corrections qui seraient nécessaires pour éliminer l'effet thermique provenant des changements de volume et des variations de la chaleur spécifique, ne sont point faites.

LE PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL.

(G. Hess, 1840.)

L'effet thermique d'une réaction se trouve déterminé par l'état initial et l'état final du système étudié. — Il est le même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. Pour fixer le sens de ce théorème, nous prendrons un exemple.

Faisant agir CaO anhydre sur une solution étendue d'acide chlorhydrique, ce qui donne une solution étendue de chlorure de calcium, nous observons un dégagement de 46 Cal.

Mais nous pourrions aussi partir du même état initial (CaO + HCl étendu) et aboutir à la même solution étendue de chlorure de calcium, en faisant plusieurs opérations successives :

L'hydratation de la chaux dégagerait	15 Cal.
La dissolution de l'hydrate formé dégagerait	3 "
Et la réaction [eau de chaux, HCl étendu] donnerait	28 "

Nous constaterions ainsi un total de 46 Cal., tout juste comme pour le premier mode opératoire.

Le principe que nous venons d'énoncer et de commenter joue un grand rôle dans la méthode thermo-chimique et permet d'acquérir des données dont la détermination directe serait quasi impossible. C'est notamment sur ce principe que repose la détermination de l'effet thermique correspondant au *passage d'un élément d'un état allotropique à un autre*. La chaleur de combustion du diamant est inférieure de 3,34 Cal. à celle du carbone amorphe : la transformation de ce dernier en diamant serait donc accompagnée d'un dégagement de 3,34 Cal.

La chaleur d'hydratation des acides, des bases et des sels, la chaleur de formation des substances organiques, et quantité d'autres données thermo-chimiques, nous offrent des exemples d'application de cette même méthode indirecte. Pour les détails, le lecteur consultera les chapitres suivants.

LA DISSOLUTION.

Les gaz qui se dissolvent dans l'eau conformément à la loi de Henry, ont une chaleur de dissolution insignifiante.

Parmi les gaz qui n'obéissent pas à cette loi, il y en a dont la dissolution est accompagnée d'un effet thermique très considérable, supérieur même à la chaleur de liquéfaction de la substance gazeuse. L'écart entre les deux chiffres représente la chaleur dégagée par l'action de l'eau sur le gaz liquéfié.

Exemples (*Berthelot*) :

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de liquéfaction.
Chlore	3,0 Cal.	
Brome	8,3 "	7,0 Cal.
HCl	17,4 "	
HBr	20,0 "	
HI.	19,6 "	
NH ₃	8,8 "	4,4 "
CO ₂	5,6 "	2,5 à 0°
SO ₂	8,3 "	6 (environ)

La dissolution a été faite dans beaucoup d'eau (100 à 500 molécules) vers 15°.

On a étudié la chaleur dégagée par l'addition d'une grande quantité d'eau à une solution plus ou moins concentrée de quelques-uns de ces gaz. *Berthelot* a trouvé que la *chaleur de dilution* d'un acide chlorhydrique de la composition $\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O}$ est exprimée par la formule $\frac{11,62}{n}$ Cal. Elle est donc en raison inverse de la quantité d'eau primitivement unie à l'acide.

Chiffres trouvés (<i>Berthelot</i>).	Chaleur de dilution.
HCl + 2,17 H ₂ O (saturation à — 12°)	5,31 Cal.
HCl + 2,50 H ₂ O (" " 0°)	4,47 "
HCl + 3,20 H ₂ O	3,77 "
HCl + 110 H ₂ O	0,05 "

Pour l'ammoniaque, la dilution d'une solution $\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ dégage $\frac{1,27}{n}$ Cal.

Par application du principe de l'état initial et de l'état final, on peut calculer quelle quantité de chaleur revient à la fixation des molécules d'eau successives. Ainsi, pour l'acide chlorhydrique :

HCl dégage par dissolution	17,43 Cal.
HCl + 3,2 H ₂ O dégage par dilution . .	3,77 "

L'état final étant le même, la différence (13,66 Cal.) correspond à la différence des états initiaux. La dissolution de HCl dans les 3,2 premières molécules d'eau dégage donc 13,66 Cal.

Certains *liquides* se dissolvent dans l'eau avec dégagement de beaucoup de chaleur. Pour l'acide nitrique, *Berthelot* a trouvé :

HNO_3	chaleur de dissolution	7,15 Cal.
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	chaleur de dilution	3,84 "
$\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	"	2,32 "
$\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	"	1,42 "
$\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	"	0,79 "
$\text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	"	0,42 "
$\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	"	0,20 "
$\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	"	— 0,04 "
$\text{HNO}_3 + 100\text{H}_2\text{O}$	"	— 0,03 "

Pour l'acide sulfurique, *Thomsen* a établi que vers 18° l'addition de $n\text{H}_2\text{O}$ à l'acide H_2SO_4 dégage $\frac{n}{n+1,86} \times 18$ Cal.

En ce qui concerne les *solides*, les méthodes directes et indirectes sont les mêmes que pour les liquides.

La potasse caustique (KOH) et son dérivé bihydraté ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se dissolvent d'après *Berthelot*, en dégageant respectivement 12,46 et — 0,03 Cal. La chaleur de fixation des $2\text{H}_2\text{O}$ est donc de 12,49 Cal.

La dilution de solutions concentrées de potasse donne cependant lieu à un effet thermique considérable :

KOH + 3H ₂ O	dégage par dilution	2,55 Cal.
KOH + 4H ₂ O	"	1,44 "
KOH + 10H ₂ O	"	0,23 "
KOH + 15H ₂ O	"	— 0,03 "

En présence de 15H₂O l'hydratation de KOH est poussée aussi loin que possible.

Passons maintenant à l'étude des sels.

Nous constatons d'abord que, à de rares exceptions près, tous les sels qui ne prennent pas d'eau de cristallisation absorbent de la chaleur en se dissolvant. La dissolution est en effet accompagnée d'une dislocation des groupements moléculaires du solide : celui-ci doit subir une quasi-liquéfaction pour que ses molécules puissent aller se répandre parmi celles du liquide ⁽¹⁾. Voici quelques chaleurs de dissolution :

(KCl, n aq) = — 4,5 Cal. ⁽²⁾	(KNO ₃ , n aq) = — 8,3 Cal.
(NaCl, n aq) = — 1,3 "	(NaNO ₃ , n aq) = — 4,7 "
(NH ₄ Cl, n aq) = — 3,9 "	(NH ₄ NO ₃ , n aq) = — 6,2 "
(KI, n aq) = — 5,2 "	(KClO ₃ , n aq) = — 10,0 "
(KCy, n aq) = — 2,9 "	(K ₂ SO ₄ , n aq) = — 6,6 "
(LiCl, n aq) = + 8,4 "	(K ₂ CrO ₄ , n aq) = — 5,3 "
(LiNO ₃ , n aq) = + 0,3 "	

Un certain nombre de sels cristallisent avec des molécules d'eau. Il faut admettre qu'ils ont pour le dissolvant une avidité particulière, de manière à en retenir une certaine proportion

⁽¹⁾ Nous verrons ultérieurement que la dissolution des molécules salines est très probablement accompagnée d'un phénomène de dissociation (mise en liberté de l'acide et de la base).

⁽²⁾ Équation écrite à la manière de Thomsen.

n aq = beaucoup d'eau, 100 à 200 molécules.

même après la solidification. La chaleur de dissolution de ces sels, pris à l'état anhydre, est généralement positive et dans tous les cas supérieure à celle des combinaisons hydratées.

Exemples :

	Cal.		Cal.
(NaI, n aq)	= + 1,3	(FeCl ₂ , n aq)	= 18,0
(NaI 2aq, n aq)	= - 4,0	(FeCl ₂ 2 aq, n aq)	= 3,3
(CaCl ₂ , n aq)	= 17,4	(CoCl ₂ , n aq)	= 18,4
(CaCl ₂ 6 aq, n aq)	= - 4,4	(CoCl ₂ 6 aq, n aq)	= - 2,8
(CaN ₂ O ₆ , n aq)	= 4,0	(Na ₂ SO ₄ , n aq)	= 0,44
(CaN ₂ O ₆ 4 aq, n aq)	= - 7,6	(Na ₂ SO ₄ 10 aq, n aq)	= - 18,2

La différence entre la chaleur de dissolution du sel anhydre et celle de la combinaison hydratée a reçu le nom de *chaleur d'hydratation* (application du principe de l'état initial et de l'état final).

LES PHÉNOMÈNES DE NEUTRALISATION.

La chaleur de neutralisation d'une base par un acide se détermine généralement *en solution aqueuse étendue*. L'opération calorimétrique est alors facile à conduire, et comme les conditions de l'expérience sont à peu près les mêmes pour tous les sels, *les effets thermiques constatés sont comparables entre eux*.

Le tableau ci-contre, emprunté à l'*Essai de mécanique chimique* de Berthelot, rend compte de la chaleur de neutralisation d'un grand nombre de sels. Les chiffres expriment des *grandes calories*.

BASES	<i>Chlorures,</i> HCl (1 éq.) en 2 litres.	<i>Nitrates,</i> HNO ₃ en 2 litres.	<i>Acétates,</i> C ₂ H ₃ O ₂ en 2 litres.	<i>Formiates,</i> CH ₃ O ₂ en 2 litres.	<i>Oxalates,</i> $\frac{1}{3}$ C ₂ H ₂ O ₄ en 4 litres.	<i>Sulfates,</i> $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ en 2 litres.	<i>Sulfures,</i> $\frac{1}{8}$ H ₂ S en 8 litres.	<i>Cyanures,</i> HCN en 2 litres.	<i>Carbonates,</i> $\frac{1}{15}$ CO ₃ en 15 litres.
NaOH	13,7	13,7	13,3	13,4	14,3	15,85	3,85	2,9	10,2
KOH	13,7	13,8	13,3	13,4	14,3	15,7	3,85	3,0	10,1
NH ₃	12,45	12,5	12,0	11,9	12,7	14,5	3,1	1,3	5,3
CaO (1)	14,0	13,9	13,4	13,5	18,5	15,6	3,9	3,2	9,8
BaO (1)	13,85	13,9	13,4	13,5	16,7	18,4	»	3,2	11,1
SrO (1)	14,0	13,9	13,3	13,5	17,6	15,4	»	3,1	10,5
MgO	13,8	13,8	»	»	»	15,6	»	»	9,0
MnO	11,8	11,7	11,3	10,7	14,3	13,5	5,1	»	6,8
FeO	10,7	»	9,9	»	»	12,5	7,3	»	5,0
NiO	11,3	»	»	»	»	13,1	»	»	»
CoO	10,6	»	»	»	»	13,3	»	»	»
CdO	10,1	10,1	»	»	»	11,9	»	7,2	»
ZnO	9,8	9,8	8,9	9,1	12,5	11,7	9,6	7,3	5,5
PbO	7,7	7,7	6,5	6,6	12,8	10,7	13,3	»	6,7
	10,7	crystallisé	»	»	»	»	»	»	»
CuO	7,5	7,5	6,2	6,6	»	9,2	15,8	»	2,4
HgO	9,45	»	3,0	»	7,0	»	24,35	15,5	»
Ag ₂ O	20,1	5,2	4,7	»	12,9	7,2	27,9	20,9	6,9
Al ₂ O ₃	9,3	»	»	»	»	10,5	»	»	»
Fe ₂ O ₃	5,9	5,9	4,5	»	»	5,7	»	»	»
Cr ₂ O ₃	6,9	»	»	»	»	8,2	»	»	»

¹ Hydrates dissous, dans 25, 6 et 10 litres d'eau. — Les oxydes suivants sont pris état de précipités plus ou moins hydratés.

Conditions de l'expérience calorimétrique. — Les bases alcalines se trouvent dissoutes dans 2 litres d'eau par équivalent de base, les hydroxydes alcalino-terreux dans une quantité d'eau plus considérable. Un équivalent d'acide se trouve dissous dans la quantité d'eau marquée au tableau pour agir sur les bases solubles et dans au moins 4 litres d'eau pour agir sur les hydroxydes métalliques insolubles (1).

On voit qu'en s'unissant à une même base certains acides dégagent des quantités de chaleur sensiblement égales et que, de même, certaines bases se montrent *isodynames* par rapport à un même acide. C'est ainsi que les acides monobasiques puissants, tels que HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HBrO₃, HIO₃, HClO₄, et les acides sulfoniques de la chimie organique, dégagent lors de leur neutralisation par la soude une quantité de chaleur qui ne varie qu'entre des limites assez étroites (de 13,4 à 14 Cal.). On peut leur adjoindre les acides de la série acétique. Des acides faibles, tels que HClO, HCy, etc., ont des chaleurs de neutralisation peu élevées (9,8 et 2,9).

Les bases alcalines et alcalino-terreuses, auxquelles on peut adjoindre les hydroxydes d'ammoniums tétrasubstitués, forment également un groupe *isodynamique*, dont la chaleur de neutralisation par un équivalent d'acide chlorhydrique varie de 13,6 à 14 Cal. L'ammoniaque dégage une quantité de chaleur beaucoup moindre.

(1) Un équivalent d'acide chlorhydrique = une molécule-gramme.

On appelle *équivalent* cette quantité d'une base ou d'un acide qui est capable de saturer ou de remplacer une molécule-gramme d'acide chlorhydrique.

Seront donc des quantités équivalentes :

1	mol. gr.	d'acide chlorhydrique,
1	" "	de soude caustique,
$\frac{1}{2}$	" "	de chaux.
$\frac{1}{2}$	" "	d'acide sulfurique,

et ainsi de suite.

On parle même d'un équivalent de sel : NaCl, AgNO₃, $\frac{1}{2}$ N₂SO₄, $\frac{1}{3}$ PNa₃O₄, etc.

Les sesquioxydes analogues à l'hydrate d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_6$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_6$, etc.) ont des chaleurs de neutralisation relativement faibles, qui sont bien d'accord avec le peu de stabilité des sels formés.

Concernant l'action d'un acide faible sur une base faible, il est à remarquer que l'effet thermique peut être très influencé par le degré de dilution des substances réagissantes ; et que dans certains cas (notamment pour l'acide carbonique et l'ammoniaque) la solution du sel neutre est susceptible de donner un effet thermique supplémentaire par l'addition, soit d'un excès de base, soit d'un excès d'acide.

Examinant de plus près notre tableau de la page 177, nous observons qu'entre les chiffres correspondants de deux colonnes verticales il règne une différence quasi constante, et que la même relation existe entre les chiffres correspondants de deux séries horizontales. En d'autres termes, la différence entre les chaleurs de neutralisation des acides a , b , c , ..., par une même base reste sensiblement constante, quelle que soit la base employée. Il en est de même pour les chaleurs de neutralisation de plusieurs bases différentes a' , b' , c' , ... par un même acide.

Il résulte de là que *les chaleurs de neutralisation se composent additivement de deux parties, dont l'une dépend exclusivement de la nature de la base, et l'autre uniquement de la nature de l'acide. Ces parties gardent une valeur fixe et invariable*, et il semble dès lors que les chaleurs de neutralisation ne sauraient pas servir de mesure aux affinités qui agissent entre les acides et les bases (¹).

Cet état de choses trouve son expression la plus générale dans *la loi de thermoneutralité* (de Hess), d'après laquelle le

(¹) Rappelons-nous les lois de la gravitation : l'attraction qui s'exerce entre deux corps est proportionnelle au produit de leurs masses. — La chaleur de neutralisation, qui correspond à la formation d'un sel, se compose au contraire de la somme de deux constantes, et ne semble donc pas exprimer l'attraction mutuelle de la base et de l'acide.

mélange de deux solutions salines étendues n'est accompagné d'aucun effet thermique. Cette loi est conforme aux faits observés, pourvu qu'il ne s'agisse que de sels constitués par l'union d'acides forts et de bases fortes, et que le mélange ne donne lieu à la formation d'aucun précipité. Toute condensation de matière entraîne un effet thermique anormal.

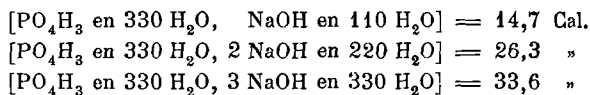
L'interprétation théorique de ces phénomènes, qu'il serait difficile de donner en cet endroit du cours, est réservée à des chapitres ultérieurs. Vers la fin de la troisième partie du livre nous verrons à quel processus il convient d'attribuer l'effet thermique d'un phénomène de neutralisation ; et plus loin encore nous aurons l'occasion de préciser davantage la nature des relations qui s'établissent entre les éléments constitutifs d'une solution saline.

Avant de terminer cette étude des chaleurs de neutralisation, il nous reste à faire une remarque concernant les *acides polybasiques*.

Parmi ces derniers il en est dont les différentes basicités donnent lieu à des effets thermiques égaux : tel est l'acide tricarballoylique, dont la saturation progressive par un, deux et trois équivalents de potasse dégage

13,2 ; 26,8 (ou $13,4 \times 2$) et 39,75 (ou $13,25 \times 3$) Calories.

D'autres acides polybasiques se comportent d'une manière toute différente, et parmi eux nous citerons l'acide phosphorique et l'acide arsenique :



Le dégagement est donc de 14,7 Cal. pour le premier équivalent de soude, de 11,6 Cal. pour le deuxième et de 7,3 Cal. pour le troisième. — Je ferai remarquer que l'addition d'un excès de base dégage un supplément de chaleur : 1,2 Cal. pour la quatrième molécule de potasse et 0,3 Cal. pour la cinquième.

Pour l'acide sulfurique *Thomsen* a trouvé les chiffres suivants :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en } 200 \text{ H}_2\text{O}, \text{ NaOH en } 100 \text{ H}_2\text{O}] = 14,75 \text{ Cal.}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en } 200 \text{ H}_2\text{O}, 2 \text{ NaOH en } 200 \text{ H}_2\text{O}] = 31,40 \text{ "}$$

par conséquent 14,75 Cal. pour la première molécule de soude et 16,65 Cal. pour la deuxième. L'addition d'un excès de soude ne donne pas lieu à un dégagement supplémentaire.

Par contre, l'addition d'acide sulfurique étendu à une solution étendue de sulfate neutre provoque une absorption de chaleur, que *Thomsen* exprime par l'équation :

$$\frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq}, n \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}] = - \frac{n}{n + 0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Donc, pour $n = 1$,

$$\frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}] = - 0,92 \text{ Cal.}$$

Nous rencontrons ici une réaction endothermique, sur laquelle nous aurons à revenir plus tard.

SUBSTANCES ORGANIQUES.

L'application de la thermochimie à l'étude des substances organiques constitue un problème dont la solution s'impose, tant au point de vue industriel qu'au point de vue physiologique. L'industrie brûle la houille pour donner le mouvement à ses machines, et les êtres vivants tirent des phénomènes d'oxydation qui se passent au sein de leurs tissus leur unique source d'énergie. Malheureusement, la synthèse organique ne se fait généralement pas par des réactions rapides et complètes, auxquelles nous puissions adapter nos procédés calorimétriques. Nous ne connaissons guère qu'un mode d'investigation, consistant en une méthode indirecte basée sur le principe de l'état initial et de l'état final.

Nous opérons au calorimètre la combustion complète de la matière organique, ce qui dégage une certaine quantité de

chaleur et conduit à un *état final* représenté par un certain nombre de molécules d'eau liquide et d'anhydride carbonique gazeux. (Éventuellement prendront naissance de l'azote, de l'acide nitrique, de l'acide sulfureux ou sulfurique [plus ou moins hydraté], de l'acide phosphorique, etc.) Or, nous pouvons atteindre *ce même état final* en brûlant directement la quantité voulue de carbone et d'hydrogène élémentaires (éventuellement il faudra tenir compte aussi d'une quantité déterminée d'azote, de soufre, de phosphore, etc.). Mais notre deuxième manière d'opérer provoquera un effet thermique différent de celui de la première combustion. La différence entre les effets constatés correspond évidemment à la différence qui existe *entre les états initiaux*, et exprime la chaleur de formation de la substance organique à partir de ses éléments.

En un mot, la chaleur de combustion d'une substance organique est inférieure à celle des éléments qu'elle renferme, de toute la quantité de chaleur qui s'est dégagée lorsque ces éléments se sont unis pour former la substance.

Pour une combinaison $C_xH_yO_z$, la chaleur de formation est donc égale à

$$x(C, O_2) + \frac{y}{2}(H_2, O) - f(C_xH_yO_z).$$

Le carbone étant pris à l'état de diamant (C, O_2) vaut 94,31 Cal. — Pour l'eau liquide (H_2 , O) vaut 69 Cal. — Si nous voulions connaître la chaleur de formation à partir du *carbone amorphe*, nous devrions mettre (C, O_2) = 97,65 Cal., chiffre de *Berthelot*.

Le troisième terme $f(C_xH_yO_z)$ exprime la valeur trouvée expérimentalement pour la chaleur de combustion de la substance étudiée.

On a déterminé cette valeur pour un grand nombre de composés. Mais les chiffres trouvés n'ont eu tout d'abord qu'une valeur assez contestable et pouvaient, surtout pour les composés sulfurés, chlorés, etc., être affectés d'erreurs considérables. Mais depuis l'emploi de la BOMBE CALORIMÉTRIQUE

de *Berthelot*, la chaleur de combustion des substances organiques a pu être déterminée plus exactement.

L'appareil se compose d'un récipient et d'un couvercle très résistants construits en acier, nickelé à la surface extérieure, et doublé intérieurement d'une forte garniture en matière inoxydable, telle que le platine, l'or ou l'émail (*Mahler*). Le couvercle est fixé sur le récipient par une pièce d'acier vissée sur le corps de la bombe. Ce couvercle porte plusieurs ajutages. La tubulure centrale A est en acier et reçoit une vis qui sert en même temps de soupape et de tuyautage pour l'introduction de l'oxygène. Les deux autres ajutages sont en gros fil de platine; l'un est en contact métallique avec le corps de la bombe, et sert de support pour la matière à brûler; l'autre est isolé par des joints en ivoire et en caoutchouc, et peut être mis extérieurement en communication avec un pôle de batterie électrique.

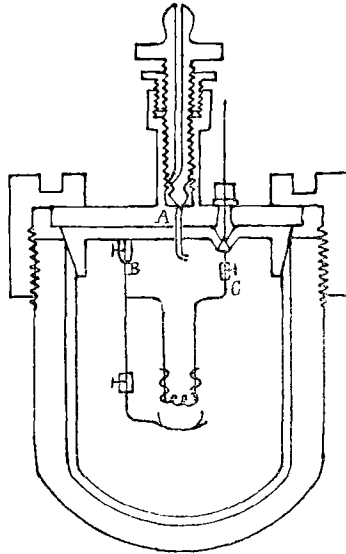


FIG. 45.

Si la matière à brûler est solide, on la comprime en pastilles. Si elle est liquide, on la reçoit dans une petite capsule de platine, éventuellement couverte d'une enveloppe en collodion. On dispose la matière sur le support en platine, et au-dessus d'elle on relie les deux gros fils par une mince spirale en fil de fer. Alors on ferme la bombe et on y introduit, par la tubulure A, de l'oxygène, jusqu'à concurrence d'une pression de 25 atmosphères. On serre la vis-soupape et l'on descend tout le système dans l'eau d'un calorimètre (muni d'un agitateur mécanique).

Après une période préliminaire qui ne dure que quelques

minutes, on introduit la période principale en provoquant la combustion du fil de fer et de la matière organique au moyen d'un courant électrique. Après quatre ou cinq minutes commence généralement la baisse régulière du thermomètre, et par conséquent la période finale. Toute l'opération ne dure guère qu'un quart d'heure, pendant lequel on lit le thermomètre au commencement de chaque minute. On obtient ainsi les chiffres nécessaires au calcul du véritable maximum de température.

Pour calculer la chaleur dégagée, il faut connaître la valeur en eau de tous les instruments. Pour la bombe elle-même, cette valeur est considérable. On peut la calculer d'après la connaissance très exacte du poids et de la chaleur spécifique des diverses parties de cet instrument. — On peut déterminer expérimentalement la valeur en eau d'une bombe, en y brûlant un poids connu d'une matière dont on connaisse très exactement la chaleur de combustion (naphtaline, camphre, etc.). On connaît alors d'avance la quantité de chaleur dégagée, et les calculs calorimétriques ne renferment plus qu'une seule inconnue, la valeur en eau de la bombe. — On peut enfin procéder tout simplement d'après la méthode des mélanges, et descendre la bombe (de température connue) dans un poids connu d'eau (prise à une température un peu plus élevée). De la température de l'ensemble du système on déduit aisément la capacité calorique de la bombe.

La quantité de matière employée doit être telle qu'au moins les deux tiers de l'oxygène soient en excès, et il est nécessaire de tenir compte de la valeur en eau de l'oxygène comprimé dans l'appareil. De plus, comme l'oxygène commercial (comprimé en cylindres à 100 atmosphères de pression) peut renfermer jusqu'à 10 % d'azote, la combustion produit une certaine quantité d'acide nitrique. Cet acide est à doser, et sa chaleur de formation est à déduire du résultat général. Ce dernier est à diminuer aussi de la chaleur de combustion de la petite spirale de fer. Pour n'avoir pas à tenir compte de l'évaporation d'une partie de l'eau produite par la réaction,

on fait usage d'oxygène saturé d'humidité. Il suffit pour cela d'introduire dans la bombe un nombre connu de grammes d'eau (ce qui augmente d'autant la valeur en eau de l'instrument).

En ce qui concerne l'emploi d'un combustible auxiliaire (pour certaines substances difficiles à brûler) ou la combustion des substances sulfurées, chlorées, etc., on consultera avec avantage la *Calorimétrie pratique* de Berthelot.

Pour mieux faire comprendre l'ensemble des opérations et des calculs, je citerai un exemple (tiré de l'ouvrage indiqué ci-dessus) :

Combustion du carbone (charbon purifié par le chlore à la température du rouge).

Charbon, 0^{gr},437; cendres, 0^{gr},0028; carbone réel, 0,4342.

Période préliminaire; température lue :

Après 0 minute	17°,360	3 ^e minute	17°,360
Après la 1 ^{re} "	17°,360	4 ^e "	17°,360
" 2 ^e "	17°,360		

Combustion :

5 ^e minute	18°,500	7 ^e minute	18°,820
6 ^e "	18°,782	8 ^e "	18°,818

Période finale :

9 ^e minute	18°,810	12 ^e minute	18°,785
10 ^e "	18°,802	13 ^e "	18°,775
11 ^e "	18°,795	14 ^e "	18°,770

Refroidissement initial par minute	0,00
" final "	+ 0,008
Correction de température $\Sigma\Delta$	= 0,026

Variation de la température :

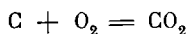
Non corrigée :	18°,818 — 17°,360 = 1°,458
Corrigée : 1°,484

Valeur en eau du calorimètre y compris la bombe, l'oxygène

comprimé, le thermomètre, etc.	2398 ^{gr} ,4
Poids de l'acide azotique formé.	0 ^{gr} ,0173

Chaleur totale observée 3559,2 cal. :	
Dont pour combustion du fil de fer . . .	22,4
pour formation d'HNO ₃ étendu . . .	3,9
pour la combustion du carbone . . .	3532,9
1 gramme de carbone dégage	8136,6 cal.
12 grammes (un poids atomique-gramme) valent 97,64 Cal.	

Le chiffre ainsi obtenu pour la combustion du carbone est directement utilisable, parce que la réaction



n'est accompagnée d'aucun changement de volume, et produit le même effet thermique sous volume constant ou sous pression constante.

Mais généralement il s'agit de ne pas oublier que dans la bombe calorimétrique nous opérons à *volume constant*, et qu'il faut une correction supplémentaire pour passer aux chiffres que nous obtiendrions si la combustion était faite *sous pression constante*. Si nous désignons par Q_{tv} la chaleur dégagée dans la bombe par la combustion d'une molécule-gramme de substance, par N le nombre des volumes moléculaires occupés par les matières gazeuses initiales, et par N' le nombre des volumes moléculaires occupés par les produits gazeux de la réaction, la chaleur dégagée sous pression constante serait

$$Q_{tp} = Q_{tv} + (N - N') (0,54 + 0,002 t).$$

Dans cette expression t désigne la température moyenne des mesures calorimétriques ⁽¹⁾.

La combustion de la naphthaline ($C_{10}O_8 + 12O_2 = 10CO_2 + 4H_2O$) donne lieu à la disparition de deux volumes moléculaires, de sorte que la correction à faire consiste en une addition de 1,14 Cal.

⁽¹⁾ Le volume des substances solides ou liquides est considéré comme négligeable, et n'entre pas en ligne de compte. — Pour bien comprendre la formule de correction, on est prié de recourir aux explications de la page 170.

Pour l'acide formique ($\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) la combustion s'accompagne d'une augmentation de volume et la correction est négative. Calculée pour la température de 15° elle prend la valeur $- 0,28$ Cal.

Dans ce résumé de thermochimie nous ne voulons pas trop multiplier les données numériques. Nous nous contenterons de passer en revue quelques séries importantes de substances. Les chaleurs de *combustion* et de *formation* seront indiquées pour la température de 15° , sous pression constante et à partir du carbone diamant.

Hydrocarbures.

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION		CHALEUR DE COMBUSTION
		Gaz	Liquide	
Méthane	CH_4	18,8		213,5 Cal.
Ethane	$\text{C}_2 \text{H}_6$	23,3		372,3
Propane	$\text{C}_3 \text{H}_8$	30,5		528,4
Butane normal	$\text{C}_4 \text{H}_{10}$	35,0		687,2
Hexane »	$\text{C}_6 \text{H}_{14}$		57,6	991,2
Di-isopropyle	Id.	49,9		998,9
Ethylène	$\text{C}_2 \text{H}_4$	- 14,6		341,1
Propylène	$\text{C}_3 \text{H}_6$	- 9,4		499,3
Iso-butylène	$\text{C}_4 \text{H}_8$	2,6		650,2
Amylène (ordinaire)	$\text{C}_5 \text{H}_{10}$	7,3		811,3
Acétylène	$\text{C}_2 \text{H}_2$	- 58,1		315,7

La chaleur de combustion de 2C et de 3H_2 étant égale, d'après *Berthelot*, à $94,3 \times 2 + 69 \times 3$ ou 395,6 Cal., et la combustion de l'*éthane* dégageant 372,3 Cal., la différence de

23,3 Cal. représente la chaleur de formation de cet hydrocarbure.

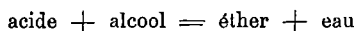
On remarquera que pour les hydrocarbures saturés gazeux une différence de CH_2 dans la constitution moléculaire correspond à une différence à peu près constante (d'environ 158 Cal.) dans la chaleur de combustion. Une régularité du même genre se laisse constater pour d'autres séries homologues.

Alcools et acides de la série grasse.

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION				CHALEUR DE COMBUSTION
		Gas	Liquide	Solide	Dissous	
Alcool méthylique	$\text{CH}_3 \text{OH}$	53,3	61,7*		63,7	170,6 Cal.
» éthylique	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}$	59,8	69,9*		72,4	325,7
» propylique	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{OH}$	68,6	78,6*		81,7	480,3
» isopropylique	Id.		80,6*		84,4	478,3
» isobutylique	$\text{C}_4 \text{H}_9 \text{OH}$		85,5*		88,4	636,7
» amylique (ordin.)	$\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{O}$	80,9	91,6*		94,4	793,9
» caprylique	$\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{OH}$		113,3*			1262,1
Glycérine	$\text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}_3$		161,7*	165,6	167,1	397,2
Acide formique	$\text{CH}_2 \text{O}_2$	96,7	101,5*	104,0	101,6	61,7
» acétique	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	vers 100° 112,1	117,1*	119,7	117,6	209,4
» propionique	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$	vers 120° 112,5	122,5*		123,1	367,4
» butyrique	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$		128,8*		129,4	524,4
» iso butyrique	Id.		135,2*		136,2	518,0
» palmitique	$\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}_2$			241,0*		2371,8
» stéarique	$\text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{O}_2$			214,0		2398,4
				227,6*		2677,8
				201,6		2711,8

N. B. — Les chaleurs de formation marquées d'un signe * sont celles qui découlent directement des chaleurs de combustion.

Ethers composés des acides organiques. — Leur chaleur de combustion est le plus souvent un peu supérieure à la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide (1). La réaction



est donc légèrement endothermique. Aussi est-elle généralement lente et incomplète.

Les tableaux suivants sont importants au point de vue de la physiologie.

Hydrates de carbone.

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION — Etat solide	CHALEUR DE COMBUSTION
Dextrose	$C_6 H_{12} O_6$	302,6	677,2 Cal.
Fructose (lévulose)	Id.	303,9	675,9
Galactose	Id.	309,9	669,9
Saccharose	$C_{12} H_{22} O_{11}$	535,6	1355,0
Lactose	Id.	537,4	1351,4
Maltose	Id.	538,1	1350,7
Dextrine	$(C_6 H_{10} O_5)_n$	n. 243,6	n. 667,2
Amidon	Id.	n. 225,9	n. 684,9
Cellulose	Id.	n. 230,4	n. 680,4
Glycogène	Id.	n. 231,9	n. 678,9

(1) Un des éthers les plus intéressants est la *nitroglycérine* $C_3H_5(NO_2)_3$. Sa chaleur de formation (à l'état liquide) est de 92,2 Cal. et sa chaleur de combustion (ou de détonation) de 361,2 Cal.

En moyenne la chaleur de combustion d'une quantité de ces substances renfermant 1 gramme de carbone peut être évaluée à 9,4 Cal.

Graisses naturelles. — On a trouvé que la combustion d'un gramme de graisse animale ou d'huile végétale dégage en moyenne 9,5 calories. Pour le beurre ce chiffre descend à 9,23 Cal. La combustion d'une quantité de graisse renfermant un gramme de carbone dégage 12,4 Cal.

Matières albuminoïdes.

	CHALEUR DE COMBUSTION		CHALEUR DE FORMATION	
	d'un gramme de matière	d'un poids de matière contenant un gramme de carbone	d'un gramme de matière	d'un poids de matière contenant un gramme de carbone
Albumine d'œuf.	5,69	10,99	0,874	1,689 Cal
Fibrine	5,53	10,82	0,918	1,796
Chair dégraissée	5,73	10,67	1,137	2,117
Hémoglobine	5,91	10,68	1,066	1,931
Caséine	5,63	11,08	0,927	1,825
Jaune d'œuf (à 7 % d'azote)	8,124	12,05	0,828	1,228
Gluten	5,995	10,88	0,999	1,795
Peptone	5,299	10,576		
<i>Moyenne</i>	5,691	10,870		

Ces chiffres sont de *Berthelot et André*. Ils sont suffisamment d'accord avec ceux de *Stohmann*.

Remarquons tout d'abord que dans l'économie animale, la combustion des substances albuminoïdes ne va pas jusqu'à

donner de l'azote libre, mais s'arrête à la production de dérivés amidés plus ou moins complexes. Chez l'homme, les 80 à 85 centièmes de l'azote passent à l'état d'urée. Si l'élimination se faisait entièrement sous cette forme, la combustion d'une quantité de substance albuminoïde renfermant 1 gramme de carbone se trouverait réduite à 9,13 Cal.

Certaines autres formes d'élimination de l'azote donnent lieu à une déperdition de chaleur encore plus considérable ainsi que le montre le tableau suivant :

	COMBUSTION TOTALE d'une molécule-gramme	COMBUSTION ORGANIQUE (tous corps dissous, l'azote éliminé comme urée).
Urée $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	151,5 Cal.	(Chiffres de Berthelot et Petit ou de Berthelot et André).
Acide urique $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. .	461,4 »	175,8 Cal.
— hippurique $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$.	1012,9 »	982,8 »
Glycocolle $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	234,9 »	167,3 »
Alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	389,2 »	327,5 »
Leucine $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	855,9 »	811,2 »
Tyrosine $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	1071,2 »	942,6 »

Une remarque générale qui s'applique à tous ces composés (sauf l'urée et la leucine) est que la chaleur de combustion observée surpasse la valeur calculée d'après l'hypothèse de *Dulong* (ou de *Welter*). Ces savants admettaient que l'on obtient la chaleur de combustion d'une matière organique en éliminant comme eau autant d'hydrogène que possible, et en additionnant ensuite les chaleurs de combustion de l'hydrogène restant et du carbone, considérés comme étant à l'état libre. D'après cette théorie, la chaleur de combustion d'un hydrate de carbone serait égale à celle du carbone renfermé dans la molécule (en réalité, elle est plus grande).

Substances aromatiques.

NOM	FORMULE	CHALEUR DE FORMATION				CHALEUR DE COMBUSTION
		Gaz	Liquide	Solide	Dissous	
Benzol	$C_6 H_6$	- 11,3 *				784,1
			- 4,1	- 1,8		
Naphtaline	$C_{10} H_8$		- 27,4	- 22,8 *		1241,8
Phénol	$C_6 H_6 O$		34,5	36,8 *	34,2	736,0
Résorcine	$C_6 H_6 O_2$			89,4 *	85,6	683,4
Hydroquinone	Id.			87,3 *	82,9	685,5
Pyrocatéchine	Id			87,6 *	84,1	685,2
Crésol (ortho)	$C_7 H_8 O$			56,3 *	54,2	879,8
» (meta)	Id.		55,1			881,0
» (para)	Id.		52,9	55,7 *	53,6	880,4
Acide benzoïque	$C_7 H_6 O_2$		91,9	94,2 *	87,7	772,9
Benzaldéhyde	$C_7 H_6 O$		25,4 *			841,7
Alcool benzylique	$C_7 H_8 O$		40,8 *			895,3
Benzoate de méthyle	$C_8 H_8 O_2$		86,8 *			944,0
Acide salicylique	$C_7 H_6 O_3$			132,1 *	125,7	735,0
Ac. para oxybenzoïque	Id.			141,2 *	135,0	725,9
Ac. meta-oxybenzoïque	Id.			138,1 *	132,5	729,0
Aniline	$C_6 H_5 NH_2$	- 11,2 *				818,5
Azobenzol	$C_{12} H_{10} N_2$			- 79,2		1555,8
Nitrobenzol	$C_6 H_5 NO_2$		5,1	7,8		733,2
Meta-dinitrobenzol	$C_6 H_4 N_2 O_4$			6,8		697,0
Phénylhydrazine	$C_6 H_8 N_2$		36 *	38,6	36,5	805,8
Térébenthine	$C_{10} H_{16}$	- 5,2	4,2 *			1490,8
Camphre	$C_{10} H_{16} O$			80,3 *		1414,7

Le signe * désigne les chaleurs de formation directement calculées d'après les chaleurs de combustion.

Pour les homologues supérieurs de ces substances, on obtient des chiffres suffisamment approchés par l'addition de 155 Cal. par groupe CH_2 en plus. En général, pour les corps gras comme pour les substances aromatiques, l'isomérisie n'influe fortement sur les chaleurs de combustion que pour autant qu'elle modifie le genre des soudures qui existent entre les atomes de carbone (simple, double ou triple soudure).

LE SYSTÈME DE JULIUS THOMSEN.

Cet auteur a cru pouvoir déterminer la quantité de chaleur nécessaire à la volatilisation et à l'isolement d'un atome de carbone (volatilisation et isolement des atomes renfermés dans 12 grammes de carbone). Tout son système repose sur les données :

$$\begin{array}{l} (\text{C}, \text{O}) = 29,29 \text{ Calories} \\ (\text{C}, \text{O}_2) = 96,96 \text{ "} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{pour carbone amorphe et sous volume} \\ \text{constant } ^{(1)} \end{array} \right.$$

et sur l'hypothèse, *a priori* assez admissible, que les quatre atomicités du carbone sont identiques et que, par conséquent, les fixations successives du premier et du second atome d'oxygène doivent dégager la même quantité de chaleur. Si en apparence il n'en est pas ainsi, si les effets thermiques sont au contraire très différents (29,29 et 67,67), c'est que la pre-

⁽¹⁾ Pour discuter le système de *J. Thomsen* nous admettons momentanément les données fondamentales de cet auteur :

$$\begin{array}{l} (\text{H}_2, \text{O}) = 68,36 \text{ Cal. (eau liquide).} \\ (\text{C}, \text{O}_2) = 96,96 \text{ Cal. (par carbone amorphe).} \\ (\text{C}, \text{O}) = 29,0 \text{ Cal. (sous pression constante).} \\ (\text{C}, \text{O}) = 29,29 \text{ Cal. (sous volume constant).} \end{array}$$

Pour ce dernier chiffre l'augmentation provient de ce que, grâce aux conditions de l'expérience, on évite un travail extérieur équivalent à $\frac{1}{2}(0,58)$ Cal. — Voir page 170.

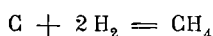
mière fixation d'oxygène doit fournir la chaleur nécessaire à l'isolement du carbone. Cet isolement absorbe

$$67,67 - 29,29 = 38,38 \text{ Cal.}$$

Thomsen procède alors à la détermination de l'effet thermique développé par les différents rapports qui s'établissent entre les atomes dans les molécules organiques. Pour les hydrocarbures (tous les produits étant supposés gazeux et à la température de 18°), il trouve :

	Sous pression constante.		Sous volume constant.
	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Chaleur de formation.
CH ₄	211,93 Cal.	21,75 Cal.	21,17 Cal.
C ₂ H ₂	310,05 "	— 47,77 "	— 47,77 "
C ₂ H ₄	333,35 "	— 2,71 "	— 3,29 "
C ₂ H ₆	370,44 "	28,56 "	27,40 "

Les chiffres de la dernière colonne dérivent de ceux de la deuxième par soustraction d'autant de fois 0,58 Cal. qu'il y a de volumes moléculaires disparus lors de la formation de la substance organique. Pour le méthane, la réaction



donne lieu à la condensation d'un volume moléculaire. La chaleur de *formation* sous volume constant est donc de

$$21,75 - 0,58 = 21,17 \text{ Cal.}$$

Passant maintenant à l'analyse de l'effet thermique accompagnant la formation des hydrocarbures et désignant par :

a , la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer la disgrégation d'un atome-gramme de carbone ;

v_1 , la chaleur dégagée lorsque deux atomes de carbone s'unissent par une simple soudure ;

v_2 , idem, par double soudure ;

v_3 , idem, par triple soudure ;

q , la quantité de chaleur dégagée lorsqu'un atome d'hydrogène se sépare de son voisin moléculaire et s'unit à un atome de carbone ; nous pouvons exprimer ces effets de la manière suivante :

$$\begin{aligned} (C, H_4) &= -d + 4q = 21,17 \text{ Cal.} \\ (C_2, H_2) &= -2d + v_3 + 2q = -47,77 \text{ " } \\ (C_2, H_4) &= -2d + v_2 + 4q = -3,29 \text{ " } \\ (C_2, H_6) &= -2d + v_1 + 6q = 27,40 \text{ " } \end{aligned}$$

La valeur de d nous est connue. Nous avons dès lors un système de quatre équations avec quatre inconnues, conduisant aux solutions :

$$v_3 = 0 ; \quad v_2 = v_1 = 14,2 ; \quad q = 15.$$

Tels sont les chiffres à l'aide desquels *Thomsen* a calculé la chaleur de *formation* d'un certain nombre d'autres hydrocarbures, et ses résultats théoriques ont été confirmés par l'expérience.

La chaleur de formation calculée du benzol est de $-55,08$ Cal. pour la formule de *Keulé*, et de $-12,48$ Cal. pour une formule quelconque à neuf simples soudures. La valeur déduite de la chaleur de combustion du benzol est égale à

$$786,84 - 799,35 = -12,51 \text{ Cal.}$$

sous pression constante, soit $-13,67$ Cal. à volume constant. Ce chiffre n'est d'accord avec aucun de ceux fournis par la théorie. Il convient pourtant assez bien à une formule à neuf simples soudures (¹).

Une fois la route ouverte, il a été possible à *Thomsen* de pousser plus loin et de déterminer l'effet thermique correspondant à d'autres rapports interatomiques. Il a étudié, par

¹) La chaleur de combustion du benzol (à l'état de vapeur, à 18°) est d'après *Thomsen* : 799,35 Cal.

exemple, la substitution successive de quatre atomes de chlore aux quatre atomes d'hydrogène du méthane, et a trouvé que ces quatre opérations successives ne dégagent pas la même quantité de chaleur. De même, il a trouvé que la fixation d'un (OH) sur un atome de carbone est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui varie suivant que le résultat de cette combinaison est un alcool ou un acide.

L'effet thermique de la fixation d'un atome ou d'un radical sur un carbone dépend donc, en une certaine mesure, des liaisons antérieurement contractées par ce dernier.

Et pourtant, l'hypothèse fondamentale du système est qu'un atome d'oxygène dégage la même quantité de chaleur en se fixant sur un atome de carbone isolé ou en se combinant à une molécule d'oxyde de carbone. Il me paraît qu'il y a là une contradiction entre les prémisses et les déductions finales ⁽¹⁾.

LA LOI DU TRAVAIL MAXIMUM (*Berthelot*).

La mécanique nous apprend qu'un système de points matériels se trouve en équilibre lorsque l'ensemble des forces actives sur le système a produit la quantité de travail la plus grande possible. Une règle très générale, qui pendant longtemps a été

⁽¹⁾ Aussi le système primitif de *Thomsen* n'a-t-il pas tenu. Mais ce savant est parvenu à établir des formules empiriques d'après lesquelles on peut calculer *a priori*, et avec une approximation suffisante, la chaleur de combustion (et de formation) des hydrocarbures. S'agit-il, par exemple, d'un hydrocarbure aromatique, la chaleur de combustion sera :

$$\frac{n}{2} 104,3 + 49,09 a + 105,47 b,$$

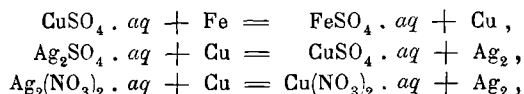
n étant le nombre des atomes d'hydrogène contenus dans la formule de l'hydrocarbure, a le nombre des soudures simples entre atomes de carbone et b le nombre des doubles soudures. Pour le benzol on trouve ainsi 776,58 Cal. ($a = 3$ et $b = 3$), et pour la naphthaline 1239 Cal. ($a = 6$ et $b = 5$).

N. B. — Les hydrocarbures à brûler sont supposés à l'état cristallin.

élevée à la hauteur d'un principe, détermine d'une manière analogue l'effet à produire par les forces qui agissent entre les atomes. *Tout changement accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur (Berthelot, 1879). Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet (Thomsen, 1853) (1).*

En général il en est bien ainsi et l'on peut dire que cette règle se trouve d'accord avec l'ensemble des faits observés. C'est ainsi qu'à une température peu élevée *l'eau n'est décomposée que par les métaux dont la chaleur d'oxydation est supérieure à celle de l'hydrogène*. Et de la même manière se trouve déterminée l'action des métaux sur les acides étendus : le métal ne se dissout en dégageant de l'hydrogène que s'il peut former un sel dont la chaleur de formation soit supérieure à celle de l'acide employé.

Le déplacement d'un métal par un autre dans une solution saline ne se fait également que dans le sens exothermique. Les réactions



se réalisent avec dégagement de chaleur (35 à 37 Cal.).

Les réactions par substitution directe sont, en général, conformes à la règle du travail maximum. Par combinaison avec l'hydrogène et les métaux, le chlore dégage plus de chaleur que le brome, et celui-ci plus que l'iode. Aussi l'acide iodhydrique et les iodures sont-ils décomposés par le brome et par le chlore, l'acide bromhydrique et les bromures par le chlore seulement.

D'autre part, l'iode se substitue au chlore lorsqu'on le fait

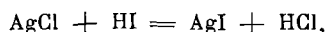
(1) Toute action simple ou complexe, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

agir sur l'acide chlorique, parce que la chaleur de formation de ce dernier acide est moindre que celle de l'acide iodique.

On ne saurait considérer comme étant en opposition avec la règle, dont nous poursuivons l'étude, certaines transformations endothermiques réalisées par une réaction dont l'ensemble produit un effet thermique positif.

Exemples :

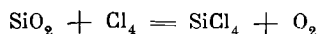
1° La transformation de l'iodure d'argent en chlorure par l'action directe du chlore dégage 14,8 Cal. Et pourtant, la transformation inverse est possible d'après la réaction



parce que cette double décomposition correspond à un dégagement de

$$- (29,0 - 6,4) + (14,2 + 22) = 13,6 \text{ Cal.}$$

2° La préparation du chlorure de silicium par l'action du chlore sur l'anhydride silicique est impossible, parce que la réaction



produirait un effet thermique de

$$- 179,6 + 121,8 = - 57,8 \text{ Cal.}$$

Mais la préparation réussit du moment que l'on opère à haute température en présence du carbone. Elle devient alors légèrement exothermique, si l'oxygène de l'acide silicique passe à l'état d'oxyde de carbone. La formation du chlorure d'aluminium (en partant de Al_2O_3) offre un exemple analogue.

Dans ces réactions, la transformation endothermique est possible grâce à un excédent de chaleur fourni par une transformation concomitante. C'est bien souvent par une compensation de ce genre que peuvent prendre naissance certaines combinaisons endothermiques par elles-mêmes.

Exemples :

1° Nous avons vu que

$$(H, I) = - 6,4 \text{ Cal.},$$

tandis que

$$(H_2, S) = 4,8 \text{ Cal.}$$

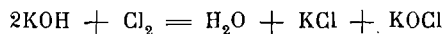
Aussi H_2S et I_2 n'exercent-ils aucune action l'un sur l'autre. Mais les tendances changent du tout au tout lorsqu'on opère en solution aqueuse étendue. Les chaleurs de dissolution peuvent alors fournir une énergie de secours, et la réaction



se fait parce qu'elle dégage environ

$$- 9,5 + 26,4 = 16,9 \text{ Cal.}$$

2° La préparation des combinaisons oxygénées du chlore par l'union directe des éléments donnerait lieu à une absorption de chaleur. Aussi ces substances ne prennent-elles naissance que conjointement avec des chlorures métalliques, par l'action du chlore sur les oxydes ou hydroxydes de certains métaux. La réaction



est exothermique et produit l'hypochlorite de potassium.

Ces exemples suffiront pour démontrer que l'existence de certaines combinaisons endothermiques n'est pas incompatible avec la loi du travail maximum : elles prennent naissance dans des réactions dont l'ensemble est exothermique. Du reste, ces combinaisons sont assez instables, et si leur formation ne réussit que par des moyens détournés, leur décomposition est généralement facile et souvent même spontanée.

La difficulté devient plus sérieuse lorsqu'il s'agit d'interpréter des réactions qui sont endothermiques dans leur ensemble. Parmi ces dernières il y en a qui ne tombent pas sous l'application du principe de *Berthelot* parce qu'elles ne se réalisent

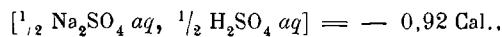
qu'à très haute température ou sous l'influence d'une énergie étrangère. Telles sont la préparation du sulfure de carbone, la formation de l'acétylène au sein de l'arc voltaïque ; telles encore les synthèses par réduction qui se passent sous l'influence de la lumière dans les parties vertes des plantes.

Mais il y a aussi des réactions endothermiques qui se produisent spontanément, à la température ordinaire et sans être provoquées par une énergie extérieure.

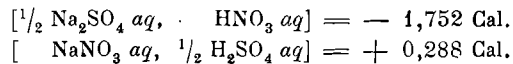
Exemples :

a) Beaucoup de chaleurs de dissolution sont négatives. Le chlorure de sodium notamment absorbe 1,1 Cal., et son affinité pour l'eau est telle qu'un mélange de sel et de glace se liquéfie en absorbant, outre la chaleur de dissolution du sel, la chaleur latente de fusion de la glace.

b) Dans la quatrième partie de cet ouvrage (à propos des équilibres chimiques) on rencontrera de nombreux exemples de *réactions réversibles*, qui, suivant les conditions de l'expérience, se font dans un sens ou dans l'autre, avec dégagement ou avec absorption de chaleur. Pour le moment il suffira de rappeler l'équation déjà citée au chapitre relatif aux phénomènes de neutralisation :



et de mettre en parallèle les deux réactions suivantes, expérimentalement étudiées par *Thomsen* :



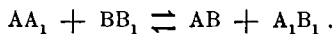
Ces réactions partent de deux systèmes initiaux différents (sulfate + acide nitrique et nitrate + acide sulfurique), et aboutissent à un même équilibre final. Or, cet équilibre s'établit quel que soit le signe thermique de la transposition préalable: la réaction thermonégative est donc tout aussi normale que son antagoniste.

Ces faits démontrent à toute évidence que *la loi du travail maximum* n'a pas la valeur d'un principe. Elle n'est qu'une règle plus ou moins générale, dont l'origine est empirique plutôt que profondément scientifique.

Pour mieux appuyer cette conclusion je citerai dès maintenant *le théorème de Le Chatelier* d'après lequel : lorsque l'équilibre d'un système est dérangé par une influence extérieure, l'établissement d'un équilibre nouveau s'accompagne d'effets qui réagissent contre cette influence. En thermochimie nous dirons : si, par un changement de température, nous rompons l'équilibre d'un système (¹), nous provoquons une transposition dont l'effet thermique s'oppose au changement de température. En refroidissant le système, nous provoquons des échanges exothermiques; en le chauffant, nous favorisons au contraire les transpositions endothermiques. Celles-ci rentrent donc bien dans l'ordre naturel des choses, et paraissent devoir se réaliser surtout à haute température (²).

Remarque. — Je me suis borné pour le moment à exposer la loi du travail maximum à un point de vue plus ou moins empirique. Une discussion plus approfondie sera présentée dans la cinquième partie de cet ouvrage.

(¹) Il s'agit, par exemple, de l'équilibre d'une réaction réversible



(²) La formation de l'acétylène au sein de l'arc voltaïque dans une atmosphère d'hydrogène, peut ici servir d'exemple. Parmi les transformations que la métallurgie réalise à haute température, il y en a plusieurs qui sont endothermiques.

II. — L'électrochimie.

Une forme quelconque de l'énergie se laisse exprimer par le produit de deux facteurs dont l'un représente une *quantité* et l'autre une *tension*. Lorsque nous soulevons un objet pour le placer à une certaine hauteur au-dessus du sol, l'*énergie potentielle* acquise vaut $p \times e$, c'est-à-dire le poids de l'objet (la résistance vaincue) multiplié par la hauteur atteinte (la longueur du chemin parcouru). Lorsque l'objet ainsi soulevé tombe, sous l'influence de la pesanteur, il arrive au sol avec une vitesse v en vertu de laquelle il représente une *énergie virtuelle* $\frac{mv^2}{2}$, m désignant la masse du corps en question.

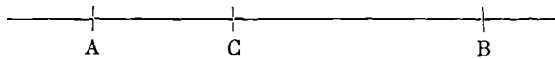
Nous savons que $\frac{mv^2}{2}$ est équivalent à $p \times e$.

Le supplément d'énergie dont un corps devient dépositaire lorsque nous élevons sa température d'un certain nombre de degrés, est égal à la capacité calorifique du corps (quantité) multipliée par l'élévation de température (tension).

D'une manière analogue, pour évaluer l'énergie développée par un courant électrique, nous devons tenir compte de la quantité de l'électricité écoulee et de sa perte de tension (chute de potentiel).

LOI D'OHM.

Considérons une portion de conducteur limitée par les sections A et B.



L'*intensité* du courant, c'est-à-dire la *quantité d'électri-*

ité ⁽¹⁾ qui, en une seconde, traverse une section quelconque C, est proportionnelle à la *force électromotrice* active ⁽²⁾, et inversement proportionnelle à la *résistance* de la portion de conducteur considérée :

$$i = \frac{e}{r}.$$

LOI DE JOULE.

La dépense d'*énergie* électrique faite par seconde entre deux sections d'un conducteur a pour expression le produit de l'intensité du courant par sa perte de force électromotrice.

$$t = ie = ri^2.$$

Pour trouver aux facteurs *i*, *e*, *r*, une expression numérique, nous devons les rapporter à des UNITÉS bien déterminées. Ces unités ont été rattachées au système C. G. S. et choisies de telle façon que l'*unité d'énergie électrique* soit équivalente à 10 millions d'ergs (erg = dyne × centimètre). En d'autres termes, *sous l'influence de l'unité de tension, un conducteur offrant l'unité de résistance* laisse passer un courant d'une unité d'intensité. *En une seconde il s'écoule alors une quantité d'électricité dont l'énergie e × i vaut 10⁷ ergs.*

La définition théorique des unités est tirée de phénomènes électrostatiques ou électromagnétiques. Cette définition ne nous intéresse que médiocrement, et peut être passée sous silence. Nous donnons directement la valeur des *unités pratiques* actuellement en usage.

L'unité de *tension* ou de force électromotrice s'appelle *volt*. Elle est choisie de telle façon que la tension d'un *élément Daniell* est voisine de 1,1 volt.

⁽¹⁾ Le terme *intensité de courant* est consacré par l'usage. Nous ferons remarquer qu'il représente le facteur *quantité* de l'énergie électrique.

⁽²⁾ C'est-à-dire à la chute de potentiel entre les points A et B.

L'unité de *résistance* est l'*ohm*. C'est exactement la résistance à 0° d'une colonne de mercure ayant une section de 1 millimètre carré et une longueur de 1^m,063 (l'ohm légal ne mesure que 1^m,060, l'unité de *Siemens* mesure 1 mètre).

L'unité d'*intensité* s'appelle *ampère* : elle est l'intensité d'un courant qui circule dans un conducteur ayant une résistance d'un ohm, sous l'action d'une force électromotrice d'un volt. En une seconde, ce courant débite l'unité de *quantité* ou *coulomb*.

Lorsqu'un *coulomb* éprouve une chute de potentiel d'un *volt*, une quantité d'électricité équivalente à 10⁷ ergs se trouve transformée en une autre modification de l'énergie (chaleur, lumière, mouvement, énergie chimique, etc.).

Étant donné qu'une *calorie* vaut environ 42700 gramme-centimètres de travail, ou 41830000 ergs, nous trouvons les équivalences suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Un volt-coulomb} &= 10\,000\,000 \text{ d'ergs} \\ &\text{ou } 10\,200 \text{ gramme-centimètres de travail;} \\ &= 0,239 \text{ calorie} \\ &\text{ou } 1 \text{ joule }^{(1)}. \end{aligned}$$

LA LOI DE FARADAY.

Les corps qui laissent passer l'électricité peuvent se comporter de deux façons différentes. Les *conducteurs de première classe*, tels que les métaux, certaines variétés de charbon, etc., transmettent le courant électrique sans subir de transformation chimique. Leur conductivité diminue généralement à mesure que la température s'élève.

(¹) Le *joule* est une unité d'énergie calorique égale à 0,239 calorie, et équivalente à 10⁷ ergs ou à 1 volt-coulomb.

Remarque. — Le *Watt* est l'unité de puissance électrique et vaut un volt-coulomb par seconde, ou 10⁷ ergs par seconde ou $\frac{1}{736}$ cheval-vapeur

Les *conducteurs de deuxième classe* ou *électrolytes* ne transmettent le courant que grâce à une décomposition chimique. Dans le plus grand nombre des cas leur conductivité augmente avec la température. A ce groupe appartiennent les sels fondus ou dissous, les bases et les acides en solution aqueuse. Le passage du courant a pour effet de décomposer ces corps en leurs *ions*. Le cation, de nature électro-positive, se sépare sur l'électrode négative ou cathode. L'anion remonte le courant et se sépare sur l'anode. Voici quelques exemples de décomposition électrolytique :

	Cations.	Anions.		Cations.	Anions.
KCl . . .	K	Cl	FeCy ₆ K ₄ . . .	K ₄	FeCy ₆
K ₂ SO ₄ . . .	K ₂	SO ₄	FeCy ₆ K ₃ . . .	K ₃	FeCy ₆
KC ₂ H ₃ O ₂ . . .	K	C ₂ H ₃ O ₂			

On sait que les ions séparés par l'électrolyse ne *restent* pas toujours libres, mais réagissent fréquemment avec l'électrode ou avec le dissolvant.

Les phénomènes d'électrolyse sont réglés par la *loi de Faraday*. Lorsque des QUANTITÉS égales d'électricité traversent différents électrolytes, elles emploient pour leur transport des quantités équivalentes de ces électrolytes. L'équivalent d'un ion est égal au poids atomique de cet ion divisé par sa valence. Supposons que dans le circuit d'un même courant nous intercalions simultanément une solution de AgNO₃, une de CuSO₄ et une autre de SbCl₃ ; les éléments et radicaux séparés seront dans la proportion suivante :

108 d'argent,	62 de NO ₃	}	Ag, Cu et Sb se déposent sur la cathode. — Les résidus acides agissent (généralement) sur l'eau, et dégagent une quantité équivalente d'oxygène.
$\frac{63,6}{2}$ de cuivre,	$\frac{96}{2}$ de SO ₄		
$\frac{120}{3}$ d'antimoine,	35,5 de Cl		

L'équivalent électrochimique d'un élément est sujet aux mêmes variations que son atomicité. Pour le cuivre, ou aura $\frac{63,6}{2}$ ou 63,6, suivant qu'il s'agit d'une combinaison cuivrique

ou cuivreuse. Pour les sels ferreux et ferriques, on aura de même les équivalents $\frac{56}{2}$ et $\frac{56}{3}$. Dans le ferrocyanure de potassium l'équivalent du radical négatif est $\frac{\text{FeCy}_6}{4}$ tandis qu'il est $\frac{\text{FeCy}_6}{3}$ dans le ferricyanure. Et ainsi de suite.

Revenons maintenant à nos unités électriques et mettons-les en rapport avec les phénomènes d'électrolyse. Il résulte des travaux de *Kohlrausch* et de *Lord Rayleigh* qu'un courant d'un ampère, agissant pendant une seconde sur une solution de nitrate d'argent, dépose sur la cathode 0,001118 gr. de métal. *Un coulomb* met donc en liberté la 96540^e partie d'un équivalent d'argent et la même fraction d'équivalent de l'ion négatif NO_3 ; de sorte que la décomposition d'un équivalent gramme de sel argentique correspond au passage de 96540 coulombs.

Or, d'après la *loi de Faraday*, cette conclusion n'intéresse pas seulement le sel que nous venons de citer, mais s'applique à la généralité des substances électrolysables : *la décomposition d'un équivalent gramme de n'importe quel électrolyte demande le passage de 96540 coulombs* (1).

Remarque. — La *loi de Faraday* ne parle que de l'un des facteurs de l'énergie électrique, notamment de la *quantité*. Elle ne tient aucun compte de l'autre facteur : chute de potentiel.

Les relations que nous venons de trouver ne s'appliquent pas seulement aux décompositions électrolytiques. Elles sont vraies aussi pour les réactions productives d'électricité et permettent de *calculer la force électromotrice des piles*. Dans l'*élément Daniell*, par exemple, nous trouvons une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc et une lame

(1) 48270 unités d'électricité positive vont avec le cation (dans le sens du courant), et une quantité égale d'électricité négative accompagne l'anion (dans le sens opposé).

de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre, les deux liquides étant séparés par un vase poreux. La réaction chimique revient, en dernière analyse, au déplacement de Cu par Zn



et dégage par atome de zinc dissous :

$$(\text{Zn}, \text{S}, \text{O}_4, \text{aq}) - (\text{Cu}, \text{S}, \text{O}_4, \text{aq}) = 248,0 - 197,5 = 50,5 \text{ Cal.}$$

Donc, pour un équivalent de zinc, 25250 petites calories ou $25250 \times 4,183$ joules.

Si toute cette énergie calorique se trouve intégralement transformée en électricité, nous devons obtenir 104680 *unités d'énergie électrique* (car joule = volt-coulomb). Mais nous savons par la loi de Faraday que la *quantité* d'électricité mise en mouvement est de 96540 coulombs. L'énergie développée par la pile sera donc $96540 \times E$, si nous exprimons par cette lettre la force électromotrice. De l'équation

$$96540 \times E = 104680$$

nous déduisons

$$E = 1,085 \text{ volt.}$$

Ce chiffre théorique concorde de très près avec la réalité.

L'énergie d'un couple se trouve nécessairement en rapport avec la quantité de chaleur dégagée par la réaction chimique. Mais l'accord entre la force électromotrice calculée et le résultat de l'expérience n'est pas toujours parfait. Il y a des couples qui s'échauffent en fonctionnant, dans lesquels, par conséquent, l'énergie chimique ne se trouve pas intégralement transformée en électricité : leur force électromotrice diminue quand on élève la température. Il y en a aussi qui se refroidissent, empruntent de la chaleur au milieu ambiant et donnent un rendement supérieur à la théorie : leur force électromotrice augmente avec la température (*von Helmholtz*). On connaît même des éléments qui ne disposent en réalité d'aucune

énergie chimique et dont l'activité est entièrement basée sur l'énergie calorifique du milieu ambiant. Voici quelques exemples de ces couples, dits *de concentration* :

Amalgame de zinc	
concentré . . .	Solution de sulfate de zinc Amalgame de zinc pauvre.
Amalgame de cadmium concen-	
tré	Solution d'iodure de cadmium Amalgame de cadmium étendu.
Argent. . . .	Solution concentrée (0,1 normale) de nitrate d'argent. . . . Solution étendue (0,01 normale) de nitrate d'argent . . . Argent.
Etc., etc.	

Je dirai un mot de cette dernière pile dont la force électromotrice atteint à 18 degrés 0,055 volt (d'après *Nernst*). Son activité provient de ce que les solutions mises en présence tendent à égaliser leur concentration. La solution étendue dissout du métal, et la solution concentrée en dépose une égale quantité sur l'électrode opposée. Tandis que l'ion Ag, et avec lui l'électricité positive, va de la solution étendue vers la solution concentrée, une quantité correspondante de l'ion NO_3 vient à sa rencontre. Et ces échanges tendent à uniformiser les concentrations.

Dans les deux autres exemples cités, c'est la concentration des amalgames qui tend à devenir uniforme.

Nous aurons l'occasion de reprendre cette étude d'une manière plus approfondie.

INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS.

Après cet exposé général, il convient de donner des indications pratiques concernant les principales recherches électrochimiques. Je ferai toutefois observer que la description détaillée de tous les appareils offrant quelque importance m'entraînerait à donner à ce chapitre un développement outré, sortant tout à fait du cadre de ce traité. Je me bornerai donc à des indications sommaires concernant les opérations les plus essentielles.

Parmi les appareils auxiliaires d'un laboratoire électrochimique figurent en première ligne les PILES ÉTALONS. Je citerai les combinaisons *Daniell-Fleming*, *Gouy*, *Clark*, *Weston*.

Ce dernier élément se compose d'une électrode de cadmium amalgamé, plongée dans une solution saturée de sulfate de cadmium (en présence d'un excès de sel non dissous), et d'une électrode de mercure recouverte de sulfate mercurieux. La force électromotrice est de 1,0186 volt, quasi indépendante de la température.

Wilhelm Ostwald recommande un élément de 1 volt et à très faible coefficient de température. Voici la combinaison : zinc amalgamé, solution de $ZnCl_2$ (de densité 1,409), calomel, mercure. Une solution zincique plus étendue donne une tension plus forte, une solution plus concentrée produit une tension moindre. On compare l'élément avec un étalon *Weston* et par l'addition d'eau ou de chlorure de zinc on amène le potentiel à être exactement de 1 volt. Le coefficient de température est inférieur à + 0,00007 volt (la tension augmente très légèrement avec la température).

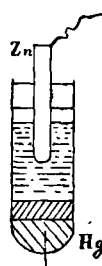


FIG. 46.

Sources d'électricité. — Pour courants de faible intensité on prend de préférence les éléments *Leclanché*. Leur force électromotrice est de 1,2 à 1,3 volt, et assez constante. Pour des courants énergiques et de longue durée, les accumulateurs

et les « cupron-elemente » rendent les meilleurs services. On pourrait employer avantageusement les piles thermo-électriques, si la plupart de ces instruments n'étaient trop facilement détruits par le surchauffage. La nouvelle *pile Gulcher* paraît cependant être assez robuste.

Je laisse aux traités spéciaux la description des conducteurs, des clefs, des contacts, des commutateurs, etc., et passe immédiatement aux INSTRUMENTS DE MESURE.

Pour évaluer directement l'INTENSITÉ D'UN COURANT d'une certaine force on peut faire usage d'un *voltamètre* ou d'une *boussole des tangentes*. Pour des courants de faible intensité les *galvanomètres* rendent les meilleurs services. J'ajouterai que parmi les *ampèremètres* à aiguille indicatrice on trouve actuellement de bons instruments, qui sont parfaitement utilisables pour usages électrochimiques pourvu que l'opérateur soit à même de contrôler de temps en temps l'exactitude de la graduation.

Pour mesurer une CHUTE DE POTENTIEL entre deux points d'un conducteur, on peut installer entre ces points un circuit dérivé comprenant un *voltmètre* à aiguille indicatrice. Mais lorsqu'il s'agit d'un travail vraiment scientifique, on préfère généralement ramener la mesure d'une FORCE ÉLECTROMOTRICE à celle d'une résistance, en recourant à la *méthode compensatrice de Poggendorff*. A cet effet on doit

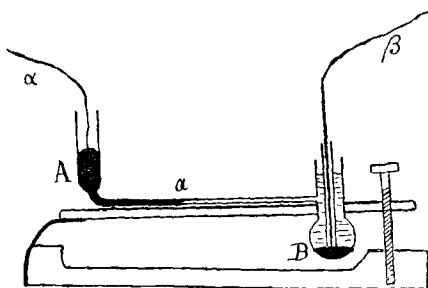


FIG. 47.

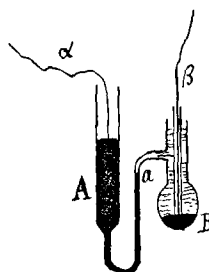


FIG. 48.

posséder un indicateur d'absence de courant (un « null-instrument »), par exemple une forme simplifiée de l'*électromètre à mercure de Lippmann*.

L'appareil se compose d'un tube vertical A continué inférieurement par une portion effilée d'un diamètre intérieur très petit ($0^{\text{mm}},5$), laquelle communique avec le réservoir B. Le tube A contient une colonne de mercure qui pénètre par son poids dans le tube étroit et y vient au contact d'une colonne capillaire d'acide sulfurique étendu (1 vol. en 6 vol. d'eau). Le réservoir B renferme également de l'acide sulfurique étendu, mais son fond est couvert d'une couche de mercure. Deux fils de platine α et β (ce dernier séparé de l'acide par une gaine de verre) servent à fermer l'appareil sur lui-même ou à l'interposer dans un circuit. Lorsque l'appareil est fermé sur lui-même (par la jonction des fils α et β), le mercure de la branche capillaire s'arrête en une position d'équilibre qui détermine le zéro de l'appareil. Vient-on maintenant à intercaler entre α et β une différence de potentiel e , on observe que le ménisque mercuriel se déplace et prend une nouvelle position d'équilibre. L'importance du déplacement dépend de la valeur de e , et peut, entre des limites assez étroites ($0,1$ volt), lui servir de mesure ⁽¹⁾.

Voici maintenant le principe et l'application de la *méthode de Poggendorff*.

Dans la figure schématique n° 49, E représente une pile à courant constant, dont la force électromotrice doit être supérieure à celle de la pile à mesurer. Elle est fermée par un circuit dont font partie une résistance R variable au gré de l'opérateur et une résistance fixe AB. La différence de potentiel aux points A et B dépend de la force de la pile E et de la résistance auxiliaire R.

(1) Le déplacement du mercure n'est qu'un phénomène secondaire et résulte d'une modification produite dans la tension superficielle des surfaces métalliques. — Pour que le ménisque (capillaire) reste propre et net, la masse mercurielle A ne peut jamais être mise en rapport qu'avec un pôle négatif, et la polarisation ne doit jamais dépasser 1 volt.

La lecture de l'instrument se fait le mieux à l'aide d'un microscope à faible grossissement, muni d'un oculaire à échelle micrométrique. L'électromètre *Lippmann* sert le plus souvent comme « null-instrument », destiné à démontrer l'équilibre des potentiels.

Un circuit secondaire $\alpha\beta$ comprend éventuellement une pile π et un galvanomètre ou un électromètre. L'une de ses extrémités (α) est fixée en A, tandis que l'autre peut glisser le

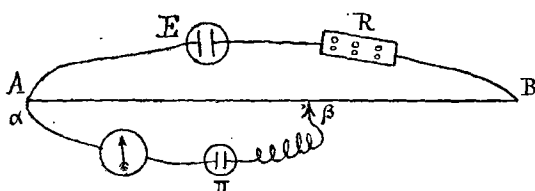


FIG. 49.

long de la résistance graduée AB par un contact mobile β . Si le contact mobile se trouvait ramené au point A, le courant envoyé par E dans la dérivation $\alpha\beta$ serait nul. Mais à mesure que β se déplace vers la droite, la différence de potentiel entre les points α et β s'accroît et le courant dérivé en $\alpha\beta$ augmente d'intensité.

Une pile π étant mise en opposition au courant dérivé, si nous faisons glisser le contact mobile de A vers B, il vient un moment où les potentiels antagonistes se font exactement équilibre et où le galvanomètre indique l'absence de courant dans le circuit $\alpha\beta$. Si pour la pile π étudiée, l'équilibre des potentiels se manifeste lorsque le contact mobile touche au point β_0 de la résistance fixe, tandis que pour une pile étalon π_0 le même phénomène se réalise au point β_0 , il est évident que les forces électromotrices des deux éléments seront entre elles comme les longueurs $\alpha\beta$ et $\alpha\beta_0$. L'équation $\alpha\beta : \alpha\beta_0 = e : e_0$ ne renferme qu'une seule inconnue et donne e en fonction de e_0 (force électromotrice du couple étalon).

En pratique, la résistance AB doit être assez considérable. Elle consiste fréquemment en une planchette qui porte une série de 21 tiges métalliques, pouvant par leur extrémité supérieure être mises en communication avec un circuit, et reliées inférieurement par des résistances de 10 ou de 100 ohms (fig. 50).

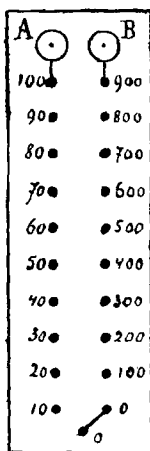


FIG. 50.

Cette résistance totale de 1,000 ohms, plus encore une résistance auxiliaire R , est introduite dans le circuit d'un élément *Leclanché* E (fig. 51). En modifiant R on fait en sorte qu'entre les bornes A et B règne une différence de potentiel égale à 1 volt ⁽¹⁾.

Entre les boutons 0—0, il n'y a aucune différence de potentiel, puisqu'ils sont directement reliés entre eux. Mais à mesure que l'on avance vers la droite ou vers la gauche, la différence de potentiel s'accroît. Si nous considérons, par exemple, les boutons 100 et 60, nous aurons une différence de 0,1 + 0,06, soit 0,16 volt.

Supposons maintenant que dans un circuit dérivé se trouvent placés :

- 1° Une pile π à étudier, en opposition au courant principal émanant de E ;
- 2° Un électromètre *Lippmann* ;
- 3° Éventuellement un ou plusieurs étalons de 1 volt (a, b, c, d, e, \dots) en opposition à l'élément π ;
- 4° Un commutateur permettant de fermer l'électromètre en lui-même ou de compléter le circuit dérivé en y intercalant l'électromètre.

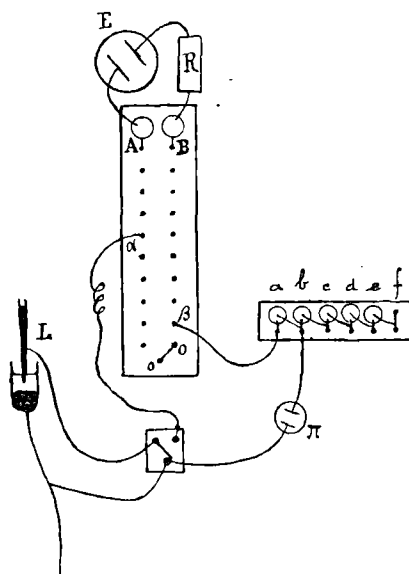


FIG. 51.

⁽¹⁾ Pour réaliser cette condition, on établit entre A et B un circuit dérivé comprenant un électromètre et, en opposition au courant principal, un étalon d'un volt. On modère ensuite la résistance R jusqu'à ce que l'électromètre indique l'équilibre des potentiels.

Après quelques tâtonnements, on parvient à donner aux extrémités α et β du fil secondaire des positions telles sur la résistance A — B que l'introduction momentanée de l'électromètre laisse le mercure à sa position d'équilibre.

Si, dans l'exemple figuré, cette condition se trouve réalisée, la force électromotrice mesurée est de 1,16 volt, car il faut tenir compte de l'intercalation opposée d'un étalon de 1 volt.

LA MESURE DES RÉSISTANCES.

Méthode du pont de Wheatstone.

Soient deux conducteurs dérivés ayant des potentiels P et P'

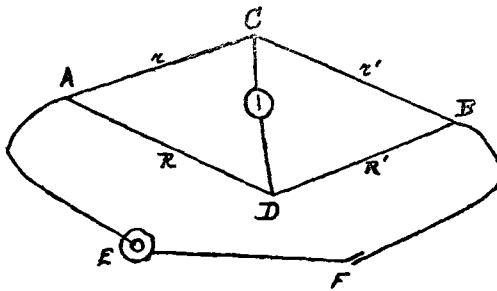


FIG. 52.

aux points de jonction A et B. Relions entre eux par un pont (muni d'un galvanomètre) deux points C et D ayant le même potentiel p , et appelons r et r' , R et R' les résistances des

quatre tronçons ainsi formés. Dans les conducteurs ACB, ADB, nous aurons conformément à la loi d'Ohm :

$$I = \frac{P - p}{r} = \frac{p - P'}{r'}, \quad '$$

$$I' = \frac{P - p}{R} = \frac{p - P'}{R'}.$$

Conclusion :

$$\frac{r}{R} = \frac{r'}{R'}.$$

Puisque nous supposons les deux points C et D au même potentiel il n'y aura aucun courant dans le pont et le galva-

nomètre sera au 0. Inversement, lorsque dans un pareil système le galvanomètre est au 0, les points C et D sont au même potentiel, et entre les résistances r , r' , R , R' existe la relation $\frac{r}{R} = \frac{r'}{R'}$.

En pratique, r et r' sont des résistances connues et modifiables à volonté, de 1, 10, 100, 1000 ... ohms. En R , on met une *boîte de résistance*, et en R' la résistance à mesurer. On dispose les clefs de la boîte de telle façon que le galvanomètre indique l'absence de courant. On connaît alors r , r' et R , et on peut calculer l'inconnue R' .

Remarque. — Pendant les tâtonnements que nécessite l'opération, le circuit de la pile reste ouvert. A l'aide du contact à ressort F, on établit le courant tout juste pendant les intervalles nécessaires à l'observation du galvanomètre.

Le pont de *Wheatstone* sert également à découper dans un fil de cuivre ou d'alliage une résistance égale à un étalon d'un ou plusieurs ohms. (Pour les détails, voir le *Hand-und Hilfsbuch* de W. Ostwald.)

LA CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES.

Nous abordons maintenant un sujet d'une importance telle qu'il est devenu une espèce de « Leitmotiv » dans plus d'un traité de chimie théorique. La conductivité des solutions électrolysables se trouve en rapport étroit avec certains phénomènes que nous avons déjà passés en revue, notamment avec la pression osmotique et l'abaissement du point de congélation. Comme toutes ces fonctions sont d'une étude relativement récente, on comprend qu'elles jouent un rôle prépondérant dans les préoccupations des théoriciens modernes.

Un courant ne peut traverser une solution saline et en faire l'électrolyse continue, que s'il est animé d'une *force électromotrice* suffisante pour vaincre les potentiels adverses

développés par la polarisation des électrodes (1). Mais si, par des artifices que nous étudierons bientôt, les effets de polarisation se trouvent neutralisés ou du moins réduits à un minimum négligeable, la moindre force électromotrice suffit pour produire un courant. Celui-ci n'est plus influencé dès lors que par la résistance proprement dite de la solution.

Pour évaluer en ohms la *résistance spécifique* d'une solution, nous considérons cette dernière sous la forme d'un cube ayant 1 centimètre de côté. La résistance de ce cube étant r , la fonction inverse $\frac{1}{r} = l$ nous représente la *conductivité*. En multipliant celle-ci par le nombre de centimètres cubes renfermant une molécule-gramme de la substance dissoute, nous obtenons la *conductivité moléculaire*, c'est-à-dire la conductivité que nous observerions si la quantité de solution renfermant une molécule-gramme du corps dissous se trouvait disposée entre deux larges électrodes distantes de 1 centimètre.

Pour appliquer nos définitions, nous prenons comme exemple une solution cinquantième-normale de chlorure de potassium (74^{gr},6 en 50 litres). D'après *Kohlrausch*, la conductivité spécifique conforme à notre définition est 0,0024. La conductivité moléculaire est donc $0,0024 \times 50\ 000 = 120$. Ces chiffres valent pour la température de 18°. A 25° la conductivité moléculaire devient 138,7 (2).

(1) Voir l'appendice à la cinquième partie de ce livre.

(2) Contrairement à nos définitions, *Kohlrausch* a longtemps mesuré les résistances non pas en ohms mais en unités Siemens. Il obtenait ainsi pour exprimer la résistance spécifique d'une solution un chiffre (environ) 1,063 fois trop fort, et pour la conductivité spécifique une valeur 1,063 fois trop faible. Telle est l'origine des chiffres historiques :

Solution $\frac{1}{50}$ normale de chlorure de potassium :

Conductivité spécifique	à 18° :	0,002244
"	moléculaire à 18° :	112,2
"	"	à 25° : 129,7.

Ces chiffres sont encore maintenus dans certains traités, et ne nuisent aucunement à la comparabilité des conductivités moléculaires que l'on en déduit pour d'autres solutions et d'autres sels. Il paraît cependant rationnel de les corriger.

Instruments. — Les effets de polarisation se laissent éviter, d'après *Kohlrausch*, par l'emploi de courants alternatifs de grande fréquence. L'ensemble du dispositif opératoire réalise un pont de *Wheatstone* dans lequel le galvanomètre, inutilisable en l'occurrence, se trouve remplacé par un téléphone. La bobine *B*, transformatrice du courant envoyé par la pile *P*, est de petit calibre et à vibrations très rapides. Les modèles construits pour usages médicaux conviennent parfaitement.

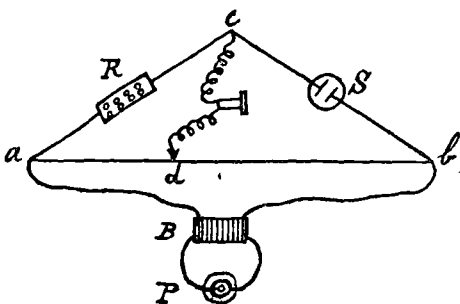


FIG. 53.

La boîte *R*, comprenant des étalons de 1, 10, 100, 1000... ohms, sert à intercaler en *ac* une résistance du même ordre de grandeur que celle de la cellule électrolytique *S*.

Le pont *cd* porte le téléphone *T* et se termine en *d* par un contact mobile glissant sur la résistance graduée *ab*.

Cette résistance consiste souvent en un fil de platine iridié, ayant $0^{\text{mm}},2$ de diamètre et 1 mètre de longueur. Ce fil est tendu au-dessus d'une planchette portant une échelle graduée en millimètres.

Comme la résistance des solutions varie entre des limites assez étendues, on est forcé de modifier en conséquence la forme du vase *S*. Si la conductivité à mesurer est relativement grande, on prend un vase semblable à celui qui est représenté par la figure 54. Si la conductivité est petite on rapproche davantage les électrodes, en faisant usage de la cellule électrolytique

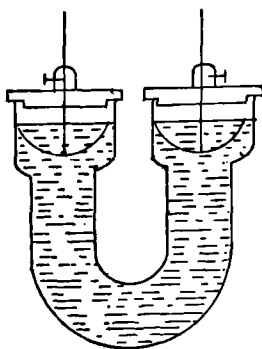


FIG. 54.

proposée par *Arrhénius* (fig. 55). — Les électrodes sont en platine, de diamètre variable, et généralement recouvertes d'une couche de noir de platine. — Les fils conducteurs sont soudés aux électrodes et soustraits au contact des liquides par une gaine de verre ou de caoutchouc (1).

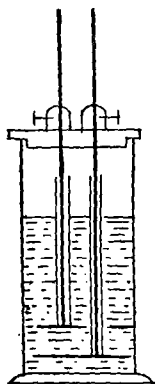


FIG. 55.

Mode opératoire. — On commence par déterminer ce que l'on appelle la *capacité de la cellule électrolytique*. A cet effet, on y introduit une solution de conductivité spécifique connue (par exemple une solution $\frac{1}{50}$ normale de KCl). Après avoir mis en mouvement le vibreur de la bobine, on déplace le contact mobile le long de la résistance graduée *ab* (fig. 53) jusqu'à ce que le téléphone se taise, ou du moins laisse reconnaître un maximum de silence. En ce moment, nous avons la relation :

$$R : ad = S : db.$$

Nous aurons donc pour la résistance cherchée :

$$S = \frac{R \cdot db}{ad},$$

et pour la conductivité cherchée :

$$\frac{1}{S} = \frac{ad}{R \cdot db}.$$

(1) Je ne puis tenir compte que de la méthode la plus usuelle et des appareils les plus fréquemment employés. Comme monographie à consulter, je citerai le livre de KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898. Je signale également à l'attention du lecteur une étude de LIVINGSTON, MORGAN et HILDBURGH, *Journ. of the American chem. Society*, 23, 304, et *Chemisches Centralblatt*, 1900, II, 76. Dans ce dernier travail on trouvera le moyen de concilier l'emploi du galvanomètre avec celui de courants alternatifs.

Mais nous opérons avec une solution de conductivité spécifique connue l . De la relation

$$l = k \times \frac{ad}{R \cdot db}$$

nous tirons la valeur k , que nous appelons la *capacité* du vase électrolytique employé. Cette capacité est le facteur par lequel nous devons multiplier les indications directes obtenues au moyen de ce vase, pour les transformer en conductivités spécifiques conformes à notre définition.

Si maintenant dans la même cellule, *non modifiée*, nous introduisons un liquide de conductivité inconnue, nous trouvons une *nouvelle valeur*

$$\frac{1}{S'} = \frac{ad'}{R' \cdot bd'}$$

Multipliant par k , nous trouverons la *conductivité spécifique* cherchée. Multipliant cette dernière par v (le nombre de centimètres cubes occupé par une molécule-gramme de substance dissoute), nous aurons la *conductivité moléculaire* :

$$\mu = k \frac{v \cdot ad'}{R' \cdot bd'}$$

Remarques :

1° En pratique, la conductivité se trouve le plus souvent rapportée, non pas au poids moléculaire, mais à l'équivalent de la substance dissoute.

2° La *conductivité moléculaire des électrolytes* augmente généralement à mesure que la *température* s'élève (probablement à la suite d'une augmentation de la mobilité des ions). On connaît cependant une série de corps qui se comportent d'une manière tout opposée, notamment certains acides tels que H_2SO_4 , PH_3O_4 , HFl . Ces acides sont tous caracté-

risés par une chaleur de neutralisation exceptionnellement élevée (1).

3° La *conductivité moléculaire* augmente avec la *dilution* jusqu'à un certain maximum, qui pour les bons conducteurs se laisse pratiquement atteindre et correspond à une solution renfermant un équivalent de substance dissoute dans environ 2000 litres d'eau.

Le tableau suivant cite quelques conductivités moléculaires (ou plutôt équivalentes) observées par *Kohlrausch*, à la température de 18°.

DILUTION	KCl	NH ₄ Cl	NaCl	LiCl	KNO ₃	AgNO ₃	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃
1 Litre	98,2	97,0	74,4	63,2	80,4	67,8	70,3	71,8	28,9	45,5
10 Litres	111,9	110,7	92,5	82,9	104,4	94,7	92,2	95,9	50,1	72,9
50 »	120,0	119,6	100,2	91,1	115,2	105,6	103,3	111,8	68,1	89,5
100 »	122,5	122,1	102,8	93,6	118,1	108,7	107,7	117,4	76,6	96,2
1000 »	127,6	127,3	107,8	98,5	122,9	114,0	116,9	129,0	100,2	112,0
2000 »	128,3	128,1	108,5	99,3		114,5	118,3	130,8	104,8	
5000 »	129,1	128,8	109,2	100,2		115,2	119,8	132,7	108,7	
10000 »	129,5	129,2	109,7	100,7	124,7	115,5	120,5	133,5	110,4	

Les chiffres pour KCl, NaCl, LiCl et KNO₃ ont subi récemment de légères modifications (*Kohlrausch et Maltby*, *chemisches Centralblatt* 1899, II, 465).

(1) On admet que la dissociation de ces acides est exothermique. Or, d'après un principe déjà exposé (page 201), une élévation de température doit provoquer une modification endothermique de l'équilibre, dans le cas actuel une rétrogradation de la dissociation. De là une diminution de conductivité qui fait plus que compenser l'augmentation due à la mobilité plus grande des ions.

On remarquera que l'augmentation de la conductivité moléculaire par la dilution varie suivant la nature des sels. Elle est relativement faible pour les sels formés de deux ions monovalents, plus forte pour le type BaCl_2 ou K_2SO_4 , plus forte encore pour le type MgSO_4 .

4° Pour les sels neutres, *Ostwald* et *Walden* ont constaté une régularité qui peut éventuellement servir à déterminer la basicité et par là même la grandeur moléculaire des acides. La conductivité équivalente du sel de sodium d'un acide monobasique s'accroît de dix unités lorsqu'on fait passer la dilution de 32 à 1024 litres. Pour un acide bibasique, la conductivité s'accroît de vingt unités; pour un acide tribasique, de trente unités, et ainsi de suite (toujours pour la même augmentation de la dilution).

On a signalé bien d'autres régularités encore, mais je ne veux plus appeler l'attention que sur la

LOI DE KOHLRAUSCH (1876).

Cet auteur a trouvé que : la conductivité moléculaire des sels neutres ⁽¹⁾ se compose additivement de deux parties, dont l'une dépend exclusivement de la nature de la base, et l'autre de celle de l'acide. Cette loi rappelle absolument la loi de thermoneutralité.

Elle est en corrélation étroite avec certaines considérations émises par *Hittorf* (1851). Si dans l'électrolyse l'ion positif et l'ion négatif se déplaçaient également vite, la perte de concentration de la solution devrait être égale aux deux électrodes. Comme en général il n'en est pas ainsi, *Hittorf* a émis l'idée que les ions ont des VITESSES inégales, ainsi que cela est figuré dans le schéma ci-après.

Les points noirs et blancs représentent les ions. Sous l'influence du courant les ions noirs se dirigent vers la gauche,

(1) Étudiés en solution suffisamment étendue.

les blancs vers la droite, avec cette différence que pour glisser de molécule en molécule les premiers se déplacent deux fois plus rapidement que les seconds. La première ligne du schéma représente l'état de la solution avant l'électrolyse, les suivantes des états successifs pendant l'électrolyse. Le trait vertical *ab* divise la solution primitive en deux parties égales. Initialement on trouve de part et d'autre sept ions noirs et autant de blancs. L'état final représenté montre six molécules décomposées. Les molécules non décomposées sont au nombre de cinq à gauche du trait vertical *ab* et de trois dans la section de droite. A gauche le nombre des ions noirs a augmenté de quatre (de sept à onze), tandis qu'à droite les ions blancs n'ont augmenté que de deux. Le rapport $\frac{4}{2}$ exprime la VITESSE RELATIVE QUE NOUS AVONS SUPPOSÉE AUX IONS (1).

Si nous observons maintenant que pendant toute la durée de l'électrolyse d'une solution *étendue* de chlorure de potassium (1 équivalent en 1000 litres), la concentration diminue quasi uniformément aux deux électrodes, nous devons admettre que les ions K et Cl marchent également vite. Étant donné que la conductivité moléculaire d'une pareille solution vaut sensible-

(1) Pour déterminer expérimentalement ce rapport de vitesse, il suffit d'analyser les changements survenus du côté de l'une des deux électrodes. Un exemple fera comprendre la nature de ces recherches. Supposons qu'une solution de nitrate d'argent ait déposé, après un certain temps d'électrolyse, 1^{er},2591 d'argent métallique; et qu'un volume suffisant de solution, pris du côté de la cathode, renferme encore 12^{er},5533 d'argent, tandis qu'un même volume de la solution *primitive* renfermait 13^{er},1426. La solution cathodique a donc perdu 0^{er},5893 de métal et envoyé dans la direction de l'anode une quantité équivalente de l'ion NO₃. En même temps 1,2591 — 0,5893 = 0^{er},6698 d'argent ont immigré de la solution anodique vers la cathode. L'immigration de l'argent est donc à l'émigration du groupe NO₃ comme 0,6698 : 0,5893 ou comme 0,532 est à 0,468. Ces chiffres expriment les vitesses relatives des ions du nitrate d'argent étudié en solution assez concentrée (en solution étendue c'est l'ion NO₃ qui se transporte le plus rapidement).

Une étude analogue des changements survenus du côté de l'anode permettrait également de déterminer les vitesses relatives des ions Ag et NO₃.

Pour plus de détails, voir les mémoires originaux de HITTORF, WIEDEMANN, NERNST, et autres; ou le *Lerhbuch der Elektrochemie*, de MAX LE BLANC (Leipzig 1900).

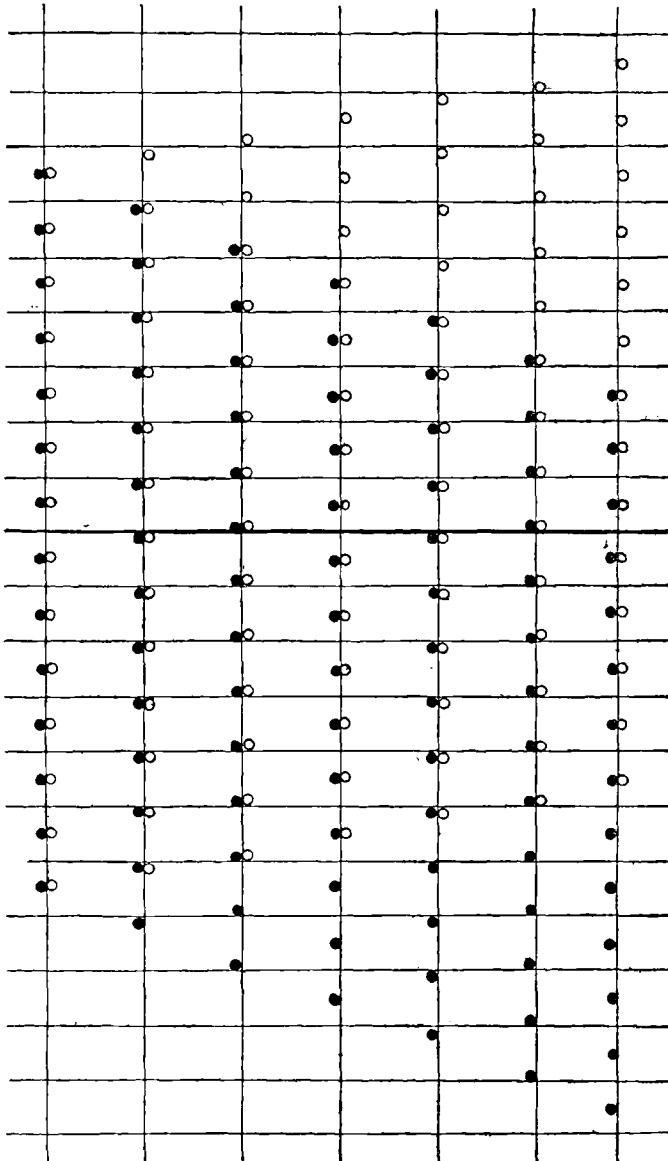


Fig. 56.

ment 127,6 (*unités Kohlrausch*), nous prendrons la moitié de ce chiffre, soit 63,8, pour exprimer le *coefficient de conductivité* du potassium et celui du chlore.

Et nous possédons dès lors la clef du système. Car, si de la conductivité moléculaire du chlorure de sodium (1 équivalent en 1000 litres) nous soustrayons le coefficient du chlore, nous trouvons pour le sodium la valeur 44. Par une déduction semblable nous trouvons pour le lithium 34 ; et ainsi de suite pour une série d'autres ions.

Les coefficients ainsi déterminés sont approximativement entre eux comme les *vitesse de migration* trouvées par *Hittorf* et déduites des changements de concentration aux électrodes. Les deux moyens d'investigation mènent à des résultats suffisamment concordants.

L'étude des sels neutres, en solution aqueuse, nous donne ainsi pour toute une série d'ions *monovalents* la constante que nous avons appelée *coefficient de conductivité* et que l'on désigne aussi sous le nom de *vitesse de migration* ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ En se basant sur l'ensemble de ses travaux *Kohlrausch* admet, pour une dilution de 1000 litres et la température de 18°, les coefficients de conductivité relatés par ce tableau :

H	314	$\frac{1}{2}$ Sr	48,9	NO ₃	59,3
K	63,7	$\frac{1}{2}$ Ca	47,8	ClO ₃	54,1
Na	42,9	$\frac{1}{2}$ Mg	43	C ₂ H ₃ O ₂	32,6
Li	34,0	$\frac{1}{2}$ Zn	42,3	$\frac{1}{2}$ SO ₄	64,0
NH ₄	62,7	OH	171	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄	58
Ag	54,7	Cl	64,4	$\frac{1}{2}$ CO ₃	69
$\frac{1}{2}$ Ba	52,2	I	65,1		

Pour une dilution de 10 000 litres ces chiffres s'accroissent encore d'une à trois unités. — Lorsqu'il s'agit d'un électrolyte composé exclusivement d'ions bivalents (MgSO₄, ZnSO₄, etc.) les coefficients subissent une diminution de quelques unités.

Remarque. — N'oublions pas que ces coefficients (ou *vitesse relatives*) sont exprimées en *unités Kohlrausch*, dont le sens est en rapport avec le système exposé aux pages 216-224. — *Lodge* et *Wheitham* ont mesuré les *vitesse absolues* U et V des ions de certains sels neutres, c'est-à-dire les nombres de centimètres dont ces ions se déplacent par seconde, sous l'influence d'une force électromotrice d'un volt, entre électrodes distantes d'un centimètre. D'après *Budde* et *Kohlrausch* (*Wied. Ann.* 50, 403) on peut calculer

Les *acides* du type HCl et HNO₃ ont des conductivités moléculaires très grandes, dues surtout à la vitesse de l'hydrogène.

Dilution	HCl	HNO ₃
1 litre	310	310
100 litres	370	368
1000 litres	377	375

En soustrayant de 377 la vitesse du chlore, nous trouvons pour l'*hydrogène* 313 à 314.

Pour les *bases alcalines*, *Kohlrausch* a trouvé à 18° :

Dilution	KOH	NaOH
1 litre	184	160
100 litres	228	200
1000 litres	234	208

La conductivité moléculaire de la potasse diminuée de la vitesse du potassium donne pour l'*hydroxyle* la constante 170.

Les relations sont moins simples pour les acides et les bases à ions plurivalents.

D'autre part, il existe des corps électrolysables dont la conductivité moléculaire est même inférieure à celle de l'hydrogène ou de l'hydroxyle qu'ils renferment :

Dilution	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	$\frac{1}{3}$ H ₃ PO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NH ₄ OH
1 litre	198	22	1,32	0,89
100 litres	308	85	14,3	9,6
1000 litres	361	106	41	28,0

Pour interpréter cet état de choses *Arrhénius*, *Ostwald* et plusieurs autres théoriciens distingués, admettent que la dissolution d'un corps électrolysable (sel, base, acide) est accompagnée d'une *dissociation plus ou moins complète en ions libres*, et que *seuls les ions libres prennent part au transport de l'électricité*. Pour les *bons conducteurs* formés d'ions monovalents

les vitesses absolues en divisant les vitesses relatives *u* et *v* par 96540. A la dilution de 1000 L. on trouve ainsi pour le potassium 0,00066 centimètre. — Pour plus de renseignements voir le livre de *Kohlrausch et Holborn*, *Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig, 1898.

la dissociation est généralement très avancée, et à la dilution de 1000 à 2000 litres on peut même la supposer complète.

Dès lors des solutions équivalentes, suffisamment étendues, renferment le même nombre d'ions libres ; et comme ces derniers sont tous porteurs d'une même quantité d'électricité (loi de *Faraday*) la conductivité moléculaire des solutions considérées ne dépend que de la vitesse propre des ions ⁽¹⁾.

Pour les *mauvais conducteurs* (ammoniaque, acide acétique, acide phosphorique, etc.), *Arrhénius* admet que la dissociation n'est que partielle et même très peu avancée. Les ions libres étant alors peu nombreux, la conductivité moléculaire se trouve forcément très réduite.

Si nous admettons provisoirement cette manière de voir, la conductivité moléculaire d'une substance dissoute sera proportionnelle au nombre des ions libres qu'elle forme et à la vitesse de migration de ces ions. La *loi de Kohlrausch* n'aura donc pas pour expression

$$\mu = u + v$$

(μ représentant la conductivité moléculaire d'un sel à une dilution donnée, u et v les vitesses de ses ions), mais

$$\mu = x (u + v),$$

x étant un nombre fractionnaire qui exprime le *degré de dissociation* du sel.

A mesure que la dilution augmente la valeur de x s'accroît. Pour une dilution infinie $x = 1$, et alors

$$\mu_{\infty} = u + v.$$

Pour les sels (à ions monovalents) la dissociation est quasi complète par une dilution de 1000 à 2000 litres ; par une dilution plus grande leur conductivité moléculaire n'augmente

⁽¹⁾ Pour simplifier cet exposé j'ai supposé la présence exclusive d'ions monovalents. Si l'électrolyte considéré comprenait un ou des ions polyvalents, le même raisonnement conduirait toujours à la même conclusion, pourvu que l'on tînt compte de cette circonstance que la charge électrique des ions est proportionnelle à leur valence (loi de *Faraday*).

que très peu. Il en est de même pour certains acides et certaines bases : HCl, HNO₃, KOH, NaOH, etc. Pour ces substances μ_{∞} peut être déterminé expérimentalement, et nous avons vu comment des conductivités moléculaires, prises à la dilution commune de 1000 litres, on peut déduire les vitesses u et v des différents ions.

Les sels des acides forts avec une base faible, ou des acides faibles avec une base forte, rentrent aussi dans la catégorie des corps aisément dissociables. De leur étude on peut déduire la vitesse de migration des ions des acides faibles et des bases faibles, de sorte que cette fonction devient mesurable pour tous les ions (1).

Possédant dès lors un tableau complet des valeurs u et v , nous pouvons des équations

$$\begin{aligned}\mu &= x(u + v) \\ \mu_{\infty} &= u + v\end{aligned}$$

tirer la valeur du coefficient de dissociation d'une solution donnée :

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}.$$

Dans cette équation x désigne le degré de dissociation d'un électrolyte pris à telle ou telle dilution ; μ est la conductivité moléculaire mesurée à cette même dilution, et μ_{∞} la conductivité moléculaire calculée pour une dilution infiniment grande (somme de u et de v). *La détermination de la conductivité électrique d'une solution nous fait donc connaître le degré de dissociation de la substance dissoute* (2).

(1) Si de la conductivité moléculaire maxima de l'acétate de sodium nous soustrayons la vitesse de l'ion Na, nous obtenons la vitesse de l'ion C₂H₃O₂. Ajoutant à cette dernière la vitesse de l'ion H, nous obtenons μ_{∞} pour l'acide acétique.

(2) Pour que cette théorie fût absolument exacte, il faudrait que la vitesse de migration d'un ion déterminé restât la même à toute dilution. Malheureusement, il semble que cette condition ne se trouve remplie que d'une manière assez imparfaite, ainsi que le démontrent : 1° les travaux déjà cités de Hittorf (page 222) ; et 2° une publication récente de H. Jahn (*Zeitschrift für physik. Chemie* 33, 545, et *Chemisches Centralblatt* 1900, II, 78).

APPENDICE.

Le degré de dissociation de l'eau.

Pour la préparation des solutions dont on veut déterminer la conductivité électrique il est indispensable d'employer de l'eau aussi pure que possible. L'eau distillée ordinaire renferme généralement de l'acide carbonique, et même de l'ammoniaque, et accuse une conductivité non négligeable. Si toutefois on distille lentement, dans un appareil bien étamé, et si on prend soin d'écartier les premiers produits de l'opération, on réussit à obtenir une eau convenable dont la conductivité spécifique n'excède guère 2×10^{-6} (1).

En distillant l'eau dans le vide *Kohlrausch* a fait descendre la conductivité propre du liquide à la plus petite valeur observée : $0,036 \times 10^{-6}$ (pour un cube de 1 Cm. de côté et à la température de 18°).

Si dans un litre de cette eau nous isolons par la pensée une molécule-gramme de substance, considérant le reste comme du dissolvant de conductivité nulle, la conductivité *moléculaire* de la substance H_2O « dissoute » sera $0,036 \times 10^{-3}$. Or nous connaissons les vitesses u et v de l'hydrogène et de l'hydroxyle, et l'équation

$$\mu = x(u + v)$$

devient

$$0,036 \times 10^{-3} = x(313 + 170)$$

Dès lors le degré de dissociation de la molécule-gramme d'eau considérée prend la valeur

$$x = \frac{0,036 \times 10^{-3}}{483} = 8 \times 10^{-8}.$$

La faible conductivité de l'eau provient donc de ce qu'un litre de cette substance ne renferme en état de dissociation que huit centmillionnièmes d'une molécule-gramme.

(1) Il est utile d'ajouter un peu de chaux à l'eau que l'on veut distiller.

III. — De la nature des solutions salines.

L'étude comparative des conductivités électriques nous a conduits à admettre *une dissociation des électrolytes dissous* ⁽¹⁾. Il nous reste à voir si cette hypothèse est compatible avec tous les caractères des solutions salines, et spécialement avec les propriétés exceptionnelles que nous avons signalées aux chapitres intitulés *méthodes osmotiques*.

Considérant d'abord la *pression osmotique* elle-même, nous devons nous rappeler que la loi de *van 't Hoff* n'est directement applicable qu'à la plupart des substances organiques et en général aux corps à fonction chimique peu prononcée. Les acides, les bases et les sels développent une pression trop élevée, plus ou moins proportionnelle au nombre d'ions dont se compose la molécule de la substance dissoute.

Or lorsque nous avons traité de la densité des gaz et des vapeurs, et des applications de l'hypothèse d'*Avogadro*, nous avons constaté une anomalie du même genre. La vapeur de certaines substances, telles que NH_4Cl , PCl_5 , $\text{CONH}_2\text{ONH}_4$ etc., occupe un volume m fois plus grand que ne le prévoit la théorie. Elle exercerait par conséquent, si on la réduisait au volume théorique, une pression m fois trop forte. Pour interpréter ces écarts, nous avons admis qu'en passant à l'état gazeux la molécule de ces corps se dédouble en particules plus petites.

Une interprétation tout à fait analogue rend compte de l'irrégularité qui nous occupe actuellement. Lorsqu'une solution aqueuse étendue développe *une pression osmotique* i fois trop forte ⁽²⁾, il est probable que cette solution renferme

⁽¹⁾ Provisoirement nous ne nous occupons que des solutions aqueuses. C'est d'ailleurs en solution aqueuse que la dissociation se manifeste avec le plus d'intensité.

⁽²⁾ i fois la pression calculée d'après la loi de *van 't Hoff*.

en réalité i fois plus de particules dissoutes que ne le fait prévoir la formule unitaire de la substance étudiée.

Les exceptions à la loi de *van 't Hoff* nous ramènent ainsi à l'hypothèse que nous avons déjà formulée pour rendre compte de la conductivité des solutions. Et j'ajouterai immédiatement que l'accord entre les deux ordres de phénomènes n'est pas seulement qualitatif, mais se laisse poursuivre quantitativement.

Prenons, en effet, une solution saline manifestant une *conductivité moléculaire* μ et développant une *pression osmotique* i fois trop élevée. Quel sera le nombre fractionnaire x exprimant le *degré de dissociation* ?

Une première réponse nous est fournie par *l'électrochimie* :

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}.$$

Au point de vue osmotique la mise en équation n'est pas plus difficile. Nous savons en effet à quel nombre d'ions correspond la composition chimique de la substance dissoute ; et nous pouvons admettre provisoirement (avec *Arrhénius*) que la dissociation consiste en une mise en liberté de ces ions. Il ne nous reste plus alors qu'à faire le raisonnement suivant. Si la dissociation était nulle, la quantité de matière mise en solution serait constituée par N molécules unitaires, et la pression osmotique serait normale. Mais une fraction x de ce nombre de molécules ayant subi la décomposition, il ne reste plus que $(1 - x)N$ molécules entières, tandis que les xN molécules dissociées ont donné xN fois n ions libres. La pression osmotique n'est donc pas déterminée par N , mais par $(1 - x)N + nxN$ particules matérielles ; et comme elle est i fois trop forte, nous pouvons écrire

$$i = \frac{(1 - x)N + nxN}{N} = 1 + (n - 1)x.$$

Dans cette équation nous connaissons i et n , et nous pouvons calculer x . Règle générale (du moins en ce qui concerne les

électrolytes binaires) les deux moyens de rechercher la valeur de x conduisent sensiblement au même résultat ⁽¹⁾.

Mais, dira-t-on, les essais osmotiques directs sont très délicats, et peu nombreux ; et il serait risqué de les faire servir de base à un système théorique.

L'objection serait grave *s'il n'existait un rapport mathématique entre la pression osmotique d'une solution et ses propriétés ébullioscopiques et cryoscopiques* ⁽²⁾. Ces dernières étant connues, on peut *calculer* la pression osmotique, de sorte que la détermination expérimentale devient assez superflue.

D'ailleurs *l'ensemble des faits observés* suffit à démontrer *empiriquement* qu'il existe une relation étroite entre la méthode osmotique et les procédés indirects. Lorsque la pression osmotique d'une solution est régulière, le point d'ébullition et le point de congélation sont déterminés par les formules

$$\frac{\text{surélévation du point d'ébullition}}{p} M = E$$

et

$$\frac{\text{abaissement du point de congélation}}{p} M = C$$

dans lesquelles M exprime le poids moléculaire théorique de la substance dissoute. Lorsqu'au contraire la pression osmotique est i fois trop forte, comme c'est le cas pour les électrolytes, le point d'ébullition et le point de congélation se montrent également exceptionnels et conduisent pour la substance dissoute à un poids moléculaire i fois trop petit. La valeur trouvée pour M étant évidemment en raison inverse du

⁽¹⁾ Ce qui démontre que la relation

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

est du moins approximativement exacte (voir la note à la page 227).

⁽²⁾ Voir à ce sujet la cinquième partie du livre.

nombre des particules formées par la quantité de matière mise en solution, nous avons encore une fois

$$i = \frac{(1-x)N + nxN}{N} = 1 + (n-1)x,$$

de sorte que l'ébullioscopie et la cryoscopie nous fournissent le moyen de déterminer x .

Comme la valeur trouvée pour x est à peu près indépendante du procédé suivi, et comme d'autre part les méthodes indirectes ont pu être appliquées à un très grand nombre de substances, nous pouvons dire que nous possédons actuellement un nombre suffisant de résultats expérimentaux pour que l'hypothèse de la dissociation saline nous apparaisse comme une quasi-certitude.

Le *degré de dissociation* dépend de plusieurs circonstances, mais surtout des deux suivantes :

1° De la nature de la substance dissoute. Les acides forts, les bases fortes, les sels qui renferment un acide fort *ou* une base forte, sont aisément dissociables. Le contraire est vrai pour les acides faibles (H_2S , SO_2 , $C_2H_4O_2$, etc.) et les bases faibles (NH_3 , $C_6H_5NH_2$, etc.).

2° De la concentration de la solution. Pour les corps aisément dissociables, la valeur limite de x se laisse pratiquement atteindre : une dilution d'un équivalent-gramme de substance dans 1,000 litres d'eau est généralement suffisante pour réaliser à peu près la conductivité maxima. Par une dilution moins forte la valeur de x devient fractionnaire, ainsi que cela résulte des conductivités moléculaires trouvées par Kohlrausch pour les solutions salines, acides ou basiques (voir l'électrochimie).

CONCERNANT LA NATURE DE LA DISSOCIATION SALINE, deux interprétations se trouvent en présence : l'hypothèse des *ions libres* et la théorie des *ions mobiles*.

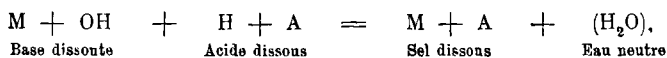
Sv. Arrhénius s'est prononcé (1887) pour la LIBERTÉ ABSOLUE DES IONS, et nous avons provisoirement admis sa théorie pour interpréter les faits relatifs à la conductivité élec-

trique des solutions. L'hypothèse d'Arrhénius a d'ailleurs reçu bon accueil dans le monde scientifique et fait article de foi dans les importants traités de chimie des professeurs *Ostwald* et *Nernst*. Parmi ses principaux avantages on peut citer les suivants :

- 1° Elle paraît simple et facilite le langage scientifique.
- 2° Elle rend compte des anomalies osmotiques et autres présentées par les solutions électrolysables.
- 3° Elle nous fait comprendre immédiatement qu'une solution saline, entre électrodes impolarisables, se laisse traverser par le courant le plus faible (¹).
- 4° Elle interprète parfaitement certains faits dont auparavant nous ne saisissions pas bien la signification ni la raison d'être. Je signalerai :

a) La loi de thermoneutralité. — Lorsqu'on met en présence des solutions étendues de deux sels neutres on n'observe en général aucun effet thermique. La raison en est qu'il ne se produit aucun échange. Une solution de KCl, par exemple, renferme les ions K et Cl, et de même une solution de NaNO₃ renferme les ions Na et NO₃. Si nous mêlons ces deux solutions, rien n'est modifié : les ions sont libres comme auparavant. — La loi ne s'applique bien qu'aux solutions suffisamment étendues, de dissociation presque complète. Les solutions concentrées peuvent se comporter d'une manière plus ou moins anormale.

b) La valeur quasi constante de la chaleur de neutralisation d'une base par un acide. — La réaction devant être formulée



les ions M et A restent libres, et le seul changement survenu consiste dans la formation d'une molécule d'eau. Or, l'eau

(¹) *Exemple.* — Une solution de nitrate d'argent entre électrodes d'argent, ou de sulfate de cuivre entre électrodes de cuivre.

n'est pas un électrolyte et ne se trouve donc pas dissociée : sa formation aux dépens des ions H et OH correspond au dégagement *constant* d'environ 13,7 Calories.

Il arrive toutefois que l'effet thermique observé s'écarte de cette moyenne. Cela provient de ce que les acides et les bases peuvent éventuellement n'être que partiellement dissociés dans leurs solutions aqueuses, tandis que les sels le sont généralement d'une manière plus complète. Lorsqu'on neutralise un acide imparfaitement dissocié par une base forte, l'effet thermique peut être supérieur ou inférieur à 13,7, et la différence observée indique la *chaleur de dissociation* (positive ou négative) de l'acide (pris dans les conditions de l'expérience). — Il est évident que d'une manière analogue on peut étudier la chaleur de dissociation d'une base.

Dans la plupart des cas les chaleurs de neutralisation anormales sont inférieures à 13,7 Cal., et démontrent que la séparation des ions absorbe de la chaleur. Pour certains acides (H_2SO_4 , HFl, etc.) l'écart est en sens contraire et annonce une chaleur de dissociation positive.

c) Les réactions nettes auxquelles nous avons recours en chimie minérale pour reconnaître la nature des corps. — Le nitrate d'argent sert à la recherche du chlore et donne dans la solution de tous les chlorures métalliques un précipité de AgCl. Mais ce même réactif ne réussit pas à déceler le chlore dans une solution de chlorate de potassium ou d'acide mono-chloracétique. Les sels ferreux donnent par le sulfhydrate d'ammonium un précipité noir de sulfure ferreux, mais le ferrocyanure de potassium, traité par le même sulfhydrate, ne donne pas de précipité noir. On voit par ces exemples (que l'on pourrait multiplier à volonté) que *les réactions se passent entre ions*. La solution argentique n'est pas un réactif du chlore en général mais de l'ion Cl. Le sulfure d'ammonium est un réactif de l'ion Fe^{II} . La chimie analytique est basée en grande partie sur des réactions de double échange entre ions. Elle ne possède pas des réactifs sur tel ou tel élément mais sur tel ou tel *ion*.

Il faut remarquer que certains ions peuvent se comporter

d'une manière différente suivant leur valence. Le fer se comporte autrement dans les combinaisons ferreuses que dans les combinaisons ferriques (Fe'' ou Fe'''). De même le radical FeCy_6 se conduit d'une manière différente suivant qu'il se trouve engagé dans le prussiate jaune FeCy_6K_4 ou dans le prussiate rouge FeCy_6K_3 . Et ainsi de suite.

Mais l'*hypothèse d'Arrhénius* n'a pas que des mérites ; elle présente aussi des défauts.

Elle impose à ses partisans *des interprétations bien embarrassées quant à la manière d'être des ions libres*. L'*ion potassium*, disent-ils, ne doit pas être confondu avec le *métal massif* du même nom. Ce dernier est composé d'un assemblage complexe d'atomes dépourvus de charge électrique, et possède la propriété de décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène. L'ion, au contraire, est un atome isolé, chargé d'électricité, et sans aucune action sur l'eau dissolvante. Lorsque dans une électrolyse des ions potassium se déposent sur la cathode, ils cèdent en même temps leurs charges électriques et reconstituent du métal massif muni de toutes ses propriétés, y compris celle de décomposer l'eau. — D'une manière analogue l'*ion Cl* serait en quelque sorte paralysé par sa charge d'électricité (négative) et ne reproduirait pas du tout les propriétés bien connues de l'élément de même nom. — La comparaison que l'on a faite des deux états du potassium, du chlore, etc. avec les deux états allotropiques du phosphore ne me paraît pas de nature à rendre ces explications beaucoup plus lumineuses.

D'ailleurs la théorie des ions libres est manifestement *en désaccord avec la thermochimie*. Remarquons, en effet, que les dégagements de chaleur qui correspondent aux formations $[\text{Na}, \text{O}, \text{H}]$, $[\text{H}, \text{Cl}]$ et $[\text{Na}, \text{Cl}]$ annoncent une amélioration survenue dans la saturation des affinités chimiques, et par conséquent une perte d'énergie potentielle (¹). Si donc nous

(¹) Même si les atomes ne se tiennent pas *de plus près* dans les produits finals que dans les substances initiales, c'est-à-dire si, conformément aux théories de *Kopp* et de *Traube*, les volumes atomiques doivent être regardés comme sensiblement constants (Voir page 161).

admettons que la dissolution du *sel marin*, par exemple, soit accompagnée de la *mise en liberté* des ions, nous devons prévoir de ce chef une absorption de chaleur considérable. Car le processus doit non seulement restituer la chaleur dégagée lors de la formation du sel, question de ramener le sodium à l'état métallique et le chlore à l'état de molécules Cl_2 , mais fournir en outre des quantités de chaleur supplémentaires : 1° pour constituer les éléments à l'état d'ions atomiquement libres, et 2° pour communiquer à ces ions la force vive qui correspond à la température de l'expérience. En effet, ces ions proviennent d'une *molécule* possédant la force vive en question; mais après leur isolement ils doivent tous les deux être animés de cette même quantité d'énergie cinétique, ainsi que le démontre la pression osmotique qu'ils sont capables de développer.

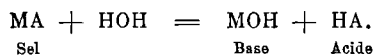
Or ces prévisions théoriques ne se trouvent point confirmées par l'expérience. Le sel marin n'absorbe que fort peu de chaleur en se dissolvant, et le plus grand nombre des électrolytes est dans le même cas. D'autres électrolytes, parmi lesquels beaucoup de bases libres et d'acides libres, ont même une chaleur de dissolution positive.

Il semble donc que les partisans de l'hypothèse d'Arrhenius devraient tâcher de découvrir aux phénomènes de dissolution *une source d'énergie* interne, capable de couvrir plus ou moins les dépenses que nous venons d'énumérer. Ils préfèrent toutefois ignorer la difficulté, parce que la source d'énergie ne saurait être trouvée que dans une action des ions sur le dissolvant et que pareille interprétation serait la ruine de l'hypothèse tant choyée.

LA THÉORIE DES IONS MOBILES.

En présence de ces difficultés, je me suis demandé si la théorie de l'ionisation ne serait pas susceptible de perfectionnement, ou plutôt si une dissociation d'un autre genre ne suffirait pas à rendre compte des faits observés. Admettons un

instant que la dissolution d'un sel donne lieu à la transposition suivante :



Par ce *dédoublément en acide et en base* le nombre des molécules dissoutes se trouverait doublé, et par là même la valeur anormale accusée par la pression osmotique, et par toutes les fonctions corrélatives, recevrait son interprétation. Mais une difficulté se présente. Ce ne sont pas seulement les *sels* qui se comportent en électrolytes; les *acides* et les *bases* possèdent le même caractère, et accusent en solution des poids moléculaires *i* fois trop petits. Aussi notre hypothèse réclame-t-elle immédiatement ce complément indispensable :

1° *L'entrée en dissolution d'un acide ou d'une base communique à certaines molécules d'eau un caractère chimique opposé à celui de la substance dissoute, et donne lieu à la formation de systèmes salins HA + HOH ou MOH + HOH, dans lesquels l'eau joue le rôle d'une base ou d'un acide;*

2° *Les molécules d'eau ainsi différenciées sont actives au point de vue de la pression osmotique et de toutes les propriétés corrélatives.*

A l'appui de ces propositions nous présentons les considérations suivantes.

L'eau liquide se compose très probablement de particules polymérisées $(\text{H}_2\text{O})_n$, ainsi que le démontrent toutes les propriétés physiques de la substance. En effet, le point de fusion et le point d'ébullition sont relativement élevés, et ne conviennent guère à un corps dont le poids moléculaire ne dépasserait pas 18 unités. La chaleur spécifique et la chaleur de vaporisation sont très grandes et semblent comprendre une notable quantité d'énergie consacrée à la simplification des molécules. Enfin la constante capillaire (*Ramsay*) et le volume moléculaire (*Traube*) annoncent nettement l'association de deux ou même de trois molécules. — De tout cela il ne faudrait cependant pas vouloir conclure que l'eau ne renferme

pas une certaine proportion de molécules simples. Il est au contraire fort probable que ces molécules simples existent réellement et que, *douées d'une activité chimique toute spéciale*, elles sont la cause de la conductivité électrique de l'eau, reconnue par *Kohlrausch*. — Or l'eau est l'hydroxyde d'un élément faiblement métallique et doit pouvoir, de même que certains hydroxydes similaires ⁽¹⁾, exercer une fonction mixte et agir tantôt comme base et tantôt comme acide.

Supposons maintenant que dans l'eau nous dissolvions un corps à fonction chimique bien caractérisée. Si ce corps est *un acide*, il est naturel qu'il entre en relation de neutralisation avec des molécules simples HOH, pour former des *systèmes salins* AH + HOH à eau basique. Mais dès lors l'équilibre de l'eau dissolvante se trouve rompu, et le rétablissement de cet équilibre donne lieu à la formation de nouvelles molécules simples. Celles-ci sont à leur tour prises par l'acide dissous ; et ainsi de suite... jusqu'à la réalisation d'un *équilibre stationnaire* entre l'influence isolante de l'acide et la tendance associante de l'eau. Le résultat doit être une solution renfermant des molécules acides AH et des systèmes salins AH + HOH, ces derniers d'autant plus prédominants que l'acide est plus fort et que la solution est plus étendue ⁽²⁾. — On peut donc dire, dans un certain sens, que l'addition d'un acide exalte le caractère basique de l'eau. D'une manière analogue la

(1) J'ai en vue les hydroxydes des métaux qui dans la série électrochimique des éléments sont les voisins immédiats de l'hydrogène (Pb, Bi, As, Sb, Sn).

(2) D'après la théorie de *Guldberg et Waage* (Voir la 4^{me} partie du traité) l'équilibre stationnaire de la solution répondrait à l'équation

$$kCa = k's^2,$$

k et k' étant des constantes pour une température donnée,

C la concentration constante de l'eau,

a la concentration (nombre de molécule-grammes par litre) de l'acide non dissocié,

s la concentration de chacune des parties constitutives des systèmes AH + HOH.

dissolution d'une base doit développer le caractère acide du dissolvant et produire un état d'équilibre stationnaire dont font partie des molécules MOH et des systèmes salins MOH + HOH à eau acide. — Nous avons déjà émis l'hypothèse que la dissolution d'un sel donne lieu à un équilibre du même genre : molécules MA et systèmes salins MOH + HA, ces derniers généralement très prédominants. Comme dans ce cas l'acide et la base se neutralisent mutuellement, ils sont impuissants à exercer une action ultérieure sur les molécules complexes du dissolvant.

Les molécules d'eau acide ou basique se distinguent de l'eau ordinaire, non seulement par leur poids moléculaire normal, mais aussi par leur caractère chimique plus prononcé. Elles sont donc nettement différenciées et peuvent être osmotiquement actives. — Il est à remarquer d'ailleurs que nous les supposons animées de la force vive normale $\frac{mv^2}{2}$, et que la naissance d'une molécule différenciée correspond à une augmentation de la somme des forces vives de la solution ⁽¹⁾ et par là même à une augmentation de la pression osmotique.

De ces développements je crois pouvoir déduire que la nouvelle hypothèse permet d'interpréter d'une manière uniforme la constitution des solutions électrolysables, et qu'elle rend compte des anomalies présentées par ces solutions au point de vue de la pression osmotique, du point d'ébullition et du point de congélation.

Tout aussi bien que la théorie d'Arrhénus, elle explique également les faits suivants :

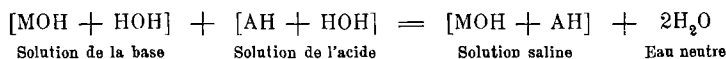
a) *La loi de thermoneutralité.* — Une solution étendue de chlorure de potassium, par exemple, renferme les molécules

⁽¹⁾ Lorsqu'une particule $(H_2O)_n$ se divise en $(H_2O)_{n-1}$ et H_2O , la somme des forces vives s'accroît d'une quantité $\frac{mv^2}{2}$; et il y a nécessairement absorption d'une quantité de chaleur équivalente.

KOH et HCl ; une autre d'azotate de sodium renferme NaOH et HNO₃.

Si nous mêlons ces deux solutions, les produits de dissociation restent ce qu'ils étaient et l'effet thermique est naturellement nul.

b) La valeur quasi constante de la chaleur de neutralisation d'une base par un acide. — Le phénomène est à formuler



et c'est à la formation de deux molécules d'eau neutre (polymérisée), aux dépens de deux molécules H₂O différenciées, que correspond le dégagement de 13,7 Cal. (1).

c) Les réactions nettes de la chimie minérale. — Ces réactions se passent entre bases et acides. Elles servent à déceler, non pas tel ou tel élément, mais tel ou tel radical basique ou acide, pour autant que ce radical puisse fonctionner comme ion.

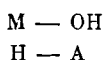
Si nous ajoutons à tout cela que la dissociation saline en acide et en base nous relève de l'obligation d'attribuer aux ions des propriétés peu compréhensibles et qu'elle ne nous met pas en conflit avec la thermochimie (2), nous aurons une idée assez complète des avantages attachés à cette nouvelle manière de voir.

Il nous reste toutefois à justifier notre théorie au point de vue des faits électro-chimiques. Or nous avons déjà dit qu'au sein d'une solution saline les systèmes MOH + HA sont con-

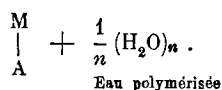
(1) Cette interprétation réfute l'objection que *M. Ostwald* présente en une note au bas de la page 216 de son « *Grundriss* » (édition de 1899).

(2) Puisque nous considérons la dissolution d'un électrolyte comme n'étant pas accompagnée de la suppression de liaisons interatomiques, le phénomène ne doit pas provoquer une grande absorption de chaleur et peut éventuellement devenir exothermique.

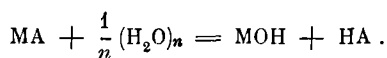
stamment en voie de formation et de destruction ⁽¹⁾. Tel groupement qui momentanément serait à figurer par



se présente l'instant d'après sous la forme



Mais comme la solution est en équilibre stationnaire et maintient un degré déterminé de dissociation, il faut qu'une molécule MA (la même que ci-dessus ou une voisine) agisse tout de suite sur une molécule d'eau quelconque pour faire la transposition inverse



Il résulte de là que les ions voyagent continuellement et spontanément de molécule en molécule, de système en système, et jouissent en somme d'une grande *mobilité*.

Dans les circonstances ordinaires, les déplacements des ions se font indifféremment dans tous les sens et ne manifestent aucune espèce d'orientation. Mais lorsqu'une solution livre passage à un courant électrique, ce dernier exerce une influence directrice : l'ion électro-positif ne fait plus alors que se déplacer dans le sens du courant, tandis que l'ion négatif se dirige en sens contraire.

Si maintenant nous admettons que la *mobilisation* des ions est d'autant plus grande que la molécule-gramme d'un électrolyte forme un nombre plus considérable de systèmes salins MOH + HA, et si nous tenons compte de ce que la charge

⁽¹⁾ Les termes molécules salines et systèmes salins sont à prendre dans une acception très large : nous pouvons, en effet, considérer l'hydrogène comme un métal et l'hydroxyle comme un résidu halogénique, et dès lors les formules MA et MOH + HA s'appliquent aussi bien à un acide ou à une base qu'à un sel proprement dit.

électrique de tous les ions est déterminée par la loi de *Faraday*, nous comprenons que la conductivité moléculaire d'un électrolyte dissous doit dépendre de deux circonstances : 1° de l'état de mobilisation des ions, c'est-à-dire du degré de dissociation x , et 2° de la nature spécifique des ions et notamment de leur facilité de déplacement. La conductivité en question sera donc régie par la loi de *Kohlrausch* :

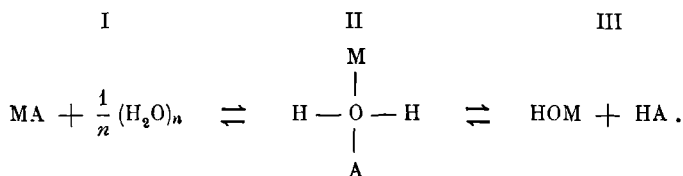
$$\mu = x(u + v).$$

Remarques :

1° Déjà en 1875, *Friedel* s'était basé sur l'existence, même

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$
à l'état gazeux, de molécules $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ pour admettre

que dans certains cas l'oxygène peut agir par quatre valences (1). Vingt ans plus tard, *Brühl* fut conduit à la même hypothèse par les variations du pouvoir réfringent de l'oxygène dans les substances O_2 , H_2O et H_2O_2 (2). Enfin *Drude* et *Calvert* ont confirmé la théorie par l'étude de la constante diélectrique de l'eau oxygénée (3). Or, si réellement l'oxygène était quadrivalent, supposition qui cadre fort bien avec la classification périodique des éléments, l'eau dépolymérisée nous représenterait une substance non saturée et les réactions de l'équilibre stationnaire d'une solution saline pourraient être formulées.



Entre les systèmes I et III la transition se ferait par le système II, d'existence passagère; et la quadrivalence de

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1875. La substance signalée est une combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique.

(2) *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, 28, 2847 et 2866.

(3) *Wiedemann's Annalen* [4], 1, 483.

l'oxygène nous apparaîtrait comme la cause déterminante de la mobilité des ions et du poids moléculaire normal du sel dissous.

2° *Certains dissolvants autres que l'eau sont aptes à former des solutions conductrices.* — Parmi les plus intéressants je citerai l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, l'acétone, l'acétonitrile, l'acide nitrique, l'anhydride sulfureux liquide et l'ammoniaque liquide (1).

Dans les *dissolvants organiques* on a étudié surtout les sels NaI, KI, KCl, KNO_3 , AgNO_3 , $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{I}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, CNSNH_4 , et les résultats obtenus se laissent résumer en peu de mots. En solution concentrée la conductivité moléculaire des substances salines est relativement faible dans les dissolvants organiques, mais en solution suffisamment diluée elle y est aussi grande, ou même plus grande, que dans une solution aqueuse de même concentration. — Mais, chose remarquable, tandis que la conductivité des solutions semble démontrer généralement une dissociation plus ou moins avancée, les indications de la méthode ébullioscopique sont discordantes. En solution alcoolique elles annoncent, il est vrai, un poids moléculaire réduit, c'est-à-dire une dissociation; mais en solution acétonique elles réclament pour l'électrolyte dissous le poids moléculaire normal (2).

Dans l'anhydride sulfureux liquide, Walden a étudié les sels : KI, NaI, RbI, NH_4I , CNSK, $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{I}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ et $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$. Pour toutes les solutions examinées il a pu constater une conductivité moléculaire considérable, dépassant quelquefois (notamment pour les trois derniers sels) la valeur trouvée en solution aqueuse (3). — Et cependant, si l'on en

(1) G. CARRARA, *Gaz. chim. Ital.*, 26 et 27; DUTOIT et ASTON, *Comptes rendus*, 125; DUTOIT et FRIDERICH, *Bulletin*, 19; BOUTY, *Comptes rendus*, 106; WALDEN, *Berichte*, 32; CADY, *Journal of physical chemistry*, 1; FRANKLIN et KRAUS, *American chem. Journal*, 20, 21 et 23.

(2) JONES, *Zeitschr. für phys. chem.*, 31; DUTOIT, *loc. cit.*

(3) La comparaison porte sur des solutions sulfureuses et des solutions aqueuses, prises à la même température (0°) et à la même concentration.

croit les indications ébullioscopiques, les cinq premiers sels ont en solution sulfureuse un poids moléculaire qui est sensiblement le double de la théorie, tandis que les trois derniers accusent un poids moléculaire quasi normal. Dans aucun cas la dissociation, qui semble annoncée par la conductivité, ne se trouve confirmée par l'étude ébullioscopique ⁽¹⁾.

Dans l'ammoniaque liquide, *Franklin* et *Kraus* ont étudié les sels : KBr, KNO₃, meta-C₆H₄(NO₂)SO₃K, NaBr, NaBrO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, etc., et quoique la température des expériences fût nécessairement très basse (− 38°), ils ont trouvé aux électrolytes binaires des conductivités μ_v et μ_∞ plus fortes que les chiffres admis par *Kohlrausch* pour des solutions aqueuses de même concentration, prises à la température de 18°. — L'étude ébullioscopique n'a porté que sur trois sels (KI, NaNO₃ et NH₄NO₃) et ne semble guère annoncer de dissociation ⁽²⁾.

Si nous considérons maintenant l'ensemble des connais-

(1) La dilution des solutions examinées par *Walden* variait entre les limites suivantes : pour l'étude électrochimique, une molécule-gramme de substance dissoute dans 16 à 128 (exceptionnellement 1024) litres de solution ; pour les essais ébullioscopiques, une molécule-gramme dans 0,3 à 4,5 litres. — La constante ébullioscopique de l'anhydride sulfureux, déterminée sur des solutions de naphthaline, de toluol et d'acétanilide, fut trouvée voisine de 15.

(2) Dilution ordinaire des solutions étudiées :

- a) électrochimiquement : une molécule-gramme en 300 à 80 000 litres,
b) par ébullioscopie : une molécule-gramme en 0,3 à 15 litres.

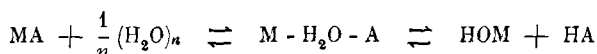
La constante ébullioscopique de l'ammoniaque liquide est voisine de 3,4 ainsi que le démontrent des solutions ammoniacales d'eau, d'alcool, d'aniline, de pyridine, de phénol, et de quelques autres substances organiques. La petitesse de cette constante a pour effet de limiter l'étude ébullioscopique aux solutions concentrées (en solution étendue la surélévation du point d'ébullition serait à peine sensible et se trouverait masquée par les erreurs d'expérience).

Pour fixer les idées je citerai quelques chiffres trouvés par *Franklin* et *Kraus* pour le nitrate d'ammonium.

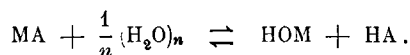
Conductivité moléculaire.		Poids moléculaire (par ébullioscopie).
169,7 à la dilution de	105 litres	52 à la dilution de 0,4 litre
291,4 " " "	9 024 "	75 " " " 2,0 "
299,4 " " "	168 200 "	73 " " " 6,3 "

sances acquises, nous observons que tous les dissolvants capables de donner des solutions conductrices sont caractérisés par une certaine réactivité et par un grand facteur d'association (1). Mais le mécanisme de leur *action mobilisante*, tout en se laissant généralement ramener au jeu d'affinités disponibles, paraît n'être pas toujours le même.

Dans une solution aqueuse se déroulent les transformations



qui, grâce au peu de stabilité du système intermédiaire, se laissent ramener à notre formule



Nous comprenons dès lors que dans l'eau la mobilité des ions doive être corrélative de propriétés osmotiques (ébullioscopiques et cryoscopiques) anormales, et que la substance dissoute doive accuser un poids moléculaire fractionnaire.

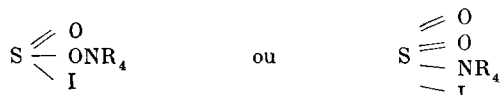
La même interprétation s'applique probablement à d'autres dissolvants hydroxylés, notamment aux alcools et aux acides.

Quant aux solutions sulfureuses, leurs propriétés en apparence contradictoires s'accommodent de l'explication suivante. Considérant, par exemple, une solution de tétra-éthylammonium, nous pouvons y admettre des molécules NR_4I et des combinaisons $\text{SO}_2\text{NR}_4\text{I}$, ces dernières en quantité plus ou moins prédominante suivant la dilution. Le poids moléculaire quasi normal, déduit de l'étude ébullioscopique, se trouverait dès lors justifié (2); et d'autre part la mobilité des ions

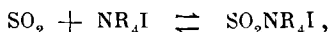
(1) Déterminé d'après Ramsay (*Zeitschr. für phys. chemie*, 12 et 15), ou d'après Traube (voir la deuxième partie du traité).

(2) Le poids moléculaire se trouve fréquemment un peu plus petit que normal, circonstance qui est d'accord avec la diminution de la quantité du dissolvant par la formation des combinaisons SO_2MA . — L'existence réelle de ces combinaisons paraît confirmée par une publication de PÉCHARD (*Comptes rendus*, 150). Ce chimiste a trouvé qu'à basse température les iodures alcalins et alcalino-terreux absorbent le gaz sulfureux pour former des substances solides du type SO_2MI .

NR_4 et I , déterminée par la formation et la scission continues de combinaisons



c'est-à-dire par l'équilibre stationnaire



rendrait compte de la conductivité électrique (1). D'une manière analogue l'existence de combinaisons $\text{SO}_2 \cdot 2\text{KI}$ serait cause du très grand poids moléculaire trouvé pour l'iodure de potassium et de la conductivité (relativement faible) de ce sel.

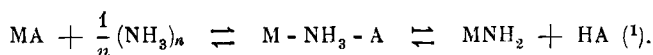
Une interprétation du même genre doit s'appliquer au mode d'action de l'acétone, et de tous les dissolvants dans lesquels la conductivité électrique n'est pas corrélative d'un poids moléculaire fractionnaire, accusé par l'électrolyte dissous.

L'*ammoniaque liquide* ressemble à l'eau par plusieurs de ses propriétés physiques, notamment par l'extrême faiblesse de sa conductivité propre, et par la valeur exceptionnellement grande de sa chaleur spécifique, de sa chaleur de vaporisation et de son facteur d'association (2). Les deux liquides ont d'ailleurs la propriété de dissoudre des sels, et de constituer avec plusieurs d'entre eux des combinaisons cristallines (sels hydratés, sels ammoniés). Pour étendre la similitude à l'*action mobilisante* des deux dissolvants, nous devrions

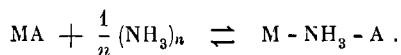
(1) Pour interpréter les faits conformément à la théorie d'*Arrhénius* il faudrait admettre les ions libres (I_2NR_4) et NR_4 et leur attribuer, malgré la complexité de l'un d'eux, des vitesses extrêmement grandes. Une solution sulfureuse étendue d'iodure de tétra-éthylammonium renfermerait en effet deux fois moins d'ions (tout en conduisant deux fois mieux) qu'une solution aqueuse de même dilution.

(2) FRANKLIN et KRAUS, *loc. cit.*

formuler de la manière suivante l'équilibre stationnaire d'une solution ammoniacale :



Mais il se pourrait aussi que, grâce à une stabilité relative du sel ammonié, la réaction réversible se passât essentiellement entre les deux premiers membres de l'équation ci-dessus, et dût être formulée :



Dans la première alternative la méthode ébullioscopique devrait annoncer la dissociation de l'électrolyte dissous, tandis que dans la deuxième le poids moléculaire de cet électrolyte pourrait être normal ou même multiple.

Les faits publiés par *Franklin et Kraus* parlent plutôt en faveur de la deuxième hypothèse. Malheureusement ces auteurs ont fait leurs études électrochimiques d'une part, et leurs essais ébullioscopiques de l'autre, à des dilutions tellement incomparables, qu'il serait prématuré de vouloir tirer du rapprochement des deux genres de résultats une conclusion définitive.

Pour terminer cet exposé je ferai remarquer que l'action caractéristique des différents dissolvants démontre qu'il existe des rapports étroits entre les ions et leur véhicule, rapports dont la théorie des ions mobiles s'accommode bien mieux que celle des ions libres ⁽²⁾.

3° *Franklin et Kraus* ont constaté que des solutions ammoniacales de certaines substances organiques (le trinitrotoluol, l'orthonitrophénol, la sulfinide benzoïque, la métanitro-

(1) L'existence de substances MNH_2 , dans lesquelles M est un métal alcalin, vient à l'appui de cette interprétation.

(2) Le lecteur comprendra sans peine que la vitesse des ions doit être sujette à varier d'après la nature du dissolvant. Cette vitesse dépend, en effet, 1° du mécanisme de la réaction mobilisante, et 2° du degré de viscosité du dissolvant (et par là même de la température).

benzolsulfonamide, les trois méthoxybenzolsulfonamides, la benzolsulfonamide, le nitrométhane et même l'acétamide et l'aldéhyde benzoïque) ont des conductivités plus ou moins considérables. Ces substances possèdent un caractère acide plus ou moins prononcé et peuvent donc commencer par former avec l'ammoniaque des combinaisons salines électrolytables.

4° Je n'insisterai pas sur la conductivité que peuvent présenter certains électrolytes (sels, oxydes, sulfures, etc.), lorsqu'on les étudie *à l'état fondu*. La mobilité des ions semble dans ce cas être un effet des mouvements oscillatoires que les atomes exécutent dans les molécules, mouvements qui augmentent d'amplitude à mesure que la température s'élève et peuvent à un moment donné faciliter singulièrement les transpositions intermoléculaires.

APPENDICE.

L'hydrolyse proprement dite.

Certains sels, constitués par un acide faible ou par une base faible, subissent en solution aqueuse un dédoublement d'un genre spécial, auquel on a réservé le nom d'*hydrolyse*. Le chlorhydrate d'aniline, par exemple, ne forme pas seulement des systèmes salins $C_6H_5NH_3OH + HCl$, mais se décompose pour une certaine proportion en aniline libre et acide libre, ce dernier subissant ensuite la dissociation régulière. D'une manière analogue le phénate de sodium ne donne pas seulement des systèmes salins $C_6H_5OH + NaOH$, mais se dédouble partiellement en phénol et soude libre, cette dernière formant avec l'eau des systèmes $NaOH + HOH$. L'eau semble donc posséder jusqu'à un certain point la propriété de *déplacer* les bases faibles et les acides faibles, et de donner ainsi des solutions dans lesquelles le nombre des particules osmotiquement actives se trouve augmenté d'une manière anormale.

Pour déterminer le degré d'hydrolyse d'un sel à base faible *Walker* ⁽¹⁾ a mesuré la rapidité avec laquelle la solution étudiée fait la catalyse de l'acétate de méthyle, et déduit du résultat la concentration de l'*acide libre*. *Schiels* ⁽²⁾ et *Hantzsch* ⁽³⁾ ont étudié l'hydrolyse des sels à acide faible en mesurant la rapidité avec laquelle ces sels, pris en solution plus ou moins étendue, font la saponification de l'acétate d'éthyle ou de méthyle. (Voir la quatrième partie de l'ouvrage.)

⁽¹⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.* 4, 319.

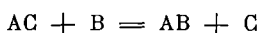
⁽²⁾ *Ibidem*, 42, 167.

⁽³⁾ *Berichte d. D. chem. Ges.* 32, 3080.

QUATRIÈME PARTIE

Mécanique chimique.

Déjà vers la fin du siècle passé, le chimiste suédois *Bergmann* émit une théorie sur le mode d'action des forces chimiques. Sa doctrine se laisse résumer en quelques mots : l'affinité chimique propre à une substance se manifeste avec une intensité invariable, et peut même s'exprimer par un chiffre. La réaction



s'achève toujours aussi loin que possible, du moment que l'affinité du corps A est plus grande pour B que pour C.

Tout autres étaient les idées exposées par *Berthollet* dans son *Essai de statique chimique* (1803). D'après lui, l'état d'équilibre résultant d'une réaction dépend avant tout des masses actives, de telle manière que dans un système donné l'action déterminante de chaque substance est proportionnelle au nombre d'équivalents par lequel elle se trouve représentée.

Dans une solution renfermant pour un équivalent de soude, un équivalent d'acide sulfurique et un d'acide nitrique, chacun des deux acides prendrait sa part de base et se trouverait saturé

à moitié. Si l'acide sulfurique était en proportion double, il resterait, après le partage de la base, quatre tiers d'équivalent d'acide sulfurique et deux tiers d'équivalent d'acide nitrique à l'état non saturé.

Berthollet prévoit d'ailleurs que le partage normal, tel qu'il serait déterminé par les masses actives, peut être plus ou moins modifié sous l'influence des états de condensation de la matière. Une insolubilité complète ou relative est une circonstance favorable à la formation prédominante d'un corps. C'est ainsi que l'addition d'acide sulfurique à la solution d'un sel de baryum donne lieu à la formation d'une quantité de BaSO_4 aussi grande que possible. Le partage de la base entre les acides se fait d'abord normalement. Mais le sulfate, en se précipitant, se retire du système, et l'équilibre se trouve rompu. De là une reprise de la réaction avec formation d'une nouvelle quantité du sel insoluble. Et ainsi de suite, jusqu'à précipitation complète de l'acide sulfurique ou de la baryte.

D'une manière analogue, lorsqu'une substance volatile peut prendre naissance, l'équilibre ne devient stable qu'après une élimination aussi complète que possible du produit gazeux.

Les idées de *Berthollet* étaient géniales. Elles tendaient à assimiler les effets de l'affinité à ceux de la gravitation, et à faire rentrer dans le domaine de la mécanique les lois régulatrices des actions chimiques ⁽¹⁾. Ces idées ont laissé leur trace dans tous nos traités de chimie, du moins en ce qui concerne les cas spéciaux relatifs aux formations de précipités et aux dégagements gazeux. Sous leur forme la plus générale les

(1) En appliquant ses théories à la formation même des combinaisons chimiques, *Berthollet* en était arrivé à soutenir que deux éléments peuvent s'unir suivant des proportions quelconques, en constituant une variété infinie de substances. Il croyait connaître, par exemple, toute une série d'oxydes de mercure. — *Proust* l'a contredit sur ce point, et de la polémique (extrêmement courtoise) des deux savants est résultée notre deuxième loi des combinaisons chimiques, celle de la constance des proportions.

interprétations de *Berthollet* n'ont pas été trouvées conformes aux faits observés.

En 1867, les chimistes norvégiens *Guldberg et Waage* ont corrigé la théorie en y introduisant un facteur nouveau et en précisant la notion des masses actives. D'après eux la *vitesse* avec laquelle deux substances agissent l'une sur l'autre se trouve exprimée par un produit $k \cdot p \cdot q$, dans lequel k est un « *coefficient d'affinité* », tandis que p et q désignent les « *masses actives* » ou *concentrations*..

Occupons-nous d'abord du coefficient k , et à cet effet demandons-nous quelles conditions doivent être réunies pour que deux substances AA' et BB' , élémentaires ou composées, puissent par double échange donner naissance aux corps AB et $A'B'$. Il faut évidemment :

1° Que les atomes trouvent leurs affinités satisfaites par les nouvelles liaisons contractées.

2° Que les molécules des substances primitives soient douées d'une mobilité suffisante pour que des rencontres entre molécules hétérogènes puissent se produire. Ceci revient à dire que « *corpora non agunt nisi fluida* » et qu'une transposition chimique n'est possible que si l'une au moins des substances réagissantes est liquide, dissoute ou gazeuse (1).

3° Que les conditions de l'expérience, et notamment la *température*, soient favorables au double échange. En effet, les réactions chimiques même les plus vives ne se produisent qu'à partir d'une certaine température. L'hydrogène et l'oxygène ne se combinent avec explosion que si la température est supérieure à 620° (2), l'hydrogène et le chlore ne réagissent

(1) On connaît cependant quelques réactions entre corps solides. D'après *Sprung* il suffit d'agiter ensemble du carbonate de baryum et du sulfate de potassium finement pulvérisés (ou aussi du sulfate de baryum et du carbonate de potassium) pour qu'une transposition, d'ailleurs incomplète, se réalise. Sous l'influence d'une forte pression, allant jusqu'à 6000 atmosphères, la réaction se trouve considérablement avivée.

(2) La combinaison lente des deux gaz est déjà démontrable à partir de 300° (V. MEYER et RAUM, *Berichte* 28, p. 2804).

également que sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. D'une manière générale, il résulte des travaux de *Donny* et *Mareska* (1845) et de *Raoul Pictet* (1892-1893) que par un froid de -80° les réactions les plus énergiques que nous connaissions se trouvent rendues impossibles : l'acide sulfurique et le chlorure de baryum, l'acide chlorhydrique et le nitrate d'argent, le sodium et l'acide sulfurique, le sodium et l'alcool, restent indifférents les uns à côté des autres. Vers -125° toute activité chimique paraît absolument suspendue. Et la raison d'être de cette inertie n'est pas bien difficile à comprendre. Remarquons en effet que dans les matières mises en présence les atomes A et A' d'une part, B et B' de l'autre, s'attirent à *distance atomique*, et qu'une union si intime ne saurait être aisément défaire par des affinités extérieures, s'exerçant à la distance relativement considérable qui sépare les molécules. Il est donc probable que le *statu quo* se maintiendrait indéfiniment s'il ne fallait tenir compte que du seul jeu des affinités. Mais la théorie cinétique nous apprend que les particules matérielles ne sont pas à l'état de repos, que les molécules sont animées d'un mouvement de translation et que les atomes eux-mêmes vibrent autour d'une position d'équilibre ; et dès lors nous prévoyons que la rencontre de deux molécules hétérogènes peut être accompagnée de circonstances favorables à l'établissement de rapports nouveaux. Il suffira pour cela que la prise de contact de ces molécules ait lieu par les atomes prédisposés à s'unir, et cela au moment où la phase oscillatoire de ces atomes les éloigne de leur conjoint momentanément et les rejette pour ainsi dire vers l'extérieur de la molécule. Dans ces conditions, l'attraction extramoléculaire (de B pour A, par exemple) pourra devenir prépondérante et provoquer un double échange. — Or, si la possibilité d'une réaction chimique dépend des mouvements atomiques et moléculaires, elle dépend donc aussi de la *température* dont ces mouvements sont des fonctions.

Ces considérations suffiront pour faire comprendre que le coefficient k est une constante, qui dépend de la nature des

substances réagissantes, de la température, et éventuellement aussi de telle autre condition physique de la réaction (1).

Quant au terme « *masse active* », il est synonyme de « *concentration* », et nous dit le nombre de molécule-grammes par lequel une substance se trouve représentée dans l'unité de volume du système dans lequel elle prend part à une réaction. Comme pour unité de volume on prend généralement *le litre*, *une molécule-gramme par litre est l'unité de concentration*.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à interpréter l'influence que les masses actives exercent sur la vitesse. Or, si dans un litre de solution nous mettons une molécule-gramme de chacune des substances AA' et BB', il y aura par seconde un certain nombre de chocs intermoléculaires. Seules les rencontres entre molécules hétérogènes pourront éventuellement donner lieu à une transposition. Si nous doublons la concentration de la substance BB', par la dissolution d'une molécule-gramme supplémentaire, les molécules AA' auront deux fois plus de chances de faire des rencontres opportunes, et la *vitesse de la réaction* sera 1×2 fois plus grande qu'auparavant. Si nous doublons de même la concentration de AA', deux fois plus de molécules AA' feront en une seconde deux fois plus de rencontres favorables au double échange, et la vitesse de la réaction sera 2×2 fois plus grande que la vitesse initiale. On voit donc *a priori* que cette *vitesse doit être proportionnelle au produit des masses actives*.

Il est bien entendu que la réaction *commence* avec la vitesse déterminée par les masses mises en présence. Mais à mesure que la transposition s'opère, ces masses diminuent et le phénomène chimique se ralentit progressivement.

(1) Par les exemples développés au titre II de cette partie du livre, on verra que la constante *k* nous dit quel serait, *par unité de temps* (minute, heure ou jour) et *par litre de mélange*, le nombre de molécule-grammes pour lequel l'une des substances réagissantes prendrait part aux transpositions, *si les masses actives à considérer étaient (et restaient) égales à l'unité*. On ne considère la vitesse d'intervention que de l'une des substances, parce que cette vitesse détermine l'allure de l'ensemble de la réaction.

I. — Les équilibres (statique chimique).

A. — Les réactions réversibles.

L'action de l'acide acétique sur l'alcool donne naissance à de l'acétate d'éthyle et de l'eau. Inversement l'eau tend à saponifier l'éther formé et à reconstituer les produits initiaux. Aussi l'éthérisation et la saponification sont-elles des réactions incomplètes, qui se limitent mutuellement et aboutissent à un état d'*équilibre stationnaire*, déterminé non point par la cessation complète de toute transformation, mais par l'égalité de vitesse des deux transformations inverses.

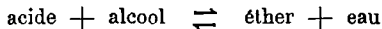
On connaît de nombreuses réactions de ce genre. Nous les partagerons en deux groupes, suivant la nature des systèmes dans lesquels elles se déroulent.

a) RÉACTIONS RÉVERSIBLES, EN SYSTÈMES HOMOGENES.

Premier exemple :

L'éthérisation d'un alcool par un acide.

Ayons mis en présence a molécule-grammes d'acide acétique, b d'alcool éthylique, a' d'éther acétique et b' d'eau, ce qui nous fait un volume total de V litres; et supposons qu'après un temps suffisamment long ⁽¹⁾ la réaction réversible



soit arrivée à son état d'équilibre stationnaire.

(1) Quelques heures à 100°, de nombreux jours à la température ordinaire.

Par un simple titrage acidimétrique, nous pouvons reconnaître que le mélange ne renferme plus alors que $a - x$ molécule-grammes d'acide libre, c'est-à-dire que x molécule-grammes d'acide ont agi sur une quantité équivalente d'alcool pour donner de l'éther et de l'eau. Les quatre substances se font donc équilibre par

$$(a - x), \quad (b - x), \quad (a' + x), \quad (b' + x) \text{ molécule-grammes.}$$

Leurs concentrations sont par conséquent :

$$\frac{a - x}{V}, \quad \frac{b - x}{V}, \quad \frac{a' + x}{V}, \quad \frac{b' + x}{V};$$

et pour exprimer, avec *Guldberg* et *Waage*, l'égalité de vitesse des deux transformations antagonistes, nous devons écrire :

$$k \frac{(a - x)}{V} \cdot \frac{(b - x)}{V} = k' \frac{(a' + x)}{V} \cdot \frac{(b' + x)}{V}$$

ou plus simplement

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{(a' + x)(b' + x)}{(a - x)(b - x)}.$$

Pourvu que l'on opère toujours à la même température, le rapport $\frac{k}{k'}$ garde une valeur constante. Or cette valeur se laisse déduire une fois pour toutes d'une première expérience faite à l'aide d'une molécule-gramme d'acide et d'une molécule-gramme d'alcool : on a dans ces conditions

$$a = b = 1$$

et

$$a' = b' = 0,$$

et par conséquent

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1 - x)^2}.$$

Et comme à l'équilibre le titrage acidimétrique annonce l'éthérification de 0,666 mol.-gr. d'acide, on trouve

$$\frac{k}{k'} = \left(\frac{0,666}{0,333}\right)^2 = 4.$$

Grâce à la constance de ce rapport, l'équation

$$\frac{k}{k'} = \frac{(a' + x)(b' + x)}{(a - x)(b - x)}$$

ne renferme plus qu'une seule inconnue, et nous permet de calculer la valeur que *doit* prendre x si nous mettons en présence des quantités a , b , a' et b' d'acide, d'alcool, d'éther et d'eau. Et si la théorie est exacte, la valeur prévue pour x doit se trouver confirmée par la détermination expérimentale (faite par titrage acidimétrique).

Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont multiplié les essais, et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Substances employées				Valeur de x	
Acide	Alcool	Éther	Eau	Prévue	Observée
a	b	a'	b'		
1	1	"	"		0,666
1	2	"	"	0,845	0,828
2	1	"	"	0,845	0,858
1	1	"	3	0,409	0,407
1	2	"	98	0,073	0,073
1	1	1,6	"	0,492	0,521

L'expérience n'est pas *absolument* d'accord avec la théorie, mais la concordance est suffisante.

Remarque très importante. — Lorsque les molécules réagissantes apparaissent également nombreuses de part et d'autre du signe \rightleftharpoons de l'équation chimique, les facteurs $\frac{1}{V}$ sont également nombreux de part et d'autre du signe $=$ de l'équation d'équi-

libre, et se laissent par conséquent éliminer. Dans le cas actuel nous aurions donc pu établir le raisonnement sur le nombre des molécules d'acide, d'alcool, etc., mises en présence, au lieu d'appliquer strictement la définition des masses actives ou concentrations. Pareille simplification se représente très fréquemment dans l'étude des équilibres.

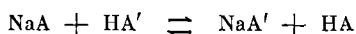
Deuxième exemple :

Action d'un acide sur une solution étendue d'un sel.

On peut se demander ce qui arrive lorsqu'à une solution étendue d'un sel *alcalin*, on ajoute une solution étendue d'un acide. Pour autant qu'il ne se produise aucune précipitation de matière insoluble ni aucun dégagement gazeux, le problème est insoluble par les procédés de la chimie analytique, et réclame impérieusement l'intervention des méthodes physico-chimiques.

Nous mettant au point de vue de la théorie de *Guldberg* et *Waage*, et raisonnant par *équivalent-grammes* (afin que les équations soient applicables à tous les acides, de basicité quelconque), nous pouvons émettre les considérations suivantes :

L'équation chimique



exprime la transformation réversible de deux systèmes dont chacun comprend un sel alcalin et un acide libre. Or, si nous mêlons quatre solutions étendues renfermant respectivement :

s équiv.-gr.	a équiv.-gr.	s' équiv.-gr.	a' équiv.-gr.
du sel NaA	de l'acide HA'	du sel NaA'	de l'acide HA

il se fait une permutation *très rapide* par laquelle x équivalent-grammes de l'acide HA' entrent en réaction. A l'équilibre le mélange renferme donc

$$s - x \qquad a - x \qquad s' + x \qquad a' + x \qquad \text{éq.-gr. ;}$$

et les concentrations correspondantes sont

$$\frac{s - x}{V} \quad \frac{a - x}{V} \quad \frac{s' + x}{V} \quad \frac{a' + x}{V}$$

si V exprime le volume total du mélange.

De là l'équation d'équilibre :

$$\frac{k}{k'} = \frac{(s' + x)(a' + x)}{(s - x)(a - x)}.$$

Dès lors, si nous possédons quelque moyen expérimental de reconnaître la valeur de x , nous pouvons, en une première opération, faite dans les conditions les plus simples, déterminer une fois pour toutes la valeur du rapport

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

Si nous prenons notamment

$$s = a = 1$$

et

$$s' = a' = 0,$$

nous trouvons

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

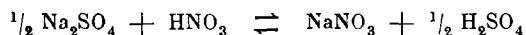
Faisant ensuite varier les quantités s , a , s' et a' initialement mises en présence, nous pouvons de par l'équation générale, développée ci-dessus, prévoir la nouvelle valeur que doit atteindre x , et contrôler la prévision théorique par le résultat expérimental.

Parmi les méthodes physico-chimiques utilisables je ne citerai que les plus importantes.

1° *La méthode thermochimique de J. Thomsen.*

Pour préciser les faits nous supposerons que nous mêlons deux solutions étendues dont l'une renferme un équivalent-

gramme de sulfate de sodium (sel s) et l'autre un équivalent-gramme d'acide nitrique (acide a). La réaction réversible



aboutit à un équilibre stationnaire après l'entrée en jeu de x équivalent-gramme d'acide nitrique. Nous aurons alors en présence

$$1 - x \quad | \quad 1 - x \quad | \quad x \quad | \quad \text{et} \quad x \quad \text{éq.-gr.}$$

Et comme les facteurs $\frac{1}{V}$ s'éliminent, nous trouvons que

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Or la réaction s'accompagne d'une absorption de chaleur que nous pouvons analyser d'après les données de nos tableaux thermochimiques. Si nous consultons en effet le tableau de la page 177 nous voyons que la neutralisation de la soude par l'acide nitrique dégage 13,7 Cal., tandis que par l'acide sulfurique elle dégage 15,85 Cal. D'où une différence, en défaveur de l'acide nitrique, de 2,15 Cal. (*Thomsen* trouve 2,072 Cal.).

Le déplacement de x équivalent-gramme d'acide sulfurique par de l'acide nitrique correspond donc à un effet thermique de $-x$ 2,072 Cal.

Mais il faut tenir compte aussi de l'action que certains acides exercent sur leurs sels neutres. Pour l'acide nitrique et le nitrate de sodium cette action ne donne lieu qu'à un effet thermique absolument négligeable. Mais l'acide sulfurique et le sulfate de soude réagissent avec une absorption de chaleur assez forte : d'après *Thomsen*

$$\left[\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} \text{aq}, n \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \text{aq} \right] = - \frac{n}{n+0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Or, dans le cas actuel, x équivalent d'acide sulfurique formé trouve l'occasion d'agir sur $1-x$ équivalent de sulfate

rémanent. L'effet thermique correspondant se laisse exprimer thermochimiquement de cette manière :

$$\left[(1-x) \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} aq, x \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} aq \right]$$

ou

$$(1-x) \left[\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} aq, \frac{x}{1-x} \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} aq \right],$$

et, d'après la formule de Thomsen, il vaut :

$$- (1-x) \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{x}{1-x} + 0,8} 1,65 \text{ Cal.}$$

Comme pour la réaction étudiée l'*expérience calorimétrique* annonce une absorption de 1,752 Cal., nous pouvons écrire

$$- x 2,072 - (1-x) \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{x}{1-x} + 0,8} 1,65 = - 1,752 \text{ Cal.}$$

La solution de cette équation donne pour x la valeur 0,665, d'où nous déduisons

$$\frac{h}{h'} = 4.$$

Si, après avoir ainsi déterminé la valeur du rapport constant, nous mélangeons les produits initiaux dans d'autres proportions, nous pouvons prévoir la valeur de x d'après l'équation

$$4 = \frac{(s' + x)(a' + x)}{(s - x)(a - x)};$$

et connaissant dès lors le mode de partage de la base entre les deux acides, nous pouvons *calculer* l'effet thermique de la

réaction, et contrôler la théorie par l'expérience. *Thomsen* a trouvé :

Equivalents mélangés				Effet thermique	
<i>s</i>	<i>a</i>	<i>s'</i>	<i>a'</i>	calculé	observé
sulfate	acide nitrique	nitrate	acide sulfurique		
1	1/2	"	"	— 1,331 Cal.	— 1,292 Cal.
1	1	"	"	— 1,773 "	— 1,752 "
1	2	"	"	— 1,974 "	— 2,026 "
1	2	"	1	— 0,982 "	— 0,978 "
"	"	1	1	+ 0,298 "	+ 0,288 "
"	"	1	2	+ 0,348 "	+ 0,379 "

La conclusion n'est pas douteuse. Dans ce cas encore la théorie de *Guldberg et Waage* paraît être d'accord avec les faits.

Si nous revenons au cas le plus simple, pour lequel nous avons

$$s = a = 1$$

et

$$s' = a' = 0,$$

et si nous nous rappelons que

$$x = 0,665,$$

nous voyons que lorsqu'un équivalent d'acide nitrique et un équivalent d'acide sulfurique trouvent à se partager un équivalent de soude, le premier s'approprie les deux tiers de la base et n'en laisse qu'un tiers à la disposition de son compétiteur. L'acide nitrique paraît donc deux fois plus fort que l'acide sulfurique, et l'*avidité relative* des deux acides se laisse exprimer par les chiffres 1 et 1/2.

Thomsen a étudié de la même manière toute une série d'acides, et leur a trouvé (par comparaison avec l'acide

nitrique) les *avidités* qui se trouvent renseignées au tableau suivant :

ACIDES	Avidités relatives pour la soude	Chaleurs de neutralisation par la soude
HNO ₃	1	13,68 Cal.
HCl	1	13,74
HBr	0,89	13,75
HI	0,79	13,68
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,49	15,69
$\frac{1}{2}$ H ₂ SeO ₄	0,45	15,19
$\frac{1}{3}$ PH ₃ O ₄	0,13	14,80
$\frac{1}{2}$ C ₂ H ₂ O ₄	0,24	14,14
CH ₂ ClCO ₂ H	0,09	14,28
HFl	0,05	16,27
$\frac{1}{2}$ acide tartrique	0,05	12,65
$\frac{1}{3}$ acide citrique	0,05	13,00
CH ₃ CO ₂ H	0,03	13,40
HCy	0,00	2,77

Comme on le voit, les avidités ne sont guère en rapport avec les chaleurs de neutralisation. Aussi ces dernières ne sauraient-elles être considérées comme représentant une mesure de l'affinité des acides pour la base.

En ce qui concerne les bases formées par les métaux bivalents (Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu), *Thomsen* a trouvé que l'avidité de l'acide sulfurique à leur égard varie de 0,7 à 0,81, celle de l'acide nitrique étant toujours prise pour terme de comparaison. Des irrégularités du même genre existent probablement pour d'autres acides polybasiques.

2° La méthode picnométrique de *W. Ostwald*.

W. Ostwald dissout un équivalent-gramme d'une base ou d'un acide dans une quantité d'eau telle que le poids total de la solution soit de 1 kilogramme. Au moyen du picnomètre, il prend alors la densité de la solution, et du chiffre trouvé il déduit le volume (à la température de 20°).

Neutralisant (par le mélange de deux solutions) un équivalent d'une base par un équivalent d'un acide, *Ostwald* obtient une solution saline pesant 2 kilogrammes. Une nouvelle opération au picnomètre lui indique le volume de cette solution. Or, ce volume n'est pas égal à la somme des volumes des constituants, mais accuse une dilatation ou une contraction d'un certain nombre de centimètres cubes.

La différence entre les changements de volume accompagnant la neutralisation d'un même acide par deux bases différentes est sensiblement constante, quel que soit l'acide employé. La dilatation produite par la neutralisation au moyen de KOH surpasse en moyenne de 0^{cc},21 celle qui est produite par NaOH, et de 25^{cc},97 celle qui est produite par l'ammoniaque (laquelle donne lieu à un effet négatif, c'est-à-dire à une contraction).

Ces faits sont consignés dans le tableau suivant.

ACIDES	Dilatation en centimètres cubes produite par la neutralisation au moyen de		
	KOH	NaOH	NH ₃
HNO ₃	20,05	19,77	— 6,44
HCl	19,52	19,24	— 6,57
CCl ₃ CO ₂ H	17,36	17,07	— 8,66
CHCl ₂ CO ₂ H	12,95	12,70	— 12,97
CH ₂ ClCO ₂ H	10,85	10,63	— 15,09
CH ₃ CO ₂ H	9,52	9,29	— 16,26
Acide butyrique	6,96	6,84	— 18,63
Acide isobutyrique	6,30	6,17	— 19,27
Différence moyenne.	0,21		25,76

Le tableau suivant indique de combien la dilatation qui accompagne la neutralisation de différents acides *surpasse* la valeur trouvée pour l'acide isobutyrique (la dilatation minima

constatée). On voit que ces différences sont quasi indépendantes de la nature de la base employée.

ACIDES	KOH	NaOH	NH ₃	Moyenne
HNO ₃	13,75	13,60	12,83	13,39
HCl	13,22	13,07	12,70	13,00
CCl ₃ CO ₂ H	11,06	10,89	10,60	10,85
CHCl ₂ . CO ₂ H	6,65	6,53	6,30	6,49
CH ₂ ClCO ₂ H	4,55	4,45	4,18	4,39
CH ₃ CO ₂ H	3,22	3,11	3,01	3,11
Acide butyrique	0,68	0,67	0,64	0,66

A l'aide des différences moyennes constatées, nous pouvons calculer théoriquement le changement de volume qui doit correspondre à la neutralisation de telle base par tel acide. Nous savons, en effet, que pour l'isobutyrate d'ammonium la dilatation se laisse exprimer par $-19,27$. Désignant par a et b les influences respectives de l'acide et de la base, nous pouvons écrire

$$a + b = -19,27.$$

Si au lieu d'acide isobutyrique nous prenons un autre acide, nous aurons à tenir compte des valeurs suivantes : $a + 0,66$ pour l'acide butyrique, $a + 3,11$ pour l'acide acétique, et ainsi de suite, jusqu'à $a + 13,39$ pour l'acide nitrique.

Si au lieu d'ammoniaque nous prenons une autre base, nous aurons les dilatations suivantes :

$$\text{pour KOH} : b + 25,97 = -a - 19,27 + 25,97 = -a + 6,70.$$

$$\text{pour NaOH} : b + 25,76 = -a - 19,27 + 25,76 = -a + 6,49.$$

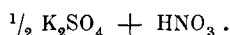
Voulant alors calculer, par exemple, le changement de volume à observer lors de la neutralisation de l'acide chloracétique par la soude, nous trouvons :

$$\underbrace{(a + 4,39)}_{\text{pour l'acide}} + \underbrace{(-a + 6,49)}_{\text{pour la base}} = 10,88.$$

Le facteur a , dont la valeur nous est inconnue, se trouve donc éliminé; et nous voyons clairement que *le changement de volume qui accompagne la neutralisation se compose additivement de deux chiffres, dont l'un dépend uniquement de la nature de l'acide et l'autre uniquement de la nature de la base.* Cet énoncé rappelle la loi de thermoneutralité, ainsi que les rapports de conductivité électrique des solutions.

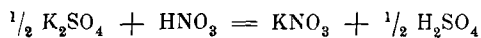
Supposons maintenant que par le mélange de trois de nos solutions (préparées comme il est dit plus haut) nous mettions en présence un équivalent d'HCl, un équivalent de KOH et un de NH_3 . Le changement de volume sera tout autre suivant que c'est la potasse ou l'ammoniaque qui s'empare de l'acide. De la dilatation observée on pourra donc déduire la répartition de l'acide entre les deux bases.

Après avoir exposé le principe sur lequel repose notre nouveau moyen d'investigation, nous pouvons revenir à la réaction que nous avons déjà étudiée au point de vue thermo-chimique, et mêler



Un équivalent-gramme de sulfate de potassium forme une solution d'un poids total de 2 kilogrammes. Un équivalent-gramme d'acide nitrique correspond à 1 kilogramme de solution.

Si la réaction



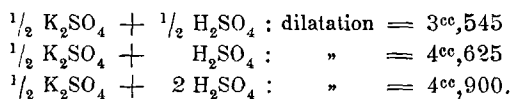
s'achevait complètement, elle serait accompagnée d'une dilatation de $8^{\text{cc}}, 17$. En effet, le picnomètre indique

pour la solution de	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	un volume de	1931 ^{cc} ,75
"	"	HNO_3	" 966 ^{cc} ,60
"	"	KNO_3	" 1938 ^{cc} ,11
"	"	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	" 968 ^{cc} ,41

Or, la somme des deux premiers volumes est inférieure de $8^{\text{cc}}, 17$ à la somme des deux derniers.

Mais il faut tenir compte de certaines *actions secondaires*.

Il n'y en a point entre les deux sels ni entre les deux acides. Elles sont négligeables pour nitrate + acide nitrique. Mais l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate est considérable. D'après *Ostwald* :



Avec l'ensemble de ces données il est possible de calculer quel changement de volume devra accompagner l'établissement d'un état d'équilibre déterminé. Supposons, en effet, que dans la réaction étudiée une quantité x de l'acide nitrique décompose une quantité correspondante de sulfate, avec mise en liberté d'acide sulfurique. Nous aurons alors en solution : $(1 - x)$ équivalent de sulfate et d'acide nitrique et x équivalent de nitrate et d'acide sulfurique.

Le changement de volume se composera de x fois la dilatation qui correspondrait à l'achèvement total du double échange, et en outre de l'effet produit par l'action de l'acide sulfurique libre sur le sulfate rémanent. Il sera égal à

$$x \times 8,17 + (l'action de x d'acide sulfurique sur (1 - x) de sulfate).$$

Admettant que, conformément aux conclusions de l'étude thermochimique, la réaction s'achève aux deux tiers, la dilatation à constater sera de

$$\frac{2}{3} \times 8,17 + \frac{1}{3} \times 4,625 = 7 \text{ centimètres cubes.}$$

Le résultat calculé a été confirmé par l'expérience, de sorte que *nos deux moyens d'investigation, la thermochimie et la volumétrie, indiquent la même répartition de la base entre les deux acides*.

Par sa méthode volumétrique, *Ostwald* a déterminé l'*avidité*

relative de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique par rapport à différentes bases.

BASES	Rapport des avidités		
	HNO ₃	HCl	HCl
	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	HNO ₃
KOH	2,00	1,94	0,97
NaOH	2,00	1,92	0,96
NH ₃	1,88	1,81	0,96
$\frac{1}{2}$ MgO	1,76	1,74	0,99
$\frac{1}{2}$ ZnO	1,61	1,53	0,95
$\frac{1}{2}$ CuO	1,44	1,40	0,97

Le rapport d'avidité $\frac{\text{HCl}}{\text{HNO}_3}$ est constant quelle que soit la base.

L'acide sulfurique se conduit d'une manière un peu irrégulière. Son avidité augmente dès qu'il s'agit de Mg, Zn, Cu et autres métaux bivalents. Voici encore quelques acides auxquels *Ostwald* a appliqué sa méthode :

	Avidité.		Avidité.
HNO ₃	1,00	CH ₂ OHCO ₂ H	0,05
HCl	0,98	CH ₃ CO ₂ H	0,0123
CCl ₃ CO ₂ H	0,80	Acide butyrique	0,0098
CHCl ₂ CO ₂ H	0,33	Acide isobutyrique.	0,0092
CH ₂ ClCO ₂ H	0,07		

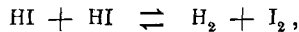
Remarque. — Le pouvoir réfringent des solutions, ainsi que leur pouvoir rotatoire, peuvent servir à des recherches du même genre. — Par l'étude de cette dernière propriété, *Jellet* a pu déterminer la répartition de l'acide chlorhydrique entre deux alcaloïdes, en solution alcoolique. Les alcaloïdes employés étaient la quinine, la codéine et la brucine.

Troisième exemple :

La décomposition du gaz iodhydrique par la chaleur.

L'acide iodhydrique a, comme on sait, une tendance à se dédoubler en iode et hydrogène. La décomposition est très lente dans les conditions ordinaires, mais s'avive à mesure que la température s'élève ; et vers 440° (au bain de soufre bouillant) elle est suffisamment rapide pour qu'un équilibre stationnaire s'établisse en quelques heures. Si alors on absorbe dans de l'eau l'acide rémanent et l'iode formé, on peut isoler l'hydrogène ⁽¹⁾ et comparer le volume de ce gaz au volume total du mélange. Or, il résulte des travaux de *Lemoine* que sous des pressions variables (allant de 0,2 à 4,5 atm.), mais à la température constante de 440°, l'hydrogène mis en liberté forme toujours une proportion constante (25 centièmes) de la totalité de l'hydrogène présent.

Ce résultat était d'ailleurs à prévoir. Supposons, en effet, que nous disposions de deux molécule-grammes d'acide iodhydrique, et que nous les portions à une température donnée. Elles réagiront conformément à l'équation réversible



et, à l'équilibre, nous aurons en présence :

$$(1 - x) + (1 - x) + x + x \text{ mol.-gr.}$$

Si nous exprimons par V le volume total du mélange, les concentrations respectives seront

$$\frac{1 - x}{V}, \quad \frac{1 - x}{V}, \quad \frac{x}{V} \quad \text{et} \quad \frac{x}{V}.$$

⁽¹⁾ La reconstitution de l'HI est suffisamment lente pour que cette opération soit possible.

D'où l'équation d'équilibre

$$k \left(\frac{1-x}{V} \right)^2 = k' \left(\frac{x}{V} \right)^2,$$

ou, plus simplement :

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

Tenant compte de ce que les pressions partielles des différents gaz sont proportionnelles à leurs concentrations, nous obtenons :

$$K = \frac{p'}{p}$$

si nous désignons par p' la pression partielle de l'hydrogène (ou de l'iode), et par p la (demi) pression partielle de l'acide iodhydrique rémanent. Nous trouvons ainsi qu'il doit y avoir un rapport constant entre la pression partielle de l'hydrogène et celle du gaz iodhydrique, conclusion qui n'est qu'une paraphrase des résultats constatés par *Lemoine*.

Remarquons aussi que, si nous l'avions voulu, nous aurions pu éliminer les facteurs $\frac{1}{V}$ de l'équation d'équilibre, et que par conséquent le volume du mélange (c'est-à-dire pression régnante) est sans influence sur l'équilibre final.

Mais au lieu de partir d'acide iodhydrique pur nous aurions pu dès l'abord ajouter à ce gaz une certaine proportion de l'un ou de l'autre de ses produits de dédoublement. Une addition de a mol.-gr. d'hydrogène, par exemple, modifierait les prévisions théoriques de la manière suivante. Nous aurions en présence :

	acide iodhydrique,	hydrogène,	iode,	
initialement :	1 + 1	a	0	mol.-gr.
à l'équilibre :	$(1-x) + (1-x)$	$(a+x)$	x	"

D'où l'équation :

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

ou, en introduisant les pressions partielles :

$$\frac{k}{k'} = \frac{p'p''}{p^2} :$$

rapport constant entre les produits des pressions partielles de l'hydrogène et de l'iode et le carré de la demi-pression de l'acide rémanent. Ajoutons, pour finir, que cette déduction théorique est d'accord avec les résultats expérimentaux de *Bodenstein*.

Remarques :

L'étude de l'acide iodhydrique est très instructive. Elle nous montre :

1° Que pour un milieu gazeux la concentration des substances réagissantes se laisse avantageusement remplacer par leur pression partielle ;

2° Que lorsqu'une substance intervient dans la réaction par deux molécules, l'influence de chacune de ces molécules doit être considérée isolément. La substance en question figure alors dans l'équation d'équilibre par une concentration (ou pression) portée au carré.

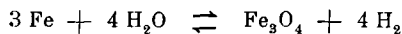
b) RÉACTIONS RÉVERSIBLES, EN SYSTÈMES NON HOMOGÈNES.

Premier exemple :

Action de la vapeur d'eau sur le fer métallique.

Dans un tube on met, en une nacelle, une quantité quelconque de fer métallique finement divisé. L'une des extrémités du tube peut être mise en communication avec une petite

cornue dans laquelle se trouve de l'eau de température connue (0° , 10° , etc.). L'autre extrémité porte un ajutage par lequel elle peut être reliée à un manomètre et à une pompe pneumatique. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on coupe la communication avec la pompe et on laisse tout l'espace intérieur se saturer de vapeur d'eau. Le tube est ensuite porté à la température choisie pour l'expérience. Après un temps suffisamment long la réaction



aboutit à un équilibre stationnaire, qui se laisse reconnaître à la fixité de la pression marquée par le manomètre.

L'expérience peut aussi se faire en sens opposé, les corps initialement mis en présence étant du fer, plus ou moins oxydé et de l'hydrogène.

Dans tous les cas on trouve qu'à l'équilibre il y a un rapport constant entre la concentration (ou pression partielle) de l'hydrogène et celle de la vapeur d'eau ⁽¹⁾. Ce rapport est réglé par la température, et vers 440° il est voisin de 5,7. (*H. Sainte-Claire Deville*).

Pour comprendre ce résultat nous devons admettre :

1° Que les substances fixes, le fer et l'oxyde, agissent par des masses constantes π et π' ;

2° Que les substances de concentration variable, H_2O et H_2 , sont représentées dans l'équation chimique par des nombres égaux de molécules, et interviennent par conséquent dans l'équation d'équilibre par des concentrations portées à la même puissance.

L'équation simplifiée prend alors la forme

$$k\pi p^n = k'\pi'p'^n$$

⁽¹⁾ La tension de la vapeur d'eau est connue. Celle de l'hydrogène est à déduire de l'indication manométrique.

ou

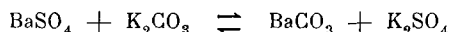
$$K = \sqrt[n]{\frac{h\pi}{k'\pi'}} = \frac{p'}{p} = \text{une constante (pour une température donnée).}$$

Remarque. — Le principe d'après lequel *les corps fixes ou insolubles doivent figurer dans l'équation d'équilibre par des masses actives (ou concentrations) constantes* peut être provisoirement accepté comme une donnée purement empirique. La justification de ce principe sera présentée ultérieurement.

Deuxième exemple :

Attaque du sulfate de baryum par une solution de carbonate de potassium, ou du carbonate de baryum par une solution de sulfate de potassium.

Si nous mettons en présence du sulfate de baryum, a molécule-grammes de carbonate de potassium, du carbonate de baryum et a' mol.-gr. de sulfate de potassium, la réaction réversible



aboutit, après un temps plus ou moins long, à un équilibre dont on peut reconnaître la nature par le dosage de BaCO_3 dans le mélange des sels insolubles.

Conformément à l'équation

$$k\pi \frac{a-x}{V} = k'\pi' \frac{a'+x}{V},$$

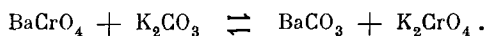
d'où l'on tire

$$K = \frac{k\pi}{k'\pi'} = \frac{a'+x}{a-x},$$

on observe qu'il y a un rapport constant entre les concentrations finales des sels solubles. Les sels insolubles interviennent par des masses actives constantes (*Guldberg et Waage*).

A la température d'ébullition et pour une dilution assez forte (une mol. gr. des sels solubles dans 500 molécules d'eau) le rapport $\frac{a' + x}{a - x}$ vaut approximativement $\frac{1}{4}$. Il est d'ailleurs fortement influencé par la température, et même par le degré de dilution des matières dissoutes et la consistance des sels insolubles (¹).

J. Morris a étudié quelques réactions du même genre, notamment



Il est arrivé en somme à des constatations analogues aux précédentes.

B. — Les dissociations.

Pour les réactions réversibles (titre A) l'influence du *volume* s'élimine le plus souvent, parce que les facteurs $\frac{1}{V}$ apparaissent en nombre égal de part et d'autre du signe = de l'équation d'équilibre. Il n'en est pas de même pour les phénomènes de dissociation, ainsi qu'on le verra par les exemples suivants.

a) SYSTÈMES DISSOCIÉS HOMOGÈNES.

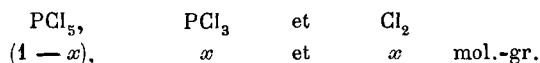
Premier exemple :

La dissociation de PCl_5 , NH_4Cl , N_2O_4 , etc.
(Dissociation binaire, milieu gazeux.)

Soit une molécule-gramme de PCl_5 , occupant à une température T (suffisante pour volatiliser la substance) un volume V

(¹) BaSO_4 pouvant être cristallisé, précipité à chaud ou à froid, desséché ou préparé fraîchement.

sous une pression P . Si une fraction x du perchlorure se trouve décomposée, il y a en présence :



D'où les concentrations :

$$\frac{1-x}{V}, \quad \frac{x}{V} \quad \text{et} \quad \frac{x}{V},$$

et l'équation d'équilibre :

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)V}.$$

On remarquera que l'équilibre est influencé par le volume V , et par conséquent par la pression, qui est une des déterminantes du volume. Lorsque la pression augmente, V diminue, et l'expression $\frac{x^2}{(1-x)V}$ ne peut garder une valeur constante (déterminée par la température T) que si le degré de dissociation x prend une valeur plus petite. Inversement, une diminution de la pression extérieure correspond à un progrès de la dissociation.

Comme il y a proportionnalité entre les concentrations et les pressions partielles, nous pouvons formuler l'équation d'équilibre de la manière suivante :

$$K = \frac{p_1 p_2}{p} = \text{une constante } ^{(1)}.$$

Remarques :

1° Dans ce cas, et dans d'autres semblables, le degré de dissociation x se laisse déduire de la densité de vapeur du

⁽¹⁾ p est la pression partielle du perchlorure, p_1 celle du trichlorure et p_2 celle du chlore libre.

mélange. En effet, s'il n'y avait pas de dissociation une molécule-gramme de substance représenterait N particules gazeuses, et la densité de vapeur Δ serait normale. Grâce à la dissociation, il y a en réalité $2xN + (1-x)N$ particules, et la densité δ est trop petite. Or, il est évident que

$$\frac{\Delta}{\delta} = \frac{2xN + (1-x)N}{N} = x + 1$$

et

$$x = \frac{\Delta - \delta}{\delta}.$$

La pression totale du système est P et se compose des pressions partielles p , p_1 et p_2 . A moins que l'on n'ait ajouté dès l'abord l'un ou l'autre des produits de dissociation, les pressions p_1 et p_2 sont égales, et par conséquent

$$P = p + 2p_1.$$

Comme d'autre part

$$p : p_1 = (1-x) : x,$$

nous obtenons, par la combinaison de ces deux dernières équations :

$$p = P \frac{1-x}{1+x} \quad \text{et} \quad p' = P \frac{x}{1+x}.$$

Si, en outre, nous exprimons x en fonction de Δ et δ , il vient :

$$p = P \frac{2\delta - \Delta}{\Delta} \quad \text{et} \quad p' = P \frac{\Delta - \delta}{\Delta}.$$

Reprenant maintenant l'équation d'équilibre, et y remplaçant p et p' par leur valeur en fonction de P , Δ et δ , nous obtenons :

$$K = \frac{p_1^2}{p} = P \frac{(\Delta - \delta)^2}{\Delta (2\delta - \Delta)}.$$

2° Si on volatilise le perchlorure en présence de l'un de ses produits de dissociation, les pressions p_1 et p_2 cessent d'être égales. A l'état d'équilibre, déterminé par une température T , il y a alors moins de perchlorure dissocié que dans le cas ordinaire, car la présence d'un excès de l'un des produits de dissociation augmente évidemment le produit $p_1 p_2$ et favorise ainsi la reconstitution de molécules PCl_5 . Nous comprenons ainsi que *Cahours* ait pu trouver au perchlorure une densité sensiblement normale en volatilisant ce corps, à une température aussi basse que possible, dans une atmosphère de trichlorure (PCl_3).

3° L'addition d'un gaz étranger (air, azote, etc.) ne modifie en rien le phénomène de la dissociation, pourvu que l'introduction de ce gaz ne soit pas accompagnée d'une augmentation du volume V . S'il y avait augmentation, si on diluait le mélange dissocié par l'addition d'un gaz étranger (tout en laissant la pression constante) le dédoublement du perchlorure progresserait, ainsi que cela ressort de l'équation

$$\frac{k}{k'} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha_j) V}.$$

Le deuxième membre de cette équation ne peut garder une valeur constante (à une température T) que si à une augmentation de V correspond un accroissement de α . Et cette remarque nous montre pourquoi les substances plus ou moins dédoublables par la chaleur accusent fréquemment une densité de vapeur moindre d'après le procédé de *V. Meyer* que d'après le procédé de *Dumas*.

Deuxième exemple :

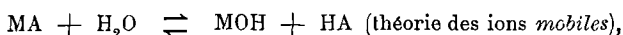
La dissociation des électrolytes en solution aqueuse.

Nous nous contenterons, provisoirement, de dire un mot des électrolytes binaires, les seuls d'ailleurs dont on connaisse suffisamment bien l'équation d'équilibre.

Supposons que dans V litres de solution se trouve une molécule-gramme d'un pareil électrolyte. La réaction réversible



ou



aboutit à la dissociation d'une fraction x de la molécule-gramme en question, de sorte que l'équation d'équilibre devient :

$$k\pi \frac{1-x}{V} = k' \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}.$$

L'eau, qui est généralement en quantité très prépondérante, agit par une *masse constante* π .

Nous aurons donc $\frac{k\pi}{k'} = \frac{x^2}{(1-x)V} =$ une constante, pour une température donnée. Cette formule est absolument analogue à celle qui nous exprime la constante de dissociation du perchlorure de phosphore, du chlorure d'ammonium, etc.

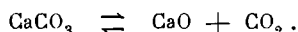
Le lecteur connaît déjà les méthodes d'après lesquelles on peut reconnaître la valeur de x , notamment les méthodes osmotiques et la détermination de la conductivité moléculaire de la substance dissoute $\left(x = \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur ce sujet très important.

b) DISSOCIATION EN MILIEU NON HOMOGÈNE.

Premier exemple :

La décomposition du carbonate de calcium.

Cette décomposition commence vers 450°C . et met en présence deux corps solides et un gaz :



Au point de vue de la théorie de *Guldberg et Waage* nous trouvons ici deux concentrations constantes (CaCO_3 et CaO) et une concentration variable. L'équation d'équilibre est donc

$$k\pi = k'\pi'p$$

$$K = \frac{k\pi}{k'\pi'} = p,$$

dans laquelle p exprime la pression (proportionnelle à la concentration) de l'acide carbonique gazeux. Cette pression a été trouvée de 85 millimètres de mercure au point d'ébullition du cadmium, et de 520 millimètres au point d'ébullition du zinc. Elle atteint une valeur uniquement déterminée par la constante K , c'est-à-dire par la température (*Debray*).

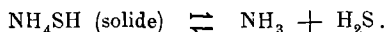
Remarque. — Certains sels à eau de cristallisation se décomposent d'une manière analogue. Le phosphate de sodium PNa_2HO_4 12 aq. rentre dans cette catégorie : à une température déterminée sa tension de vapeur reste constante aussi longtemps que tout le sel n'a pas été transformé en Na_2HPO_4 7 aq. Une fois cette limite atteinte la tension diminue, parce que dès lors la dissociation porte sur une autre substance.

Le chlorure de calcium CaCl_2 6 aq. nous offre un exemple du même genre. Remarquons toutefois que le départ de deux molécules d'eau peut donner deux sels CaCl_2 4 aq. différents, et que la tension de vapeur du chlorure avec 6 aq. varie suivant la nature du produit de déshydratation qui se forme.

Deuxième exemple :

La vaporisation du sulfhydrate d'ammonium.

La volatilisation de cette substance se fait déjà à basse température, et s'accompagne d'une dissociation quasi complète. Le dédoublement a lieu suivant la formule



L'équation d'équilibre est évidemment

$$k\pi = k'p_1p_2$$

$$K = \frac{k\pi}{k'} = p_1p_2.$$

A une température donnée, le produit p_1p_2 des pressions partielles de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré doit donc avoir une valeur constante (à condition, bien entendu, qu'il reste du sulfhydrate non volatilisé). Or, telle est précisément la conclusion qui résulte des constatations expérimentales faites par *Isambert* :

A 25° C., tension de vapeur de NH_4SH pur : 50,1 centimètres de mercure :

$$p_1p_2 = 25,05 \times 25,05 = 627.$$

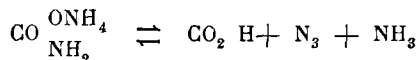
A la même température, pression atteinte par la volatilisation du sulfhydrate dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, dont la pression propre était de 8,6 centimètres de mercure : 50,4 centimètres :

$$p_1p_2 = \frac{50,4 - 8,6}{2} \times \left(\frac{50,4 - 8,6}{2} + 8,6 \right) = 617.$$

Troisième exemple :

La vaporisation du carbamate d'ammonium.

La dissociation



est un cas analogue au précédent. Elle offre cependant une particularité intéressante en ce que l'une des substances de concentration variable intervient dans la réaction par deux molécules.

Si nous partons du carbamate pur, et si nous le volatilisons dans le vide, les tensions de CO_2 et de chacune des deux molécules NH_3 sont égales, de sorte que l'équation d'équilibre est :

$$\frac{k\pi}{k'} = p^3;$$

et elle annonce tout simplement que la pression totale du mélange atteint une valeur qui dépend de la température.

Mais si nous opérons en présence d'un certain excès de l'un des produits de dissociation, l'équation se trouve légèrement modifiée. Supposons que nous ayons mis en présence une quantité quelconque de carbamate et n molécule-grammes d'ammoniaque, et qu'à une température suffisamment élevée pour provoquer la volatilisation d'une partie du carbamate, le volume total du mélange gazeux soit V . Nous aurons alors en présence : du carbamate solide, x mol.-gr. de gaz carbonique, et deux fois $\frac{n}{2} + x$ mol.-gr. d'ammoniaque. Les concentrations respectives seront π pour le carbamate, $\frac{x}{V}$ pour CO_2 et $\frac{n + 2x}{2V}$ pour chacune des molécules NH_3 . D'où nous tirons l'équation d'équilibre :

$$k\pi = k' \frac{x}{V} \left(\frac{n + 2x}{2V} \right)^2.$$

Et, en introduisant les pressions partielles :

$$K = p_1 p_2^2.$$

APPENDICE.

Les dix exemples cités sont choisis parmi les plus importants et les plus classiques, et suffiront, je pense, à donner une idée de la nature des équilibres chimiques et de leur mise en

équation. Il me reste toutefois à dire un mot *des applications que l'on a faites de la théorie de Guldberg et Waage à certains processus d'ordre physique, et notamment aux phénomènes de volatilisation et de dissolution.*

Un liquide et sa vapeur saturée nous représentent un système en équilibre stationnaire, dans lequel l'évaporation et la condensation se compensent exactement, de telle manière que la surface de séparation des deux milieux soit à chaque instant traversée dans les deux sens (vers la vapeur et vers le liquide) par un même nombre de molécules. Le liquide pouvant être considéré comme étant de concentration constante ⁽¹⁾, l'équation d'équilibre devient

$$k\pi = k'c,$$

ou

$$K = c.$$

Elle annonce pour la vapeur émise une concentration, c'est-à-dire une tension, qui est déterminée par la nature de la substance considérée et par la température.

Un solide (ou un liquide) au contact de sa solution saturée se prête à des considérations absolument semblables. La substance à dissoudre est de concentration constante, et l'équation d'équilibre

$$k\pi = k'c$$

nous dit tout simplement que la matière en solution doit atteindre un degré de concentration (et manifeste une « *solubilité* ») qui dépend de la température.

(1) Du moins entre certaines limites de température.

II. — La vitesse des réactions (dynamique chimique).

Nous n'avons pas ici de distinction à faire entre les réactions par double échange et les dissociations. Mais il peut être utile de classer en deux groupes distincts les réactions qui s'achèvent complètement dans un sens déterminé, et celles qui ne font que tendre vers un équilibre stationnaire.

A. — Réactions à achèvement complet.

a) UNIMOLÉCULAIRES.

On appelle ainsi les transformations qui ne font varier la concentration que d'une seule espèce de molécules.

Premier exemple :

**L'interversion du sucre de canne, en solution aqueuse,
sous l'influence d'un acide (Wilhelmy, 1850).**

Cette transformation n'est pas très rapide et ses progrès se laissent aisément reconnaître par des essais polarimétriques. Elle dédouble le sucre en dextrose et fructose, sans que les produits aient la moindre tendance à se recombinaer par réaction inverse. Quant à l'acide, il semble n'agir que par sa présence, et maintient tout le temps sa concentration constante.

Supposons qu'en une solution d'un volume total de V litres nous ayons mis en présence a molécule-grammes de sucre et b mol.-gr. d'un acide. La transformation a commencé immédiatement et a marché d'une allure telle, qu'après un temps t x mol.-gr. de sucre ont subi le dédoublement. Si nous prolongeons maintenant l'expérience pendant un temps assez court dt ,

une nouvelle quantité de sucre dx se transformera, de sorte que la vitesse de réaction, rapportée à l'unité de volume, est momentanément

$$\frac{dx}{dt} \times \frac{1}{V} \text{ (1).}$$

Mais nous pouvons représenter cette même vitesse d'une autre manière. Selon la théorie de *Guldberg* et *Waage*, elle est égale au produit $k\pi \frac{a-x}{V}$, dans lequel k est un coefficient de vitesse, tandis que les deux autres facteurs représentent la concentration constante de l'acide et la concentration momentanée du sucre.

Égalisant nos deux évaluations de la vitesse, nous obtenons :

$$(1) \quad \frac{dx}{Vdt} = k\pi \frac{(a-x)}{V}$$

et nous remarquons immédiatement que pour les réactions unimoléculaires les facteurs $\frac{1}{V}$ se laissent éliminer. Comme d'ailleurs π est une constante, nous pouvons écrire l'équation simplifiée :

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = K (a-x).$$

D'où nous tirons

$$dt = \frac{1}{K} \frac{dx}{a-x}$$

et, par intégration,

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{a-x} + \text{Const.}$$

(1) Cette vitesse va en diminuant à mesure que l'expérience se prolonge. Au bout d'un certain temps, théoriquement au bout d'un temps infini, tout le sucre se trouve transformé, et dès lors la vitesse de réaction devient nulle.

Mais comme au temps 0 la valeur de x est nulle, nous avons

$$0 = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{a} + \text{Const.}$$

et par conséquent

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{a}{a-x}, \quad \text{et} \quad K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1).$$

Remarques :

1° Dans l'équation (1) le coefficient k nous dit quelle serait la quantité de sucre intervertie par intervalle dt (par minute), et par litre de solution, si les concentrations en jeu étaient égales à l'unité. Mais comme ces concentrations sont π et $\frac{a-x}{V}$ l'intervention transforme momentanément $k\pi \frac{a-x}{V}$ mol.-gr. de sucre par minute et par litre.

L'expression $\frac{dx}{dt}$ se rapporte à la totalité de la solution, et doit être divisée par V avant de pouvoir être égalée à l'expression précédente.

Dans l'équation (2) le coefficient K remplace $k\pi$, et comprend donc la concentration constante de l'acide.

2° Pour différents acides, agissant à la même concentration, on trouve des constantes K différentes. Ces constantes sont caractéristiques des acides auxquels elles se rapportent, et donnent une idée de la rapidité d'action et par conséquent de la force relative de ces acides.

3° Pour deux acides donnés le rapport des constantes K , relatives à des concentrations π équivalentes, est quelque peu sujet à des fluctuations ; et l'interprétation des irrégularités constatées n'a pas encore été donnée d'une manière tout à fait satisfaisante.

(1) L'emploi du calcul intégral est ici absolument indispensable.

Quant à l'application expérimentale, voici comment, d'après *Ostwald*, on peut procéder. Dans un petit ballon de 20 centimètres cubes, maintenu à la température de 25° dans un bain muni d'un thermostat, on mêle 10 centimètres cubes d'une solution de sucre (200 grammes au litre) et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. Ces deux liqueurs doivent avoir été portées préalablement à la température de 25°, laquelle est à maintenir soigneusement pendant toute la durée des opérations. On exécute alors, en notant chaque fois *le nombre de minutes écoulé* depuis le commencement de l'expérience, une série de déterminations du pouvoir rotatoire. Il est bien entendu que le tube polarimétrique, dans lequel on introduit la solution, doit être lui aussi maintenu à la température de 25°, et qu'après chaque détermination le mélange sucré doit être ramené dans le petit ballon. On fait ainsi une dizaine d'observations convenablement espacées ⁽¹⁾, puis, après un temps dix fois plus long que celui qui amène la transformation de la moitié du sucre, on détermine une dernière fois l'angle de rotation. Au lieu de calculer alors pour chaque valeur de t la quantité correspondante $(a - x)$ de sucre rémanent, il est plus simple d'établir directement les calculs sur les rotations observées. Dans l'équation

$$K = \frac{1}{t_n} \ln \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$$

α_0 est l'angle de rotation initial, α_n l'angle observé au temps t_n et A l'angle final. Cette formule n'est qu'une modification de notre équation

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

et repose sur cette considération que la quantité initiale du sucre (a dans la dernière équation) est proportionnelle à la

⁽¹⁾ Par exemple après 0, 15, 30, 60, 90, 120 et 240 minutes.

différence entre la rotation initiale et la rotation finale, de même que la quantité $(\alpha - x)$ du sucre rémanent au temps t_n est proportionnelle à la différence des rotations α_n et A.

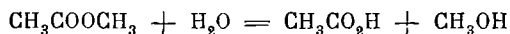
Par l'opération décrite *Ostwald* trouve pour la constante K la valeur 0,00205, en faisant usage de logarithmes décimaux ⁽¹⁾, c'est-à-dire d'après la formule

$$K = \frac{1}{t_n} \log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}.$$

Deuxième exemple :

L'action catalytique des acides étendus sur l'éther méthylacétique.

Cet exemple est absolument analogue au précédent. Les progrès de la transformation



peuvent être reconnus par une série de titrages acidimétriques convenablement espacés. L'opération se fait à la température de 25°, à l'aide de petits ballons renfermant pour 20 centimètres cubes d'acide semi-normal (chlorhydrique, sulfurique, etc.) 1 centimètre cube d'acétate de méthyle. Un premier titrage acidimétrique, pour lequel on emploie 1 centimètre cube du mélange, se fait immédiatement après la mise en train. On continue ensuite à prélever des échantillons et à procéder à des titrages à des intervalles de plus en plus prolongés. Les derniers 5 centimètres cubes doivent rester dans le digesteur pendant au moins deux jours et servent à la détermination finale. Désignant par α_0 le titre primitif (le nombre de centimètres cubes d'eau de baryte vingtième-normale équivalent à 1 centimètre cube du mélange acide), par α , α_m , α_n ...

⁽¹⁾ La substitution du logarithme décimal au logarithme naturel revient à multiplier les deux membres de la formule par 0,4343, et n'empêche point K de garder une valeur constante.

les titres successifs correspondant aux temps $t, t_m, t_n \dots$, et par A le titre final au temps T , nous aurons l'équation

$$K = \frac{1}{t_n} \cdot \log \frac{A - a_0}{A - a_n}.$$

Cette formule n'est qu'une modification de notre équation 1, et facile à comprendre. Pour l'opération décrite et pour HCl, K a été trouvé égal à 0,0013 (par logarithmes décimaux).

b) RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES.

Lorsqu'une réaction non réversible fait varier la concentration de deux sortes de molécules, un facteur $\frac{1}{V}$ ne se laisse pas éliminer de l'équation de vitesse. Supposons, en effet, que nous ayons mis en présence a molécule-grammes d'une substance et b molécule-grammes d'une autre, et que le volume total du mélange (ou de la solution) soit de V litres. Après un temps t , x molécule-grammes de chaque substance ont réagi, et les quantités en présence sont devenues $(a - x)$ et $(b - x)$. Rapportant alors la vitesse de réaction à l'unité de volume du mélange, nous lui trouvons les expressions

$$\frac{dx}{dt} \times \frac{1}{V} \quad \text{et} \quad k \frac{a - x}{V} \cdot \frac{b - x}{V}$$

d'où nous tirons

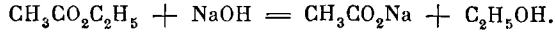
$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a - x)(b - x)}{V}$$

et finalement

$$k = \frac{V}{t(b - a)} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} = \text{une constante.}$$

Mais on préfère généralement simplifier la mise en équation en rapportant toutes choses à l'unité de volume, c'est-à-dire en

observant strictement la définition que nous avons donnée des masses actives ou concentrations (1). Pour fixer les idées, nous développerons un exemple : *la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude caustique en solution aqueuse* :



Dans un litre de solution se trouvaient initialement α molécule-grammes d'éther acétique et β molécule-grammes de soude. Après un temps t , le titrage de l'alcali libre annonce que x molécule-grammes de chacune des deux substances sont entrées en réaction, et que par conséquent les « concentrations » sont descendues à $(\alpha - x)$ et $(\beta - x)$. La vitesse de réaction, rapportée au litre, est en ce moment $\frac{dx}{dt}$. Mais nous pouvons encore exprimer cette vitesse par le produit $k(\alpha - x)(\beta - x)$, k étant le nombre de molécule-grammes d'éther qui seraient saponifiées, par litre de mélange et par minute, si les deux substances réagissantes étaient prises et maintenues à la concentration 1.

De là nous tirons l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha - x)(\beta - x),$$

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \frac{dx}{(\alpha - x)(\beta - x)},$$

$$t = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\beta - x}{\alpha - x} + C.$$

Comme au temps 0, on a

$$x = 0,$$

(1) Nombre de molécule-grammes par litre.

il vient :

$$0 = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\beta}{\alpha} + C.$$

Et par conséquent

$$t = \frac{1}{k(\beta - \alpha)} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)}.$$

Enfin :

$$k = \frac{1}{t(\beta - \alpha)} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)} = \text{une constante.}$$

La saponification de l'éther acétique a été étudiée par *Warder, Reicher* et quelques autres auteurs. Voici quelques données expérimentales, qui se rapportent à la température de 10° C.

t	n	CONCENTRATION de l'éther	CONCENTRATION de la base	VALEUR TROUVÉE pour k
après 0 minutes.	26,63	$\alpha = 0,02022$	$\beta = 0,02663$	
» 4,89 »	21,75	$(\alpha - x) = 0,01534$	$(\beta - x) = 0,02175$	2,34
» 10,37 »	18,23	» 0,01182	» 0,01823	2,39
» 28,18 »	12,62	» 0,00621	» 0,01262	2,44
» ∞ »	6,41	» 0,00000	» 0,00641	

La dernière colonne indique le nombre n de centimètres cubes d'acide normal nécessaire à la neutralisation de la soude caustique renfermée dans un litre de mélange. Ce même nombre divisé par 1000 renseigne évidemment la « concentration β ou $\beta - x$ de la soude caustique libre (quatrième colonne). Quant à la concentration de l'éther acétique (troisième colonne) on la calcule de la manière suivante : au

temps 0 elle est de 26,63 — 6,41 millièmes de molécule-gramme au litre ; au temps 4',89 elle est de 21,75 — 6,41 millièmes de molécule-gramme, et ainsi de suite. — La cinquième colonne démontre que la constance de k se maintient d'une manière satisfaisante (1). Une pareille concordance de la théorie et des résultats expérimentaux ne se laisse toutefois constater que pour les bases fortes (NaOH, KOH, NR_4OH , etc.), mais ne se reproduit point lorsqu'on opère la saponification d'un éther par une base faible, telle que l'ammoniaque. Cette dernière base agit beaucoup plus lentement que les alcalis fixes. En outre, le sel d'ammonium produit semble fixer de l'ammoniaque (2) et la vitesse de réaction décroît par là d'une manière extraordinairement rapide.

Remarques :

1° Pour quantités équivalentes d'éther acétique et de soude, la vitesse de réaction est

$$\frac{dx}{dt} = k (\alpha - x)^2,$$

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \frac{dx}{(\alpha - x)^2}$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(\alpha - x)} + C.$$

$$0 = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{\alpha} + C.$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{\alpha (\alpha - x)}$$

(1) Des précautions doivent être prises pour que la base alcaline n'ait pas l'occasion de former du carbonate avec de l'acide carbonique renfermé dans l'eau dissolvante ou soutiré à l'atmosphère.

(2) Une pareille fixation d'ammoniaque se laisse notamment démontrer pour le nitrate d'ammonium.

2° En fait de réactions bimoléculaires, on a encore étudié l'action de la soude caustique sur le monochloracétate de sodium (*van 't Hoff*), l'action des bases sur les lactones (*P. Henry*), l'action de l'iodure d'éthyle sur l'azotate d'argent en solution alcoolique (*Chiminello*), etc.

c) RÉACTIONS TRIMOLÉCULAIRES.

Soit une réaction entre trois substances représentées *chacune* par a molécule-grammes dans V litres de mélange. Si chacune de ces substances figure dans l'équation chimique de la transformation par une seule molécule, l'équation de vitesse est

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \left(\frac{a-x}{V} \right)^3$$

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^3}{V^2}.$$

On voit que l'influence du volume se manifeste ici au carré.

Pour simplifier la mise en équation, il est encore une fois préférable de tout rapporter à l'unité de volume, et de raisonner d'après les « concentrations » des substances réagissantes. La vitesse au temps t devient alors

$$\frac{dx}{dt} = k (\alpha - x)^3$$

et la suite des calculs donne :

$$dt = \frac{1}{k} \cdot \frac{dx}{(\alpha - x)^3}$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{2(\alpha - x)^2} + C.$$

$$0 = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{2\alpha^2} + C.$$

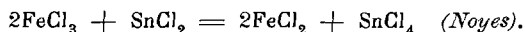
D'où

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x(2\alpha - x)}{2\alpha^2(\alpha - x)^2}$$

et

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2\alpha - x)}{2\alpha^2(\alpha - x)^2} = \text{une constante.}$$

Les réactions trimoléculaires de vitesse mesurable ne sont guère nombreuses. Une des plus intéressantes est la réduction du chlorure ferrique par le chlorure stanneux :



Remarque. — Les exemples étudiés suffisent pour démontrer que l'influence du volume V se fait sentir d'une manière toute différente suivant qu'il s'agit d'une réaction uni- bi- ou trimoléculaire. L'expression mathématique de la constante k prend dans chaque cas une forme absolument caractéristique (*van 't Hoff*).

B. — Réactions réversibles, tendant vers un équilibre stationnaire.

L'exemple le plus simple à citer est l'éthérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique, données expérimentales de *Berthelot*, calculs de *Guldberg* et *Waage*.

Supposons que nous ayons mis en présence a molécule-grammes d'acide, b d'alcool, a' d'éther acétique et b' d'eau. Au bout d'un temps t , x molécule-grammes d'acide ont réagi sur une quantité équivalente d'alcool, et nous connaissons x par un simple titrage acidimétrique fait sur une prise d'essai. La vitesse de réaction, rapportée à l'unité de volume du mélange, est alors devenue $\frac{dx}{vdt}$. Or, d'après *Guldberg* et *Waage* l'allure momentanée de la transformation dépend de la différence de vitesse des deux réactions antagonistes (c'est-

à-dire de l'éthérisation et de la saponification), et se laisse exprimer par

$$k \frac{(a-x)}{V} \frac{(b-x)}{V} - k' \frac{(a'+x)}{V} \frac{(b'+x)}{V}.$$

De là l'équation :

$$V \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) - k'(a'+x)(b'+x).$$

Examinant le cas le plus simple, pour lequel

$$a = b = 1$$

et

$$a' = b' = 0,$$

nous trouvons

$$V \frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2.$$

Or, nous avons déjà vu (page 257) que l'étude de l'équilibre final démontre que $\frac{k}{k'} = 4$. Tenant compte de cette relation, et passant par des transformations assez longues (¹), nous obtenons en fin de compte :

$$\frac{4(k-k')}{3V} = \frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x}.$$

Et, comme l'éthérisation ne change pas sensiblement le volume du mélange, nous pouvons mettre

$$\frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x} = \text{une constante}.$$

Si nous prenons pour cette constante la valeur 0,00575, les valeurs corrélatives de t (compté en jours) et de x devraient

(¹) Voir SCHÖNFLIES et NERNST, *Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, 2^{me} édition, p. 147.

être telles que les renseignent les deux premières colonnes du tableau ci-dessous. La troisième colonne indique les résultats effectifs des titrages acidimétriques.

t	x , CALCULÉ	x , TROUVÉ	OBSERVATIONS
10 jours	0,054	0,087	L'expérience est faite à la température ordinaire.
19 »	0,098	0,121	
41 »	0,190	0,200	
103 »	0,365	0,345	
137 »	0,429	0,421	
167 »	0,472	0,474	
190 »	0,499	0,496	

Comme on voit, l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant pour les grandes valeurs de t ; mais au début de l'éthérification les écarts sont considérables.

Remarques :

1° Les relations

$$\frac{4}{3} \frac{k - k'}{V} = 0,00575$$

et

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

donnent

$$\frac{k}{V} = 0,00575.$$

Or, si nous mêlons une molécule-gramme d'alcool et une d'acide acétique le volume total est voisin de 0,115 litre. La

vitesse initiale de l'éthérification est alors, par litre de mélange :

$$\frac{dx}{Vdt} = k \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V},$$

et pour les quantités employées :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} = 0,00575.$$

Si nous considérons le même système après établissement de l'équilibre stationnaire, nous ne trouvons plus en présence que le tiers de l'alcool et le tiers de l'acide. La vitesse de l'éthérification (considérée à part) est alors, par litre de mélange :

$$\frac{dx}{Vdt} = k \frac{0,333}{V} \cdot \frac{0,333}{V},$$

et pour les quantités en présence :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} \times 0,11 = 0,00575 \times 0,11 = 0,00063.$$

L'éthérification produit alors par unité de temps (par jour !) 0,00063 molécule-grammes d'éther et d'eau. La saponification marche nécessairement avec la même vitesse.

Nernst fait remarquer à ce propos que les transpositions à l'équilibre stationnaire semblent n'être pas bien tumultueuses. Je compléterai son observation en disant que l'éthérification est une réaction essentiellement lente, à laquelle on fera bien de ne pas comparer certaines autres transformations qui se réalisent quasi instantanément (l'action d'un acide sur une solution saline, la dissociation électrolytique en solution aqueuse, etc.).

2° *P. Henry* a étudié la vitesse de la décomposition de l'acide γ -oxybutyrique en lactone et eau, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Comme il s'agit ici d'une espèce de dissociation, d'un dédoublement réversible d'une molécule en

deux autres, le calcul est différent de celui que nous venons de résumer à propos de l'éther acétique. On trouvera les détails dans l'ouvrage déjà cité de *Schönflies* et *Nernst*.

APPENDICE.

Nous réunissons en un appendice quelques développements très importants, qui n'ont pu trouver place dans le corps de notre exposé. Et tout d'abord nous ferons remarquer, une fois de plus, que toutes les applications de la théorie de *Guldberg* et *Waage* impliquent la fixation d'une température déterminée pour les phénomènes étudiés. *La vitesse des réactions, et la valeur des coefficients k, est en effet très fortement influencée par la température* et peut même varier du simple au double par un échauffement d'une dizaine de degrés.

*
* * *

Nous avons vu que les *systèmes inhomogènes* se prêtent très bien à l'étude des équilibres qui peuvent s'y produire, parce qu'à l'équilibre les corps fixes ou insolubles peuvent être considérés comme agissant par des « *masses constantes* ». Mais lorsqu'on veut connaître *la vitesse* avec laquelle une réaction tend vers son achèvement ou vers un état stationnaire, pareille simplification n'est plus possible. Aussi longtemps que l'état final n'est pas réalisé, l'allure d'une transformation dépend d'une foule de circonstances dont il est malaisé de tenir compte dans les calculs. Il suffit de s'en rapporter à l'attaque d'un métal par un acide, ou simplement à la dissolution d'un sel dans l'eau, pour comprendre que la rapidité du phénomène dépend non seulement de la nature des corps mis en présence, de la température et de la concentration momentanée déjà atteinte par la solution, mais encore de l'étendue des surfaces de contact, de la microstructure et de la pureté de la substance à dis-

soudre, etc. La rapidité plus ou moins grande avec laquelle la solution parvient à égaliser sa concentration exerce également une grande influence. Or, toutes ces circonstances sont fréquemment sujettes à des variations trop irrégulières pour qu'il soit possible d'en tenir compte dans une équation de vitesse. — On a néanmoins fait quelques recherches dans cette voie, mais elles sont peu nombreuses et manquent parfois de netteté.

*
* *

Masses actives constantes.

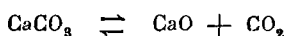
Lorsqu'un liquide est admis à envoyer sa vapeur dans un espace vide, ou du moins non saturé, il se volatilise avec une rapidité qui dépend d'une quantité de circonstances, notamment de la température, de la concentration momentanée du milieu gazeux, de l'étendue de la surface libre du liquide, etc.

Mais dès que la tension de la vapeur émise est devenue aussi grande que possible (à la température de l'expérience), un équilibre stationnaire se trouve établi : toute évaporation ultérieure est contrebalancée par une condensation équivalente, de sorte que la surface de séparation du liquide et de sa vapeur est à chaque instant traversée par des nombres égaux de molécules sortantes (volatilisées) et rentrantes (liquéfiées). Et dès lors l'étendue de cette surface n'a plus la moindre importance, pas plus que la quantité du liquide rémanent : ce dernier agit par une « *masse constante* ».

L'exemple démontre clairement le sens du terme que nous voulons interpréter. Il nous dit en outre que certaines circonstances, dont il importe de tenir compte dans l'étude de la *vitesse* des réactions, deviennent parfaitement négligeables dès qu'il s'agit d'un *équilibre*.

A la lumière de cette interprétation, nous pouvons maintenant revenir sur certains faits que nous avons déjà cités et formulés antérieurement.

La dissociation du carbonate de calcium. — Nous savons qu'à une température déterminée la réaction



dégage du gaz carbonique jusqu'à concurrence d'une certaine pression. Dans les conditions où il se trouve, le gaz produit pourrait évidemment être mis au contact d'une quantité quelconque de calcaire pur, sans que sa tension en éprouvât une modification sensible ⁽¹⁾. Si, en effet, quelques molécules CaCO_3 se décomposaient, la pression dépasserait immédiatement la normale dans tout l'espace occupé par le gaz. La réaction antagoniste se trouverait donc favorisée sur toutes les surfaces de contact, et se réaliserait aux dépens des quelques molécules CaO qui auraient pris naissance ⁽²⁾. Nous pourrions aussi faire l'expérience inverse et mettre le gaz carbonique au contact d'une quantité quelconque de chaux pure. Dans ce cas, l'absorption d'une minime quantité d'acide carbonique provoquerait une diminution de la tension gazeuse, et le carbonate formé devrait aussitôt se redissocier.

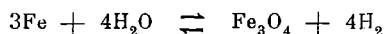
Dans l'expérience de *Debray*, les fragments de calcaire se décomposent superficiellement et s'enroben d'une couche de composition mixte (CaCO_3 et CaO). La tension de dissociation peut dans ces conditions devenir pour un instant trop grande ou trop petite. Mais quelle que soit la déviation survenue, on comprend que sur toutes les surfaces de contact la réaction correctrice se trouve aussitôt favorisée et tend à rétablir la pression d'équilibre. La prédominance des grains de calcaire ou des grains de chaux ne fait donc rien à la chose : les échanges, à l'équilibre, se trouvent uniquement réglés par la température et par la concentration du produit gazeux. — Quant aux

⁽¹⁾ Le calcaire est supposé porté préalablement à la température du gaz CO_2 .

⁽²⁾ La répétition indéfinie de ces échanges pourrait conduire à une désagrégation lente des fragments de carbonate.

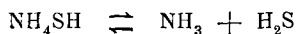
solides, leur présence suffit : ils agissent par des masses constantes.

L'action de la vapeur d'eau sur le fer, et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, se laisse interpréter de la même manière. Pour qu'à une température donnée il y ait équilibre entre les réactions antagonistes, il faut que l'atmosphère gazeuse soit de composition déterminée. Or, l'expérience de *Deville* est instituée de telle manière que la tension de vapeur de l'eau soit invariable : la tension de l'hydrogène doit donc atteindre une valeur déterminée. Dès que la concentration de ce gaz devient plus ou moins anormale, l'une des deux réactions



est activée, et bientôt le *statu quo* se trouve rétabli. *A l'équilibre*, l'abondance relative du fer et de l'oxyde n'est pas à prendre en considération.

Pour ce qui concerne *la dissociation du sulfhydrate d'ammonium*, je préfère une interprétation d'un autre genre. La reconstitution de molécules NH_4SH peut se faire tout aussi bien au sein du mélange gazeux qu'au contact du solide rémanent, et dès lors il est probable que le sulfhydrate se trouve représenté dans le milieu gazeux *par des molécules non décomposées* : à une température donnée, il sature ce milieu et y atteint une concentration déterminée et constante. — D'autre part, si nous considérons que les molécules volatilisées sont intimement entremêlées et offrent des surfaces de contact énormes ⁽¹⁾, il devient plus que probable que le siège principal de la réaction



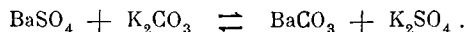
(1) Une grande division de la matière développe la surface dans des proportions colossales. C'est ainsi que les cinq millions de globules rouges renfermés dans un millimètre cube de sang humain présentent aux échanges physiologiques une surface d'environ 6,5 centimètres carrés.

n'est pas à la surface de séparation du solide rémanent et de l'atmosphère ambiante, mais dans cette atmosphère même. Et comme dans celle-ci les molécules non décomposées NH_4SH sont à concentration constante, l'équation d'équilibre $k\pi = k'p_1p_2$ est parfaitement justifiée.

La dissociation du carbamate d'ammonium est analogue à celle du sulfhydrate, et ne réclame aucun commentaire spécial.

Plusieurs auteurs ont cru pouvoir appliquer notre dernière théorie à l'interprétation des expériences de *Debray* et de *Deville*; et ils sont peut-être dans le vrai (?). Quant à moi, je n'éprouverais aucune difficulté à attribuer une certaine volatilité au métal Fe, mais j'hésiterais à faire la même hypothèse en ce qui concerne l'oxyde magnétique de fer ou le calcaire.

Il nous reste à dire un mot de la réaction



Je ferai observer tout d'abord que les substances réputées insolubles sont bien souvent douées d'un degré de solubilité non négligeable. Tel est notamment le cas pour les sels de baryum en question : mis au contact d'eau pure ou d'une solution saline, ils saturent le milieu liquide et y atteignent une concentration qui demeure constante aussi longtemps que la température ne change pas.

Revenant maintenant au raisonnement que nous avons adopté à propos du sulfhydrate d'ammonium, nous plaçons le siège de la réaction dans la solution même; et comme dans celle-ci les deux sels de baryum sont à concentration constante, l'équation d'équilibre

$$k\pi \frac{a-x}{V} = k'\pi' \frac{a'+x}{V}$$

trouve sa pleine justification.

Guldberg et *Waage* ont découvert certains faits qui sont de nature à confirmer notre manière de voir. Ils ont démontré, en

effet, que le rapport $\frac{h\pi}{k'\pi'}$ n'est pas absolument constant, mais varie assez sérieusement suivant le degré de dilution de la solution saline. La raison en est probablement que, suivant la concentration plus ou moins grande des sels alcalins, les sels de baryum sont plus ou moins (et inégalement) solubles, de telle manière que le rapport $\frac{\pi}{\pi'}$ subit des variations.

III. — Degré de dissociation et affinité chimique.

*Le degré de dissociation des acides dissous
et leur conductivité spécifique.*

A une dilution infinie la conductivité moléculaire d'un acide se compose de la somme des coefficients de conductivité des ions :

$$\mu_{\infty} = u + v \text{ unités Kohlrausch.}$$

Or, tous les acides ont en commun l'ion hydrogène, dont la vitesse u est tellement prédominante que la valeur de μ_{∞} n'est que faiblement influencée par la variabilité de la vitesse v , de l'ion négatif, et peut être considérée comme étant sensiblement la même pour tous les acides.

Si donc nous considérons des solutions équivalentes de différents acides (1 équivalent-gramme en V litres), et si pour chacune d'elles nous évaluons le degré de dissociation d'après le rapport des conductivités moléculaires μ et μ_{∞} , nous obtenons

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = \frac{\text{cond. spécif.} \times 1000 V}{\mu_{\infty}} = \text{cond. spécif.} \times \text{une constante.}$$

Les degrés de dissociation sont donc proportionnels aux conductivités spécifiques. Dès lors le *tableau* suivant, qui

nous indique la *conductivité spécifique relative de solutions acides normales* (la conductivité de HCl normal étant prise comme unité), nous renseigne aussi sur la *dissociation relative* de ces mêmes solutions.

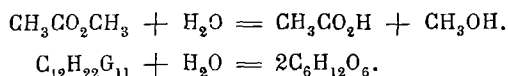
Acide chlorhydrique normal	1,000
» bromhydrique	»	1,001
» nitrique	»	0,996
» sulfurique	»	0,651
» éthylsulfonique	»	0,799
» benzolsulfonique	»	0,748
» formique	»	0,0168
» acétique	»	0,0142
» chloracétique	»	0,0490
» dichloracétique	»	0,2530
» trichloracétique	»	0,6230
» oxalique	»	0,1970
» tartrique	»	0,0228

A l'avenir il nous arrivera d'employer indifféremment les mots « conductivité spécifique » et « degré de dissociation ». Par rapport à un même terme de comparaison ces deux propriétés se laissent, en effet, exprimer par un même chiffre.

N. B. — Il est à remarquer que ce tableau ne vaut strictement que pour la température ordinaire et *pour la dilution indiquée*. La chose est évidente si l'on considère que deux acides très *inégalement* dissociés en solution normale, le sont *également* (parce que complètement) à une dilution infinie.

*Le degré de dissociation des acides
et leur activité catalytique.*

Les solutions acides sont aptes à provoquer catalytiquement certains dédoublements qui sont de véritables hydrolyses. Comme exemples je rappellerai la saponification de l'acétate de méthyle et l'interversion de la saccharose :



Or, si nous en croyons « la théorie des ions mobiles » (page 236), les solutions acides renferment non seulement de l'eau ordinaire (H_2O)_n, mais une proportion plus ou moins grande de systèmes AH-HOH dans lesquels l'eau se trouve à l'état de molécules simples. Il semble dès lors tout naturel de considérer cette « eau dépolymérisée », douée probablement d'une réactivité toute spéciale, comme étant l'agent direct des transformations catalytiques que nous venons de signaler.

Pour une solution aqueuse d'un équivalent-gramme d'un acide, la quantité de l'« eau dépolymérisée » se trouve directement exprimée en molécule-grammes par le degré de dissociation de l'acide ; et, si le volume de la solution est de V litres, la « masse active » de cette eau est $\frac{x}{V}$.

Si avec des acides différents nous préparons une série de semblables solutions, la « masse active » de l'eau dépolymérisée sera, pour chacune d'elles, proportionnelle à la dissociation de l'acide dissous et, par conséquent, à la conductivité spécifique. Nous devons donc trouver que la conductivité d'une solution nous fournit la mesure de son pouvoir catalytique.

Pour comparer l'action de différents acides sur l'éther méthylacétique, *Ostwald* les a fait agir à la même température (26°) et à la même concentration : 10 centimètres cubes d'acide normal pour 1 centimètre cube d'éther, et de l'eau jusqu'à parfaire 15 centimètres cubes. De la *vitesse* avec laquelle progressait le dédoublement, il a déduit pour chaque acide une constante K, mesure évidente du pouvoir catalytique. Expriment ensuite les différentes valeurs de K en fonction de $K_{HCl} = 1$, il a trouvé les chiffres qui sont inscrits dans la colonne I du tableau suivant.

La rapidité avec laquelle différents acides opèrent l'interconversion de la saccharose, a donné lieu à des recherches du même genre, et a fourni une deuxième série de constantes K dont la valeur relative est indiquée dans la colonne II.

La colonne III rappelle les chiffres par lesquels nous avons exprimé la conductivité spécifique relative des acides normaux.

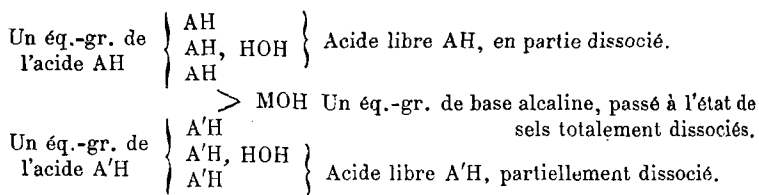
	I	II	III
Acide chlorhydrique	1	1	1
» bromhydrique	0,983	1 114	1,001
» iodhydrique	0,963		
» nitrique	0,915	1,000	0,996
» chlorique	0,944	1,035	
» sulfurique	0,547	0,536	0,651
» éthylsulfurique	0,987	1,000	
» éthylsulfonique	0,979	0,912	0,799
» benzolsulfonique	0,991	1,044	0,748
» formique	0,01310	0,0153	0,0168
» acétique	0,00345	0,0040	0,0142
» chloracétique	0,0430	0,0484	0,049
» dichloracétique	0,2304	0,271	0,253
» trichloracétique	0,6820	0,754	0,623
» oxalique	0,1746	0,1857	0,197
» tartrique	0,0229		0,0228

Le parallélisme est suffisant entre les trois séries de chiffres. Le pouvoir catalytique des solutions acides est approximativement proportionnel à leur conductivité spécifique, et peut donc être attribué à l'action spéciale de l'eau dépolymérisée.

Le degré de dissociation des acides dissous, et leur « avidité ».

En présence de ces résultats nous avons à nous demander si l'*avidité des acides*, telle qu'elle résulte des recherches de *Thomsen* et d'*Ostwald*, n'est pas susceptible d'une interprétation du même genre. Il semble en effet, *a priori*, que l'activité qu'un acide met à dépolymériser et à caractériser des molécules d'eau, il doit la déployer également lorsqu'il trouve à s'unir à des molécules MOH, basiques de leur nature ; et que, lors de la compétition de deux acides pour une même base, c'est le plus dépolymérisant, c'est-à-dire le plus dissociable des deux, qui fera le plus puissamment valoir ses droits.

Si dans V litres d'eau nous dissolvons un équivalent-gramme de chacun des deux acides AH et A'H et un équivalent-gramme d'une base alcaline, nous avons en présence :



Dans ce système la base s'est en quelque sorte substituée à des molécules HOH dépolymérisées, et joue son rôle indifféremment à l'égard de l'un ou de l'autre acide : les sels alcalins sont en effet totalement dissociés. *L'équilibre dépend en réalité de la force relative des acides libres rémanents*, et se trouve établi dès que ces acides agissent par des systèmes AH - HOH et A'H - HOH également nombreux.

Or, si l'équivalent d'acide AH prend $\frac{n}{100}$ de l'équivalent de base, et reste pour $\frac{100 - n}{100}$ à l'état de liberté, l'équivalent d'acide A'H prend le reste de la base, soit $\frac{100 - n}{100}$ d'équivalent, et reste pour $\frac{n}{100}$ d'équivalent à l'état de liberté.

Pour que la condition d'équilibre prévue se trouve réalisée, il faut que la dissociabilité des acides AH et A'H (pris à la dilution de V litres) soit en raison inverse des quantités restées en liberté, c'est-à-dire comme $\frac{n}{100 - n}$. Or le rapport des quantités combinées des deux acides a précisément la même valeur. Et comme ce dernier rapport exprime « l'avidité relative », nous pouvons annoncer, d'une manière générale, que *l'avidité d'un acide doit être proportionnelle à sa dissociabilité*.

La confirmation expérimentale de cette théorie ressort de l'inspection du tableau suivant :

	AVIDITÉ RELATIVE, d'après <i>Thomsen et Ostwald.</i>	DISSOCIABILITÉ RELATIVE. (Conductivité relative, en solution normale.)
Acide chlorhydrique	1	1
» bromhydrique	0,89 <i>Th.</i>	1,001
» nitrique	1 <i>Th. et Ostw.</i>	0,996
» sulfurique	0,49 <i>Th.</i>	0,651
» formique	0,039 <i>Ostw.</i>	0,0168
» acétique	0,0123 »	0,0142
» chloracétique	0,07 »	0,0490
» dichloracétique	0,33 »	0,2530
» trichloracétique	0,80 »	0,6230
» oxalique (1 équivalent)	0,24 <i>Th.</i>	0,1970
» tartrique (1 équivalent)	0,05 »	0,0228

Les deux colonnes ne sont pas d'une concordance absolue. Mais les constantes qu'elles attribuent à un même acide sont du même ordre de grandeur, et souvent même très rappro-

chées : résultat d'autant plus remarquable que ces constantes sont fournies par des opérations difficiles et de nature très diverse ⁽¹⁾.

Le degré de dissociation des bases et leur activité chimique.

Les idées générales qui ressortent de l'étude des acides se trouvent pleinement confirmées par les propriétés des bases.

Nous possédons une série de chiffres qui expriment, d'après *Ostwald*, la vitesse relative avec laquelle les différentes bases opèrent la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu aqueux ⁽²⁾. Comme l'acétate métallique formé dans la réaction exerce une influence retardatrice, plus ou moins grande suivant la nature de la base, *Ostwald* a éliminé cette cause d'irrégularité en extrapolant pour chaque cas le coefficient de vitesse initial.

Rapportés au chiffre trouvé pour la soude caustique, les coefficients de vitesse des autres bases prennent les valeurs suivantes :

Soude caustique	1
Potasse caustique	1
Hydroxyde de lithium.	1,02
Hydroxyde de thallium	0,91
Hydroxyde de tétra-éthylammonium.	0,81
Ammoniaque	0,02
Éthylamine	0,12
Diéthylamine	0,16
Triéthylamine	0,14

En solution normale les degrés de dissociation ⁽³⁾ de la

⁽¹⁾ Il faut tenir compte aussi de ce que dans les expériences de *Thomsen* et d'*Ostwald* les acides n'agissaient pas tout juste à la dilution de 1 équivalent par litre.

⁽²⁾ Température de 25°, dilution de 40 litres.

⁽³⁾ Ces degrés de dissociation

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

peuvent être calculés d'après les données qui se trouvent réunies au chapitre électrochimique.

électrochimique : on détermine la conductivité moléculaire μ de l'électrolyte à la dilution de V litres, et on calcule μ_∞ : le rapport $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ indique alors directement la valeur de x .

Introduisant cette valeur

$$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

dans l'équation d'équilibre, on obtient :

$$K = \frac{\mu^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu) V}.$$

Si la théorie est exacte les valeurs corrélatives du degré de dissociation x et de la dilution V doivent être telles que K demeure constant. Or, voici les résultats trouvés par *Ostwald* pour des solutions aqueuses d'*acide acétique* prises à la température de 25° .

V	μ	$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$	K
8 litres	4,34	0,0119	0,0000180
16 »	6,10	0,0167	179
32 »	8,65	0,0238	182
64 »	12,09	0,0333	179
128 »	16,99	0,0468	179
256 »	23,82	0,0656	180
512 »	32,20	0,0914	180
1024 »	46,00	0,1266	177

L'équation d'équilibre des électrolytes binaires est donc absolument confirmée par l'*acide acétique*. Elle se montre

d'ailleurs généralement applicable aux acides monobasiques de conductivité modérée. — Elle l'est même aux acides bibasiques, pourvu que leur degré de dissociation soit inférieur à 50 %. Le fait démontre que ces acides commencent par se comporter en électrolytes binaires, et n'agissent, en solution concentrée, que par une de leurs basicités. L'acide succinique et même l'acide sulfurique rentrent dans cette catégorie.

Aux électrolytes binaires de grande conductivité (sels neutres, acides forts, bases alcalines, etc.), l'équation

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

se montre inapplicable. La raison en est probablement que dans bien des cas la relation

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

laisse à désirer sous le rapport de l'exactitude (voir la note à la page 227).

Pour les électrolytes ternaires, la confirmation expérimentale d'une équation d'équilibre fait encore défaut.

Signification de la constante K de l'équilibre électrolytique.

Jusqu'ici nous avons mesuré la force relative des acides (ou des bases) d'après le degré de dissociation de leurs solutions aqueuses. Mais la méthode présente le défaut d'être liée à un degré déterminé de dilution et de donner, suivant la dilution type choisie, une image très variable des forces dont on veut établir le rapport.

Les constantes K, au contraire, sont de véritables caractéristiques des acides auxquels elles correspondent : elles varient bien quelque peu d'après la température, mais sont indépendantes de la dilution. On remarque d'ailleurs qu'elles sont

d'autant plus fortes qu'elles se rapportent à des substances de fonction chimique plus prononcée.

Constantes K, pour la température
de 25° (*Ostwald*).

Acide formique	0,000214
" acétique	0,0000180
" propionique	0,0000134
" butyrique	0,0000149
" glycolique	0,000152
" chloracétique	0,00155
" trichloracétique	1,21
" benzoïque	0,000060
" salicylique	0,00102
" para-oxybenzoïque	0,0000286
" ortho-nitrobenzoïque	0,00616
" meta-nitrobenzoïque	0,000345
" o-amidobenzoïque	0,000009
" p-amidobenzoïque	0,000010
" cinnamique	0,0000355 ⁽¹⁾
Bases : Ammoniaque	0,000023
Méthylamine	0,00050
Benzylamine	0,000024
Aniline	0,0000000011

Quant au sens des constantes K, il se laisse déduire des considérations suivantes. Si nous diluons de plus en plus la solution d'un acide, il vient un moment où le degré de dissociation atteint, par exemple, la valeur 1/2.

L'équation d'équilibre est alors

$$K = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{(1/2)^2}{1/2 V} = \frac{1}{2V},$$

$$2K = \frac{1}{V}.$$

⁽¹⁾ L'absence des acides minéraux (HCl, HNO₃, etc.) n'a rien qui doive nous étonner. Nous savons, en effet, que pour ces acides l'équation d'équilibre des électrolytes binaires se montre insuffisante.

La valeur $2K$ nous indique donc la concentration $\frac{1}{V}$ à laquelle la molécule-gramme de l'acide dissous se trouve dissociée à moitié ⁽¹⁾. Plus K est grand, plus aussi cette concentration est grande, et plus par conséquent l'acide en question se montre dissociable. Or nous sommes déjà habitués à considérer une grande dissociabilité comme l'indice d'un caractère chimique bien prononcé.

LA THÉORIE DES SOLUTIONS ISOHYDRIQUES.

Arrhénius s'est posé la question suivante : Quelles sont les conditions à remplir pour que deux solutions différentes puissent être mélangées sans qu'il se produise un déplacement des équilibres de dissociation des substances dissoutes ? Le cas le plus intéressant se rapporte au mélange de deux solutions, dont l'une au moins ne soit qu'imparfaitement dissociée, et qui renferment toutes les deux un produit de dissociation commun. Il s'agira, par exemple, de deux solutions acides, renfermant l'une et l'autre de l'eau dépolymérisée basique ; ou de deux solutions basiques, renfermant l'une et l'autre de l'eau dépolymérisée acide ; ou de deux solutions salines, dérivant d'un même acide ou d'une même base. — L'expérience et la théorie sont d'accord pour démontrer que l'équilibre ne persiste après le mélange que *si le produit de dissociation commun est à la même concentration dans les solutions primitives*. Et les solutions qui remplissent cette condition ont reçu le qualificatif d'*isohydriques*.

La déduction théorique de cette loi n'offre aucune difficulté. Supposons que nous ayons une solution d'acide acétique, où règne l'équilibre

$$K \frac{1-x}{V} = \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V},$$

⁽¹⁾ D'une manière analogue nous trouverions que les concentrations $6K$ et $\frac{3}{4}K$ correspondent respectivement aux degrés de dissociation $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$.

et une autre d'acétate de sodium, pour laquelle

$$K' \frac{1 - x_1}{V_1} = \frac{x_1}{V_1} \cdot \frac{x_1}{V_1}.$$

Nous simplifions ces équations en y désignant les « concentrations » par de simples lettres, de manière à obtenir :

$$Ku = u_1^2$$

et

$$K'w = w_1^2.$$

Le produit de dissociation commun à ces deux solutions est l'acide ionisé, tel qu'il entre dans la composition des systèmes salins $C_2H_3O_2H-HOH$ et $C_2H_3O_2H-NaOH$. Si ce produit est de part et d'autre à la même concentration, nous avons

$$u_1 = w_1,$$

et les solutions sont isohydriques.

Or si nous mêlons, par exemple, un litre de la première solution et quatre litres de la deuxième, le mélange renfermera évidemment le produit de dissociation commun à une concentration non modifiée. Mais les deux autres concentrations qui sont à considérer dans l'équation d'équilibre de l'acide acétique se trouveront réduites au cinquième de leur valeur primitive ; tandis que les deux autres concentrations qui déterminent l'équilibre de dissociation de l'acétate se trouvent réduites aux quatre cinquièmes de leur valeur primitive. — Si nous faisons entrer les concentrations nouvelles dans des équations :

$$K \frac{u}{5} = u_1 \frac{u_1}{5}$$

$$K' \frac{4w}{5} = w_1 \frac{4w_1}{5}$$

nous voyons immédiatement que les constantes K et K' prennent la même valeur que précédemment, et que par conséquent les conditions d'équilibre se trouvent remplies ⁽¹⁾. Il ne se produit donc ni dissociation nouvelle, ni rétrogradation, et dès lors la conductivité électrique du mélange se laisse calculer aisément : elle est déterminée pour un cinquième par la solution d'acide acétique et pour quatre cinquièmes par la solution d'acétate ⁽²⁾.

Deux solutions acides sont isohydriques lorsqu'elles renferment de l'eau dépolymérisée (HOH) de même concentration. Nous pouvons nous demander, à titre d'exemple pratique, à quel degré de dilution il faut mettre l'acide chlorhydrique pour qu'il soit isohydrique avec une solution d'un équivalent d'acide acétique en 8 litres d'eau. Pour cette dernière solution le degré de dissociation ressort du tableau de la page 310, et est de 0,0119 : dans un litre il y a donc $\frac{0,0119}{8} = 0,0015$ équivalent d'eau dépolymérisée.

L'acide chlorhydrique, de son côté, peut être considéré comme existant quasi totalement à l'état de systèmes salins HCl, HOH. Pour que l'eau dépolymérisée soit de part et d'autre à la même concentration, il faut dissoudre un équivalent-gramme d'acide chlorhydrique dans une quantité d'eau telle que $\frac{1}{V} = 0,0015$, c'est-à-dire dans 667 litres.

(1) Ce fait est manifestement une conséquence de notre supposition

$$u_1 = w_1,$$

c'est-à-dire du caractère isohydrique des solutions mélangées.

(2) Cette remarque indique le moyen de contrôler la théorie par l'expérience.

IV. — Suite à l'étude des équilibres.

La loi des phases.

Dans un système en équilibre nous trouvons à considérer :

1° Le nombre des *substances* qui le composent.

2° Le nombre des milieux physiquement homogènes entre lesquels les substances se trouvent réparties. Ces milieux ont reçu le nom de *phases*.

3° Les conditions d'existence ou *variables du système*, notamment *la température, la pression, et la concentration des phases*.

L'expérience et la théorie sont d'accord pour démontrer que plus grand est le nombre des phases formées par un nombre déterminé de substances, moins il faut connaître de variables pour être absolument fixé quant à l'état du système.

En effet, pour n substances le nombre des phases ne dépasse jamais $n + 2$, et le maintien d'un pareil système n'est possible que dans des conditions uniques de température, de pression et de concentration des phases. La réalisation de l'équilibre constitue donc une information suffisante par elle-même et rend superflue toute indication concernant les variables. — Si on nous dit, par exemple, qu'un système en équilibre est formé de glace, d'eau liquide et de vapeur d'eau (1 substance, 3 phases), nous savons fort bien que la température est de $0^{\circ},00747$ C. et la pression de 4,57 millimètres de mercure ; et nous possédons ainsi toutes les données nécessaires au calcul de la concentration des phases.

Mais n substances peuvent aussi ne former que $n + 1$ phases, et alors nous devons connaître *une* variable avant que l'état du système soit suffisamment défini. — Pour l'eau, par exemple, un système de ce genre peut consister en eau liquide et vapeur, eau et glace ou glace et vapeur ; et dans chaque cas l'indication

de la température (ou d'une autre variable) suffit pour que nous puissions trouver toutes les conditions de l'équilibre, et calculer notamment la concentration des phases coexistantes (voir plus loin l'étude des équilibres de l'eau).

Si le nombre des phases descend à n , l'information ne devient suffisante que par l'indication de deux variables. — La vapeur d'eau, par exemple, peut exister isolément entre des limites très étendues de température, de pression et de concentration. Mais dès que l'on nous indique deux de ces variables, nous savons absolument à quoi nous en tenir et calculons aisément la troisième.

Pour certains systèmes le nombre des phases peut encore diminuer, et devenir $n - 1$, $n - 2$, etc. Mais la variabilité des conditions d'existence devient alors de plus en plus grande, et la théorie finit par perdre de sa simplicité. Nous nous bornerons à considérer les trois premiers cas, de sorte que les systèmes à examiner pourront être classés de la manière suivante :

$$n \text{ substances } \begin{cases} n + 2 \text{ phases : système } \textit{invariable}. \\ n + 1 \text{ phases : système } \textit{univariable} \text{ (à un degré de liberté)}. \\ n \text{ phases : système } \textit{bivariable} \text{ (à deux degrés de liberté)}. \end{cases}$$

Telle est la teneur de la *loi des phases*, élaborée par *Gibbs*, et confirmée par les travaux de nombreux expérimentateurs. Nous citerons : *Bakhuis Roozeboom*, *van 't Hoff* et *Bancroft*.

L'étude de deux ou trois applications importantes élucidera le sens de nos énoncés, et nous fournira l'occasion de faire connaissance avec d'intéressants procédés de représentation graphique.

SYSTÈMES FORMÉS D'UNE SEULE SUBSTANCE ($n = 1$).

L'eau.

Pour un système formé *uniquement* de molécules H_2O , le nombre des phases peut être de 3, 2 ou 1.

La coexistence de *trois phases*, c'est-à-dire de glace, d'eau

liquide et de vapeur, n'est possible qu'à la température de $0^{\circ},0075$ (du thermomètre centigrade), sous la pression de 4,57 millimètres de mercure ⁽¹⁾, et dans des conditions bien connues de concentration. La seule notion de l'équilibre nous renseigne donc complètement sur l'état du système.

Pour *deux phases* nous pouvons avoir l'une des combinaisons : *eau liquide et vapeur*, *eau et glace* ou *glace et vapeur*. — Supposons qu'il s'agisse *de la première*, et qu'on nous indique la température du système : une table des tensions de vapeur nous permettra de lire la pression d'équilibre, et de la connaissance de p et t nous déduirons aisément les concentrations des phases. — Si pour le même système « *eau et vapeur* » on nous indiquait seulement la concentration de la phase gazeuse, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes occupé par une molécule-gramme de vapeur d'eau, nous n'aurions qu'à établir l'équation :

$$\text{concentration} = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT},$$

et à consulter derechef la table des tensions de vapeur. Nous y verrions que le rapport $\frac{p}{T}$ ne prend qu'une seule fois la valeur qui convient à notre équation. Nous connaîtrions donc p et T (température absolue), et pour compléter notre connaissance

⁽¹⁾ Il est évidemment logique d'écarter toute pression autre que celle qui est exercée par la phase gazeuse du système, ou par l'intermédiaire de cette phase ; et dès lors nous devons équilibrer la pression extérieure avec la tension de vapeur commune de l'eau liquide et de la glace, à la température de congélation. Or, cette tension n'est que de 4,57 millimètres de mercure, et sous une pression si réduite l'eau se congèle à $0^{\circ},0075$.

Si, en déterminant le point de congélation (ou de fusion) de l'eau, on laisse l'air atmosphérique pénétrer la phase gazeuse et peser directement sur les phases condensées, on trouve que la température de congélation est de 0° C. — La raison en est que l'eau, contrairement à la généralité des substances, diminue de volume en passant de l'état solide à l'état liquide, et que par conséquent une augmentation de pression constitue une circonstance favorable à la liquéfaction et abaisse légèrement la température qui correspond au changement d'état.

du système nous n'aurions plus qu'à calculer la concentration de la phase liquide.

L'exemple démontre que lorsqu'une substance, de propriétés bien connues ⁽¹⁾, forme un système de deux phases, l'indication d'une variable constitue une information suffisante.

Des considérations analogues s'appliquent aux deux autres combinaisons possibles ; mais je laisse au lecteur le soin de les développer.

Lorsque l'eau ne forme qu'une seule phase, le système possède deux degrés de liberté, et n'est défini que par l'indication de deux variables. — Si nous avons affaire, par exemple, à de la vapeur d'eau, la connaissance de la température ne nous permet pas de calculer la pression et la concentration. Mais si on nous donne la température et la pression, ou la température et la concentration, ou la pression et la concentration, nous déduisons aisément la valeur de la variable manquante.

Les équilibres de l'eau se laissent admirablement résumer en un diagramme de température et de pression (fig. 57).

Le triple point O, confluent des trois courbes, correspond à la température $0^{\circ},0075$ et à la pression de 4,57 millimètres, et détermine par conséquent les conditions de coexistence des trois phases de l'eau.

Si, partant de ce point, nous élevons la température, la glace fond et ne laisse en présence que de l'eau liquide et de la vapeur. Encore, ces deux phases ne sont-elles en équilibre que si, à chaque température, nous mettons le système sous une pression égale à sa propre tension de vapeur (sinon il y aurait évaporation du liquide ou condensation de la vapeur). Or, les points successifs de la courbe OA déterminent précisément les valeurs correspondantes de la température et de la tension de vapeur de l'eau liquide, et nous représentent les conditions de

(1) Nous devons connaître notamment la table des tensions de vapeur de la substance en question, le coefficient de dilatation thermique de cette substance, sa compressibilité, son point de congélation, etc.

coexistence des deux phases en question. — On remarquera que cette courbe ne s'étend que du point O jusqu'à un point A, correspondant à la température critique de l'eau ; et que par conséquent la variabilité du système diphasé n'est pas illimitée.

Si, partant du point O, nous abaissons la température, la phase liquide disparaît par congélation ; mais si nous avons

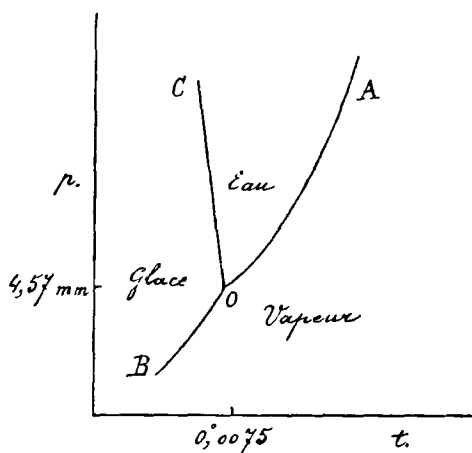


FIG. 57.

soin d'observer les conditions de température et de pression marquées par la courbe OB, nous maintenons en présence de la glace et de la vapeur. La courbe en question nous représente, en effet, la tension de vapeur de la glace en fonction de la température. Elle relie probablement le triple point au 0 absolu de température, mais

n'est expérimentalement connue que pour une petite partie de son parcours.

Nous pouvons enfin nous écarter du point O par une augmentation de la pression extérieure. La phase gazeuse disparaît alors par condensation, et laisse en présence de l'eau liquide et de la glace. Toutefois la coexistence de ces phases n'est possible que dans les conditions de température et de pression marquées par la ligne OC. La direction de celle-ci montre que, dans le cas actuel ⁽¹⁾, le point de congélation s'abaisse à mesure que la pression augmente.

Si maintenant nous sortons d'une courbe, en modifiant soit

(1) Pour presque toutes les substances la ligne OC s'infléchit vers la droite, et non pas vers la gauche. L'eau constitue un cas exceptionnel.

la température soit la pression du système diphasé qu'elle représente, nous nous engageons dans l'une des *aires* AOB, BOC et COA, et nous nous trouvons dès lors dans le domaine d'un système à phase unique. Dans les limites de ce domaine nous pouvons passer d'un point à un autre, par une modification de la température ou de la pression, ou des deux à la fois, sans cesser d'avoir affaire à une seule phase. La figure montre suffisamment bien les limites des modifications permises.

Remarque. — Parmi les systèmes formés d'une seule substance, il faut ranger ceux qui proviennent de la vaporisation partielle ou totale du perchlorure de phosphore, du sulfhydrate d'ammonium, et de telle autre substance dont la vapeur accuse une dissociation plus ou moins avancée. La raison en est qu'une vapeur, même dissociée, nous représente en somme la substance dont elle émane : elle a la composition globale de cette substance, et est prête à nous la rendre par condensation.

Règle générale. — Le nombre des substances entrant dans la composition d'un système doit être évalué au minimum. Nous verrons encore d'autres applications de cette prescription très importante.

SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX SUBSTANCES ($n = 2$).

Premier exemple :

**De l'eau et un sel soluble, impropre à former
des hydrates cristallins.**

En étudiant les équilibres de l'eau (dont le schéma se trouve reproduit par les lignes ponctuées de la figure suivante), nous avons appris qu'au triple point O, situé au confluent des courbes OA et OB, l'eau liquide et la glace ont, non seule-

ment même température, mais aussi même tension de vapeur ⁽¹⁾.

D'une manière analogue, une solution prise à son point de

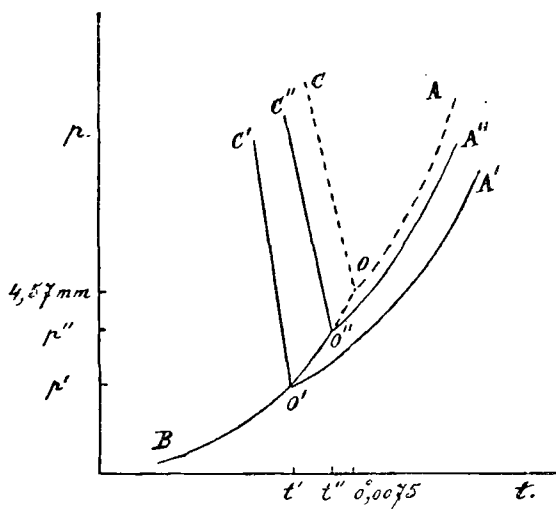


FIG. 58.

congélation normal ⁽²⁾ à la même tension de vapeur que la glace qu'elle dépose; et la température ainsi que la pression du système « *glace-solution-vapeur* » correspondent à un nouveau triple point O'' , déterminé par le confluent de la courbe OB (tensions de vapeur de la glace) et de la courbe $O''A''$

(tensions de vapeur de la solution). Comme la présence de la matière dissoute a pour effet de diminuer la tension de vapeur, la courbe $O''A''$ est située plus bas que OA , et par là même le triple point O'' se trouve au-dessous et vers la gauche du point O ⁽³⁾.

Si maintenant nous convenons de faire en sorte que notre système eau + sel soluble renferme constamment un excédent de

⁽¹⁾ En effet les deux phases dont il s'agit sont en équilibre avec une même troisième, notamment avec de la vapeur exerçant une pression de 4,57 millimètres de mercure.

⁽²⁾ Déterminé sous une pression égale à la tension de vapeur de la solution.

⁽³⁾ La diminution de la tension de vapeur d'une solution correspond donc nécessairement à un abaissement du point de congélation : le point o'' se trouve à la gauche du point o , et par conséquent la température t'' est inférieure au point de congélation du dissolvant pur.

sel non dissous, toute phase liquide devient nécessairement une *solution saturée*, dont la congélation éventuelle fournit, non pas de la glace pure, mais un mélange cryohydratique de glace et de sel ⁽¹⁾. Par une congélation partielle nous pouvons donc réaliser la combinaison : *sel solide, glace, solution saturée et vapeur émise*, c'est-à-dire un système de $n + 2$ phases, dont l'existence n'est possible qu'à la température de congélation t' de la solution saturée, et sous une pression p' égale à la tension de vapeur commune de la glace formée et de la solution. Ces conditions d'équilibre correspondent au point O' du diagramme.

Si nous nous écartons de ce point en augmentant la température et la pression conformément aux prescriptions de la courbe $O'A'$, la glace disparaît par fusion, mais le *sel, la solution saturée et la vapeur* fournissent une série de systèmes triphasés. La courbe $O'A'$ correspond, en effet, à des solutions saturées, de température et de concentration variables, et nous dit la tension de vapeur de ces solutions.

Partant du même point O' , si nous abaissons la température tout en observant les pressions déterminées par la courbe $O'B$, la phase liquide disparaît, mais le *sel solide, la glace et la vapeur* émise par cette dernière nous donnent une nouvelle série de systèmes triphasés ⁽²⁾.

Enfin, nous pouvons aussi augmenter considérablement la pression tout en diminuant légèrement la température, et réaliser les conditions d'équilibre qui correspondent aux points successifs de la ligne $O'C'$. Nous obtenons ainsi des systèmes triphasés, composés de *glace, sel et solution saturée*.

Quant aux systèmes à n (c'est-à-dire deux) phases, ils sont localisés dans les aires comprises entre les courbes dont le confluent est en O' . En effet, si de la courbe $O'B$ ou $O'C'$ nous nous écartons vers la gauche, soit en abaissant la température, soit en augmentant ($O'B$) ou en diminuant ($O'C'$) la pression,

⁽¹⁾ Voir page 138.

⁽²⁾ La tension de vapeur du sel est supposée négligeable.

il ne nous restera que *du sel et de la glace* (aire $BO'C'$). Si de la courbe $O'B$ ou $O'A'$ nous nous écartons vers le bas de la figure, soit en augmentant la température, soit en diminuant la pression, il ne nous restera que *du sel et de la vapeur d'eau* (aire $BO'A'$). Enfin, de la courbe $O'A'$ ou $O'C'$ nous pouvons nous engager dans l'aire $A'O'C'$, soit en augmentant la pression, soit en diminuant ($A'O'$) ou en augmentant ($B'O'$) la température, et il ne nous restera alors que *du sel et une solution saturée*.

Pour traiter un exemple, nous prenons le système « sel, solution saturée et vapeur » en quelque point de la courbe $O'A'$, et nous abaissons légèrement la température, sans modifier la pression extérieure. La conséquence sera : diminution de la tension de vapeur, rupture de l'équilibre entre cette tension et la pression extérieure, condensation de la phase gazeuse, dilution momentanée de la solution et dissolution de sel jusqu'à saturation nouvelle. Si les choses vont ainsi jusqu'à la disparition totale de la phase gazeuse, il ne restera qu'une solution saturée et un excédent de sel.

Le lecteur n'aura pas de peine à imaginer une série de transformations du même genre.

Mais il nous reste à faire abstraction de notre supposition restrictive, et à faire entrer en ligne de compte *les solutions non saturées*. Or, les propriétés d'une pareille solution, prise à sa température de congélation, correspondent forcément à quelque point de la courbe OO' (¹). En effet, les caractéristiques t'' et p'' doivent être intermédiaires entre celles de la solution saturée de tout à l'heure, et celles de l'eau pure. Au point O'' nous pouvons donc réaliser un système de $n + 1$ phases : *glace, solution non saturée et vapeur*.

Si du point O'' nous nous écartons dans la direction de la courbe $O''A''$, c'est-à-dire si nous augmentons la température tout en réglant convenablement la pression, nous fondons la

(¹) Abstraction faite des deux points extrêmes O et O'

glace, mais maintenons en présence *une solution* de concentration sensiblement constante ⁽¹⁾ *et de la vapeur d'eau*.

Si, d'autre part, nous augmentons la pression tout en abaissant convenablement la température, nous pouvons déplacer les conditions du système le long de la *ligne O''C''*, et conserver les deux phases : *glace* et *solution non saturée*.

Enfin, si nous abaissons la température, tout en réglant la pression d'après la tension de vapeur de la glace, nous aurons de la *vapeur*, de la *glace* de plus en plus abondante, et une *solution* qui ira sans cesse en se concentrant; et cet état de choses persistera jusqu'à la rencontre du point cryohydratique O'.

Ayant un système correspondant à quelque point de la courbe O'A'', si nous diminuons la pression extérieure ou si nous élevons quelque peu la température, la solution s'évapore et se concentre, éventuellement jusqu'à saturation. Elle finit même par déposer des cristaux de manière à former (momentanément du moins) un système triphasé, trouvant place sur la courbe O'A'. — Si, au contraire, nous augmentons quelque peu la pression extérieure, ou si nous abaissons légèrement la température, il y a condensation de vapeur et dilution progressive de la solution; et ce processus peut éventuellement être poursuivi jusqu'à la disparition totale de la phase gazeuse.

D'une manière analogue, si nous nous trouvons en quelque point de la ligne O''C'', un abaissement de la température ou de la pression provoque une formation de glace ⁽²⁾ et une concentration progressive de la solution, jusqu'à ce que les conditions du système finissent par correspondre à quelque point de la ligne O'C', et permettre (momentanément du moins) l'apparition de trois phases : sel, glace, solution saturée. — Si, au contraire, nous élevons légèrement la température ou la pres-

⁽¹⁾ En effet, dès que toute la glace est fondue, la concentration de la solution n'est plus influencée que par la dilatation thermique.

⁽²⁾ La congélation de l'eau est facilitée par une diminution de la pression.

sion, nous provoquons la fusion progressive de la glace et la dilution de la solution. Éventuellement ce processus pourra conduire également à un système *monophasé*, consistant en une *solution non saturée*.

Si nous récapitulons maintenant toutes les possibilités signalées, nous voyons qu'un système d'eau et de sel peut former :

4	phases :	sel, glace, solution saturée, vapeur.	point	O' du diagramme.
3	"	sel, solution saturée, vapeur.	courbe	O'A'.
3	"	sel, glace, vapeur.	"	O'B.
3	"	sel, glace, solution saturée	"	O'C'.
2	"	sel, solution saturée	aire	C'O'A'.
2	"	sel, vapeur d'eau	"	BO'A'.
2	"	sel, glace	"	BO'C'.
3	"	glace, solution non saturée, vapeur.	courbe	OO'.
2	"	solution non saturée, vapeur.	} aire	AOO'A'.
1	"	solution non saturée		
2	"	solution non saturée, glace	} "	COO'C'.
1	"	solution non saturée		

Conformément à la théorie, le système de quatre phases est défini par lui-même ; tandis que les conditions de coexistence de trois ou de deux phases demandent à être fixées par l'indication d'une ou de deux variables. Le lecteur s'en persuadera aisément s'il veut bien tenir compte 1° de la solubilité propre du sel, et 2° des renseignements fournis par nos chapitres consacrés à la cryoscopie, à l'ébullioscopie et à la constitution des solutions salines.

Deuxième exemple :

L'eau et le chlorure ferrique (deux substances).

Lorsqu'un sel est capable de contracter avec l'eau des combinaisons cristallines, on se préoccupe avant tout d'établir les *courbes de solubilité* du sel anhydre et de ses dérivés hydratés.

Strictement parlant, chaque détermination de solubilité devrait être faite sous une pression égale à la tension de vapeur

de la solution saturée. Mais, dans l'immense majorité des cas, la quantité de matière dissoute est si faiblement influencée par une modification de la pression régnante, que l'on se permet généralement de faciliter les manipulations en opérant sous pression atmosphérique.

La figure 59 nous montre comment les courbes du chlorure ferrique et de ses hydrates se laissent grouper en *un diagramme de température et de concentration* ⁽¹⁾. La température y est marquée en degrés centigrades, et la concentration en poids moléculaires. Une solution de 2,5 Fe_2Cl_6 en 97,5 H_2O (voir le 1^o trait vertical de la figure) se compose donc de $2,5 \times 325$ grammes de chlorure ferrique et de $97,5 \times 18$ grammes d'eau.

Voici maintenant l'interprétation du diagramme.

Au point A la quantité du chlorure est nulle et la température est de 0° : l'eau liquide se trouve en équilibre avec la glace ⁽²⁾.

Supposons maintenant que nous ayons affaire à des solutions de plus en plus riches en sel dissous.

Aussi longtemps que la concentration n'excède pas 2,5 Fe_2Cl_6 pour 97,5 H_2O , la solution peut déposer de la glace; et la courbe AB, allant de 0° à - 55° marque la succession des points de congélation.

Au point B, la solution est saturée d'hydrate avec 12 aq., et par un enlèvement de chaleur latente nous pouvons provoquer la solidification totale du système en un mélange cryohydratique de glace et de Fe_2Cl_6 , 12 aq.

Pour des solutions de concentration plus forte (de 2,5 à 11 Fe_2Cl_6 pour 97,5 à 89 H_2O), la cristallisation se fait à température plus élevée et fournit du chlorure avec 12 aq. — Au point C, correspondant à la température de 37°, la solution a la même composition que les cristaux, de sorte que par un enlèvement de chaleur latente nous pouvons provoquer la

⁽¹⁾ BAKHUIS-ROOZEBOOM, *Zeitschrift f. phys. Chem.*, 1892.

⁽²⁾ Souvenons-nous que nous opérons sous pression atmosphérique, et non pas sous la pression de 4,57 millimètres.

solidification totale du système. La température de 37° nous apparaît donc comme étant le point de fusion de l'hydrate avec 12 molécules d'eau.

De B en C la solution est moins concentrée que le sel hydraté, de C en D elle l'est davantage. Néanmoins jusqu'au point D le même hydrate (avec 12 aq.) continue à cristalliser.

En D une nouvelle phase solide fait son apparition : une solution de 11 Fe_2Cl_6 en 89 H_2O , et de la température de 27° , est en équilibre avec les substances cristallines Fe_2Cl_6 , 12 aq. et Fe_2Cl_6 , 7 aq. Elle est en outre saturée, et peut être solidifiée tout entière en un mélange des deux sels hydratés.

Au point E la solution est de même richesse en chlorure anhydre que le sel avec 7 aq. La température de $32^{\circ},5$ est le point de fusion de ce sel.

Si nous continuons ainsi à suivre les courbes ABCDE..., nous verrions qu'au point F (31°) apparaît l'hydrate avec 5 aq., dont le point de fusion se trouve en G (56°); qu'en H apparaît l'hydrate avec 4 aq., point de fusion $73^{\circ},5$; et au point K (66°) viendrait enfin le chlorure anhydre.

La courbe de solubilité KL n'a pu être poursuivie au delà de 100° , à cause de l'instabilité du chlorure ferrique.

Pour mieux comprendre la signification du diagramme, prenons une solution dont la température et la concentration correspondent au point a de la figure.

Si nous abaissons la température jusqu'à 37° , nous rencontrons la courbe BCD au point C, et en continuant alors à enlever de la chaleur nous pouvons solidifier totalement le système à température constante. — Si, d'une manière analogue, nous partons du point b ou du point c , nous rencontrons la courbe à gauche ou à droite du point C. Dans les deux cas un refroidissement ultérieur provoque la cristallisation du sel avec 12 aq. Mais dans le premier, comme la solution est plus riche en chlorure anhydre que ne le sont les cristaux déposés, elle se concentre progressivement et passe par les états inscrits sur la courbe CD, jusqu'à ce que à 27° (point D) commence la cristallisation mixte avec 12 et 7 aq. Dans le

deuxième cas (partant du point *c*), la solution, moins riche que le sel avec 12 aq., s'appauvrit par cristallisation et passe par les

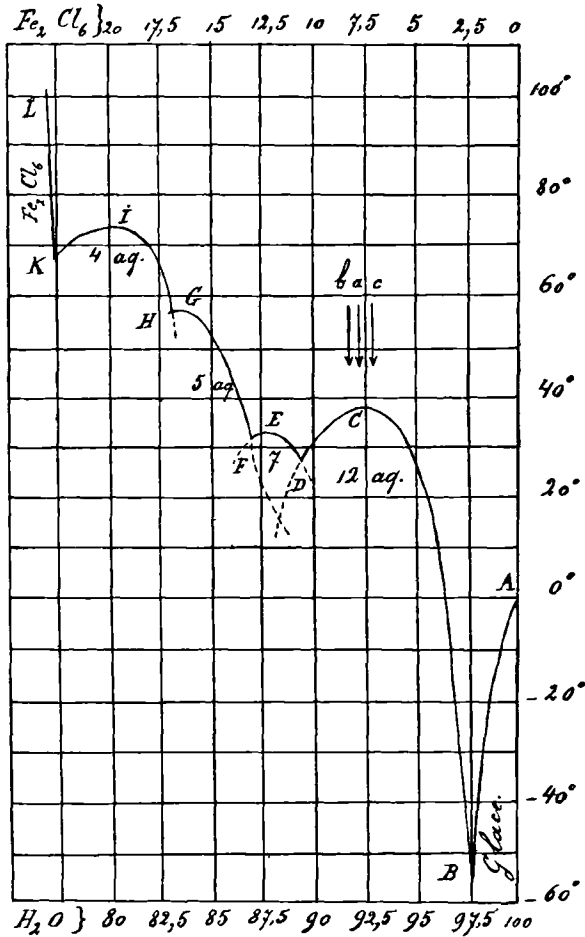


Fig. 5g.

états successifs de la courbe CB, jusqu'à ce que la cristallisation soit accompagnée d'une formation de glace (apparition d'un cryohydrate).

J'ai déjà dit que *Bakhuis Roozeboom* déterminait la solubilité sous pression atmosphérique, mais que ses résultats ne sont pas sensiblement différents de ceux qu'il aurait obtenus en opérant, dans chaque cas particulier, sous une pression conforme à la théorie des phases. Les systèmes représentés par le diagramme peuvent donc être complétés par l'adjonction d'une phase gazeuse de concentration théorique; et nous avons dès lors :

Quatre phases, aux points B, D, F, H, K ;

Trois phases, sur toutes les courbes ;

Et deux phases (solution non saturée et vapeur) dans l'aire disposée au-dessus des courbes.

Remarques :

1° Pour simplifier cet exposé, déjà passablement long, je fais abstraction des phénomènes de sursaturation et des états marqués par les lignes ponctuées de la figure.

2° Le sulfate de soude, le chlorure de calcium, et d'autres sels encore, ont donné lieu à des études semblables à celle que nous avons relatée au sujet du chlorure ferrique.

3° Au point de vue de la loi des phases, un sel dissous ne compte que pour une seule substance, quel que soit son état de dissociation électrolytique. Cette remarque rappelle celle que nous avons déjà présentée au sujet des substances dissociables par la chaleur.

Troisième exemple :

La dissociation du carbonate de calcium.

Lorsqu'on décompose le carbonate de calcium par la chaleur, la pression de l'acide carbonique atteint une valeur qui dépend uniquement de la température. Aussi longtemps qu'il reste du carbonate non décomposé, une seule variable détermine donc absolument les conditions de l'équilibre, et notamment la concentration de la phase gazeuse.

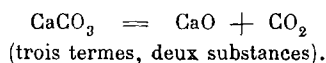
La combinaison CaO , CaCO_3 , CO_2 revêt ainsi le caractère

d'un système à $n + 1$ phases; et comme les phases sont manifestement au nombre de trois, les substances ne peuvent être que deux.

Cette conclusion paraît tout d'abord étrange, mais n'a cependant rien qui doive nous offusquer. Car le système en question se laisse comparer à l'un de ceux qui dans la figure 58 se trouvent localisés le long de la courbe $O'A'$. Nous avons en effet une substance soluble et de l'eau formant les trois phases : corps solide, solution saturée et vapeur émise; maintenant nous rencontrons de la chaux et de l'anhydride carbonique formant les trois phases : chaux, combinaison chimique de chaux et d'anhydride carbonique, gaz émis. Le carbonate nous apparaît donc comme une espèce de solution solide et saturée de chaux dans l'anhydride carbonique : il joue le rôle d'une phase, mais non pas d'une substance.

Nous pouvons d'ailleurs étendre encore la comparaison, et rompre l'équilibre de l'un et de l'autre système par une élévation de la température ou par une diminution de la pression extérieure. Dans les deux cas, nous faisons s'évanouir la phase de composition complexe, et ne maintenons en présence que des substances isolées : un corps solide et de la vapeur d'eau, ou de la chaux et du gaz carbonique. Ces deux derniers corps constituent donc bien les seules substances que nous ayons à considérer dans les systèmes qui proviennent de la dissociation du calcaire.

Remarque. — Cet exemple nous ramène une fois de plus aux observations déjà présentées relativement à l'évaluation du nombre des substances qui entrent dans la composition d'un système. Lorsqu'il s'agit d'un équilibre basé sur une réaction, ce nombre est généralement inférieur d'une unité au nombre des termes de l'équation chimique :



Mais la seule règle vraiment générale, c'est que l'évaluation doit être faite *avec tact*, et si possible par voie de comparaison.

LES SYSTÈMES CONDENSÉS.

Dans ce traité élémentaire nous pouvons nous dispenser d'entrer dans des détails concernant la théorie et la représentation graphique des systèmes à trois ou quatre substances ⁽¹⁾. Mais notre exposé serait par trop incomplet, si nous ne disions quelques mots de *l'étude simplifiée des systèmes condensés* (*van 't Hoff*).

La température d'équilibre d'un système de deux ou plusieurs phases se trouve nécessairement en rapport avec la pression extérieure. C'est ainsi que l'eau liquide et sa vapeur émise ne peuvent coexister d'une manière permanente que si les deux variables t et p sont réglées l'une d'après l'autre.

Mais lorsqu'il ne s'agit que de *phases condensées*, c'est-à-dire solides ou liquides, une modification même assez sérieuse de la pression extérieure n'exerce sur la température d'équilibre qu'une influence à peine sensible. Aussi se permet-on alors de simplifier le mode opératoire, et de déterminer *la température d'équilibre* (ou *de transition*) tout simplement sous pression atmosphérique.

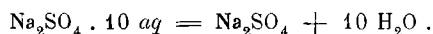
Nous avons déjà signalé cette méthode simplifiée à propos du chlorure ferrique. Mais les applications sont nombreuses, et en voici quelques-unes :

1° La modification solide et la modification liquide d'une même substance se font équilibre au *point de fusion*.

2° Deux modifications allotropiques d'une même substance se font équilibre à la *température dite de transition*. Pour le soufre cette température se trouve à $95^{\circ},6$: la forme rhombique est stable au-dessous et la forme monoclinique au-dessus du point de transition.

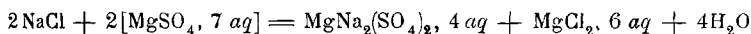
⁽¹⁾ Le lecteur désireux de compléter ses connaissances peut recourir aux monographies de *Meyerhoffer* (Leipzig) ou de *W. Bancroft* (Ithaca, New-York).

3° Au-dessous de 33° le sel de Glauber est stable. Mais au-dessus de cette limite il se déshydrate d'après l'équation



A 33° il y a équilibre.

4° Suivant que la température est supérieure ou inférieure à 31°, la réaction



se fait dans l'un sens ou dans l'autre. Le système de gauche est le plus stable à basse température et consiste en un mélange équimoléculaire de sel marin et de sulfate hydraté de magnésium. Le système de droite, qui prend naissance au-dessus de 31° (et subit une transformation rétrograde au-dessous de cette température), est un mélange de blödite, de chlorure hydraté de magnésium et d'eau. *van 't Hoff* et ses élèves ont étudié une série de phénomènes de ce genre, dans le but d'éclaircir la formation des systèmes salins que l'on rencontre dans les mines de Stassfurt.

D'une manière analogue lorsqu'on triture ensemble du tartrate droit et du tartrate gauche de sodium et d'ammonium on obtient du racémate, pourvu que la température soit supérieure à 28°. Nous savons d'ailleurs que la cristallisation séparée des deux sels enantiomorphes ne se produit qu'au-dessous de cette température.

Tous les exemples cités tombent sous l'application d'une remarque très importante. La transformation d'un système condensé se passe à *température fixe*, mais *avec absorption ou dégagement de chaleur suivant que la modification à transformer trouve sa période de stabilité au-dessous ou au-dessus du point de transition*. — Supposons, par exemple, que nous ayons une substance mi-solide mi-fondue, et que nous dérangions l'équilibre en communiquant au système une certaine quantité de chaleur. Nous savons que nous provoquerons un

progrès de la fusion, c'est-à-dire une transformation endothermique de la modification stable à basse température. — En enlevant de la chaleur au système, nous déterminerions un progrès de la solidification, c'est-à-dire une transformation exothermique de la modification stable au-dessus de la température d'équilibre.

Les phénomènes signalés au 2^o, au 3^o et au 4^o se prêtent à des considérations absolument semblables; et tous viennent à l'appui du *théorème de Le Chatelier*, d'après lequel tout dérangement apporté à l'équilibre d'un système s'accompagne d'effets qui réagissent contre le dérangement. Un apport de chaleur, qui serait de nature à produire une élévation de la température, donne lieu à une transformation endothermique, et vice-versâ.

Quant à la *détermination expérimentale d'une température de transition*, elle est facile lorsque le système passe rapidement d'une modification à une autre (¹), mais au contraire très difficile lorsque ce passage a lieu d'une manière lente et progressive (²). Dans ce dernier cas on arrive néanmoins à la solution du problème, en observant à quelle température se manifeste le changement de volume ou l'effet thermique provoqué par la transformation. — Ou bien encore, on s'appuie sur cette circonstance qu'à l'équilibre les deux modifications du système doivent nécessairement avoir la même tension de vapeur. On établit donc la courbe des tensions de vapeur de chacune des modifications, et on admet comme point de transition la température qui correspond à l'intersection des courbes.

(¹) *Exemple.* — Le point de fusion d'une substance cristalline.

(²) Changements d'état allotropique, etc.

CINQUIÈME PARTIE

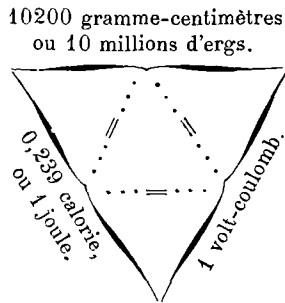
LA THERMODYNAMIQUE

I. — Notions générales.

1. Le PREMIER PRINCIPE. (*J. R. Mayer*, 1842 ; *Helmholtz*, 1847). — D'après les travaux de *Joule*, de *Hirn*, et d'un certain nombre d'autres savants ⁽¹⁾ on peut en sacrifiant 42700 gramme-centimètres de travail mécanique obtenir, quel que soit le mécanisme mis en œuvre, une quantité constante d'énergie calorique, notamment *une calorie*. Inversement, la transformation totale d'une calorie en une des formes de l'énergie mécanique rend 42700 gramme-centimètres de travail, ou une quantité équivalente d'énergie potentielle ou d'énergie de mouvement $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$.

⁽¹⁾ *Joule* travailla de 1843 à 1878, *Hirn* de 1857 à 1860, *Rowland* en 1880, *Miculescu et Griffiths* en 1892. Leurs observations se trouvent décrites et commentées dans la plupart des traités de physique.

En étendant l'étude expérimentale aux effets du courant électrique, *Favre et Silbermann* ont trouvé qu'un *volt-coulomb* se laisse transformer en 0,239 cal. ou en 10200 gr.-cm. de travail mécanique, et vice versa ; de sorte que nous avons les relations :



Introduisant dans le cycle du raisonnement les autres modifications de l'énergie que l'on pourrait encore vouloir considérer ⁽¹⁾, on trouverait que toutes sont reliées entre elles par des relations d'équivalence, et qu'il est impossible de produire une quantité quelconque d'une énergie sans sacrifier une quantité correspondante d'une énergie d'une autre espèce. Il résulte de là *qu'il nous est bien octroyé de transformer de l'énergie, mais non pas d'en créer ou d'en détruire.*

Ce premier principe est en quelque sorte passé à l'état d'axiome, et fait partie du bagage scientifique de tous les étudiants. Il nous avertit de la folie qu'il y aurait à consacrer encore du temps et de la peine à la réalisation de cette utopie moyen-âgeuse qui s'appelle le *mouvement perpétuel*.

2. Le DEUXIÈME PRINCIPE est plus étroitement thermodynamique que le premier, en ce sens qu'il ne se rapporte pas indifféremment à toute espèce d'énergie, mais traite spécialement des conditions de transformabilité de l'énergie calorifique. On lui connaît un certain nombre d'énoncés, fort

⁽¹⁾ L'énergie rayonnante (lumineuse), l'énergie chimique, etc.

différents en apparence, mais réductibles les uns aux autres. *Clausius* a dit : *la chaleur ne passe pas spontanément d'un corps à un autre plus chaud* ; ou encore : *l'entropie d'un système tend continuellement à augmenter*. D'après *von Helmholtz*, les faits se laissent résumer en la formule : *l'énergie libre de la nature est constamment en voie de décroissance*.

Nous rencontrerons ces énoncés dans la suite de ces leçons, et trouverons l'occasion de les interpréter. Pour le moment nous ne voulons que donner une idée du deuxième principe par les considérations suivantes.

Ayons un moteur périodique, une machine apte à transformer de la chaleur en travail, et fonctionnant de telle sorte qu'après chaque tour complet elle revienne à son état initial. Nous disons qu'une pareille machine ne peut fournir du travail que de cette manière : elle doit servir d'intermédiaire entre *deux sources de chaleur de température différente*, et pendant chaque période de son fonctionnement elle doit emprunter une quantité de chaleur Q à la source chaude et céder une partie Q' de cette chaleur à la source froide, la différence $Q - Q'$ se trouvant transformée en énergie mécanique ⁽¹⁾.

La nécessité des deux sources, ou réservoirs de chaleur, implique *l'impossibilité d'un perpétuum mobile de second ordre*, c'est-à-dire d'un moteur qui, disposé dans un milieu de température uniforme, fournirait du travail aux dépens de calories extraites de ce milieu. Pareille machine ne serait en rien contraire au premier principe de thermodynamique, mais pécherait contre le deuxième ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Le lecteur n'a qu'à se figurer une machine à vapeur, fonctionnant entre une chaudière et un condenseur.

⁽²⁾ Si un *perpétuum mobile* de second ordre était possible, il constituerait une machine d'une économie absolue. Installée, par exemple, à bord d'un transatlantique, elle utiliserait l'énorme quantité de chaleur qui se trouve emmagasinée dans les eaux de l'océan, et transporterait le navire sans aucune dépense de combustible. — L'inutilité de tous les essais faits dans cette voie constitue une preuve *a posteriori* du deuxième principe.

3. Terminologie. — Équation générale d'une transformation thermodynamique

Dans la suite nous réservons le nom de *système* au corps, ou au groupe de corps, que nous considérons comme étant le siège d'une transformation thermodynamique ; et nous appelons *milieu ambiant*, l'ensemble des corps extérieurs qui prennent part au processus par des échanges de chaleur ou de travail mécanique.

Lorsqu'un système reçoit du milieu ambiant une quantité de chaleur q , celle-ci peut rester emmagasinée ou servir à faire du travail extérieur. Fréquemment les deux éventualités se produisent à la fois, de sorte que le système *éprouve une augmentation* U *de son énergie interne tout en fournissant une quantité* a *de travail*. En vertu du principe de la conservation de l'énergie, il faut alors :

$$q = U + a.$$

Il est bien entendu que tous les termes de cette équation doivent être *réduits à une unité commune*, c'est-à-dire qu'ils doivent tous exprimer soit des calories, soit des gramme-centimètres de travail (1).

4. Pour autant qu'il s'agisse d'une *transformation isothermique subie par un gaz idéal*, l'équation prend une forme simplifiée. Nous savons, en effet, par des expériences de *Joule* et de *Thomson*, qu'un gaz parfait ne se refroidit pas lorsqu'on le laisse se dilater adiabatiquement dans un espace vide. Or, dans ce processus, la chaleur reçue par le système et le travail fourni sont nuls, de sorte que l'on a :

$$0 = U$$

c'est-à-dire que le changement de volume, à température

(1) Il est à remarquer aussi qu'un ou plusieurs termes de l'équation peuvent éventuellement représenter des quantités négatives.

constante, n'implique par lui-même aucune modification de l'énergie interne ⁽¹⁾.

Mais lorsqu'un gaz se dilate à l'encontre d'une pression extérieure, le processus ne se déroule isothermiquement que s'il est constamment soutenu par l'adventon d'une quantité bien réglée d'énergie calorifique. Et comme cette dernière ne sert en aucune façon à augmenter l'énergie interne du système (car $U = 0$), elle doit se trouver intégralement convertie en travail :

$$q = a.$$

5. Transformations isothermiques d'un système gazeux. Cycles monothermiques.

Dilatation isothermique d'une molécule-gramme de gaz d'un volume v_1 à un volume v_2 . — Pour l'évaluation du travail extérieur nous avons à distinguer deux cas :

a) *La contrepression vaincue est aussi forte que possible, c'est-à-dire constamment égale (ou à peine inférieure) à la force expansive du gaz.* Dans cette éventualité le travail fait prend sa valeur maxima

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

(T en température absolue)

et pour que la dilatation soit isothermique une quantité équivalente de chaleur Q , doit être fournie par le milieu ambiant ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Cette conclusion ne s'applique exactement qu'à un gaz idéal, approximativement à l'hydrogène.

⁽²⁾ Pendant la dilatation isothermique d'une molécule-gramme de gaz, la force expansive diminue progressivement. Pour calculer le travail, il est nécessaire de considérer le phénomène de la dilatation comme résultant de la succession d'une série très nombreuse de processus élémentaires, pendant chacun desquels la pression aurait une valeur momentanée tandis que le

β) *La contrepression refoulée est inférieure à la force expansive du gaz.* — Alors le travail fourni α , et l'appel de chaleur q , sont *inférieurs* aux valeurs trouvées ci-dessus. Si la dilatation se faisait dans le vide, α et q deviendraient même nuls.

Du rapprochement des cas α et β nous pouvons déduire que la dilatation isothermique d'un gaz nous représente une certaine *utilisabilité*, c'est-à-dire une capacité de fournir du travail extérieur aux dépens de calories soutirées au milieu ambiant. Et nous voyons en même temps que, par une dilatation effective entre des limites v_1 et v_2 , cette utilisabilité peut être mise à profit d'une manière complète (α) ou incomplète (β).

volume s'accroîtrait d'une quantité très petite dv . L'un quelconque de ces processus élémentaires donnerait lieu à un travail

$$p dv = \frac{RT}{v} dv .$$

Entre les limites fixées pour l'expérience, la somme des travaux extérieurs devient dès lors

$$A_{v_1}^{v_2} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} ,$$

et, par intégration,

$$A_{v_1}^{v_2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} .$$

Remarque. — Chaque fois qu'il s'agit de faire la représentation mathématique d'un phénomène à allure changeante,

Exemples : la chute d'un corps,
la compression d'une masse gazeuse,
la vitesse d'une réaction,
etc., etc.....

le calcul différentiel et le calcul intégral sont absolument indispensables. Eux seuls sont capables de saisir le processus dans ses phases successives et dans son effet d'ensemble, et de fournir en quelque sorte la *cinématographie d'un phénomène naturel*.

6. Si nous passons maintenant au processus inverse, c'est-à-dire à la *compression isothermique d'une molécule-gramme de gaz* ⁽¹⁾, nous distinguons encore une fois deux cas :

α) La pression extérieure est constamment égale (ou à peine supérieure) à la pression du gaz. Dans ces conditions le travail *subi* par le système est égal à l'énergie mécanique dépensée :

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1};$$

et le milieu ambiant reçoit une quantité de chaleur Q .

β) La *pression extérieure est supérieure à la force expansive du gaz*. — Alors, si grâce au dispositif expérimental la compression s'arrête au volume v_1 , le travail réellement *subi* par le système gazeux n'est tout de même que A , équivalent à Q . Car le gaz ne fait équilibre qu'à une partie de la force mise en œuvre, et l'excès de travail dépensé doit être considéré comme étranger au processus que nous avons en vue. Si, d'ailleurs, cet excès finit par être converti en chaleur, il n'éprouve pas cette transformation par l'intermédiaire du système gazeux considéré.

Réunissant les cas α et β, nous voyons que pour rétablir le système dans son état initial (volume v_1), nous devons sacrifier une quantité de travail égale à la diminution d'utilisabilité qui correspondait au phénomène de dilatation.

7. Les transformations réversibles ⁽²⁾.

La dilatation et la compression des paragraphes 5α et 6α sont dites *réversibles*. Exécutées à la même température et entre les mêmes limites (v_1, v_2), ces deux opérations sont

⁽¹⁾ Entre les mêmes limites v_2 et v_1 .

⁽²⁾ La *réversibilité thermodynamique* d'un phénomène n'est pas à confondre avec la *réversibilité purement chimique* d'une réaction (voir la 4^e partie de l'ouvrage).

l'antithèse exacte l'une de l'autre, et s'annulent dans tous leurs effets.

Ce résultat était d'ailleurs à prévoir. Car les opérations signalées demandent qu'à *chaque instant* il y ait quasi-équilibre entre la pression gazeuse et la contrepression ⁽¹⁾. Les changements de volume se font dès lors avec une lenteur infinie, et peuvent se décomposer en une suite ininterrompue de processus élémentaires, dont chacun peut être amené à rétrogradation par une modification insignifiante de l'une des pressions antagonistes. Le phénomène, étant ainsi réversible dans chacun de ses éléments, l'est aussi dans son ensemble.

Par la succession des opérations 5α et 6α , on peut composer *un cycle monothermique réversible*. Un pareil cycle peut être exécuté dans l'un sens comme dans l'autre (la dilatation pouvant précéder ou suivre la compression), sans qu'il reste aucun changement ni dans le système gazeux ni dans le milieu ambiant. D'ailleurs, le travail fait pendant l'une des parties du cycle est égal au travail subi pendant l'autre : au point de vue de la transformation de chaleur en travail mécanique *le rendement est nul*.

8. Les transformations irréversibles.

L'opération 5β est *irréversible*. Supposons, en effet, que nous ayons laissé le gaz se distendre isothermiquement à l'encontre d'une pression inférieure à la sienne propre. Pour rétablir (à température constante) le volume primitif, nous devons mettre en œuvre une pression qui soit, à chaque instant, au moins égale à la force expansive de la masse gazeuse. Le travail *a*, fait pendant la première partie du cycle, est inférieur à l'utilisabilité A, et le travail *subi* pendant la deuxième partie est égal à cette même utilisabilité. A la fin

(1) Les phénomènes réversibles sont ceux qui se produisent dans des conditions infiniment voisines des conditions d'équilibre (Définition de M. Pellat).

des opérations, la masse gazeuse se retrouve, il est vrai, dans son état initial, mais il n'en est pas de même du milieu ambiant : ce dernier se trouve appauvri au point de vue de l'énergie mécanique, et enrichi au point de vue de la chaleur.

La dilatation 5β et la compression 6 (α ou β) ne sont donc pas la contrepartie exacte l'une de l'autre. Par leur combinaison elles forment un *cycle monothermique irréversible*, qui peut être exécuté dans l'un sens ou dans l'autre sans que l'effet final cesse d'être le même : travail perdu, chaleur dégagée, *rendement négatif*.

9. Énoncé du deuxième principe.

Si nous connaissions un *cycle monothermique à rendement positif*, nous posséderions par là même un *perpetuum mobile de second ordre*. Car pareil cycle pourrait servir de base au fonctionnement d'un moteur qui, disposé au sein d'un vaste réservoir de chaleur, produirait du travail aux dépens de calories extraites de ce réservoir.

L'insuffisance d'un cycle basé sur le traitement monothermique d'une masse gazeuse ressort des paragraphes précédents : le rendement du moteur serait nul (§ 7) ou négatif (§ 8).

Et j'ajouterai immédiatement que n'importe quel cycle monothermique nous conduirait au même résultat. Supposons, par exemple, que nous disposions d'une solution renfermée dans un vase cylindrique et séparée par un piston *sémi-perméable* d'avec une quantité supplémentaire de dissolvant. Ce système nous représente une certaine *utilisabilité*, une aptitude à \mathcal{D} transformer en travail de l'énergie calorique empruntée au milieu ambiant. Si, en effet, la pression du piston est inférieure ou tout au plus quasi égale à la pression osmotique, la solution attire du dissolvant et se dilate en « utilisant » une quantité de chaleur équivalente au travail éventuellement effectué : le tout comme au § 5. Si, au contraire, la pression extérieure l'emporte sur la pression osmotique, nous observons des

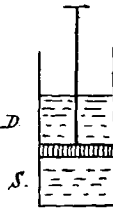


FIG. 60.

phénomènes analogues à ceux du § 6. Les paragraphes 7 et 8 trouveraient également leur application, de sorte que *les phénomènes osmotiques* se prêteraient aux mêmes déductions que le traitement monothermique d'une masse gazeuse.

Les changements d'état des corps, et bien d'autres phénomènes encore, se prêtent à des considérations du même genre, et nous ramènent invariablement à cette même conclusion : les cycles monothermiques sont de rendement nul ou négatif, et par conséquent *un perpetuum mobile de second ordre est impossible*.

10. Autre énoncé du même principe.

Lorsqu'un système éprouve une transformation thermodynamique en vertu de laquelle il pourrait fournir un travail maximum A , le processus entraîne invariablement une *perte d'utilisabilité* équivalente à ce maximum.

Si la transformation s'opère suivant le mode réversible, le travail A est effectivement fourni ; et comme il peut être mis en réserve (sous la forme d'énergie potentielle, de charge électrique, etc.), ou même servir immédiatement à rétablir le système dans son état initial, nous pouvons dire qu'au point de vue de l'ensemble des phénomènes naturels il n'y a aucune perte d'utilisabilité.

Mais *si la condition stipulée ne se trouve pas remplie*, le travail a fourni par le processus est inférieur au maximum A . L'utilisabilité n'est donc pas mise à profit d'une manière complète, et *une occasion de transformer de la chaleur en une quantité de travail $A - a$ se trouve définitivement perdue*.

Or, la réversibilité des phénomènes est une condition plus intéressante en théorie que réalisable en pratique. Les transformations spontanées des systèmes naturels se passent quasi toujours irréversiblement, et conduisent à un gaspillage d'utilisabilité. Nous comprenons dès lors l'énoncé que *von Helmholtz* a donné du deuxième principe : *l'utilisabilité (l'énergie libre) de la nature est constamment en voie de décroissance*.

Les considérations émises ne se rapportent, il est vrai, qu'aux processus isothermiques. Mais nous ferons observer qu'une transformation quelconque, opérée entre des limites de température T et T' , se laisse décomposer par la pensée en une série tellement nombreuse de processus élémentaires, que chacun de ceux-ci peut être considéré comme isothermique et tombe dès lors sous l'application de notre argumentation. Notre raisonnement s'applique donc à toutes les transformations possibles, et l'énoncé de *von Helmholtz* prend un caractère de grande généralité.

LES CYCLES DIS-ISOTHERMIQUES RÉVERSIBLES (*Carnot*).

11. Un cycle de cette espèce comprend quatre parties réversibles, dont deux sont *isothermiques* (mais de température différente), tandis que les deux autres sont *adiabatiques* et correspondent aux changements de température.

12. Mais avant d'aborder le fond du sujet nous devons compléter à certains égards notre connaissance de l'état gazeux.

Lorsqu'une molécule-gramme de gaz éprouve une dilatation *réversible très petite*, l'équation thermodynamique du processus élémentaire prend la forme :

$$Q = U + A = C_v dT + p dv.$$

En effet, l'augmentation U de l'énergie interne est égale au produit de la chaleur moléculaire (à volume constant) par l'élévation de température, et le travail A trouve l'expression déjà connue : pression momentanée \times augmentation de volume.

Telle serait l'interprétation du cas général.

Si toutefois nous stipulons que la transformation se passe *isothermiquement*, l'énergie interne de la masse gazeuse demeure invariable, et dès lors U prend une valeur nulle. L'équation devient

$$Q = p dv,$$

et nous annonçons que la chaleur absorbée par le système est intégralement convertie en travail (voir le § 4).

Si, au contraire, nous supposons que la dilatation se produise *adiabatiquement* ⁽¹⁾, c'est la chaleur reçue qui se réduit à néant, de sorte que nous obtenons :

$$0 = C_v dT + p dv.$$

Et cette équation mérite que nous nous y arrêtions quelques instants. Par des transformations très simples, elle donne :

$$0 = C_v dT + \frac{RT}{v} dv \quad (\text{Equation 1}).$$

$$0 = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v};$$

et par intégration,

$$\text{const.} = C_v \ln T + R \ln v.$$

Si nous nous rappelons maintenant que la constante R vaut deux calories, c'est-à-dire qu'elle est égale à la différence entre la chaleur moléculaire du gaz sous pression constante et à volume constant, nous pouvons mettre :

$$C_v \ln T + (C_p - C_v) \ln v = \text{const.}$$

Divisant par C_v , et exprimant par k le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ des deux chaleurs moléculaires, nous obtenons :

$$\ln T + (k - 1) \ln v = \text{const.} \quad (2)$$

Cette équation nous dit que lorsque v augmente T doit diminuer ; c'est-à-dire que la dilatation adiabatique s'accompagne d'un refroidissement (le travail extérieur se fait aux dépens de l'énergie interne du système).

Nous savons, de par l'équation de l'état gazeux, que

$$pv = RT,$$

⁽¹⁾ C'est-à-dire que le système gazeux soit séparé d'avec le milieu ambiant par une enveloppe de conductivité thermique nulle.

c'est-à-dire que

$$\ln p + \ln v - \ln T = \text{const.} \quad (3)$$

Si entre les équations (2) et (3) nous éliminons v , il vient :

$$-k \ln T + (k - 1) \ln p = \text{const.} \quad (4)$$

et cette relation nous dit que lorsque p augmente T doit augmenter aussi; c'est-à-dire que la compression adiabatique donne lieu à un échauffement de la masse gazeuse.

Entre les mêmes équations (2) et (3) si nous éliminons T , nous obtenons :

$$\begin{aligned} k \ln v + \ln p &= \text{const.} \\ pv^k &= \text{const.} \end{aligned} \quad (5)$$

13. Représentation graphique. — Dans un diagramme de pression et de volume, le point figuratif d'une transformation isothermique, subie par une masse gazeuse, décrit une courbe dont l'équation est

$$pv = \text{const.},$$

c'est-à-dire une hyperbole équilatère ayant les axes Op et Ov pour asymptotes. A chaque température correspond une isotherme particulière, d'autant plus éloignée du point O qu'elle est de température plus élevée ⁽¹⁾.

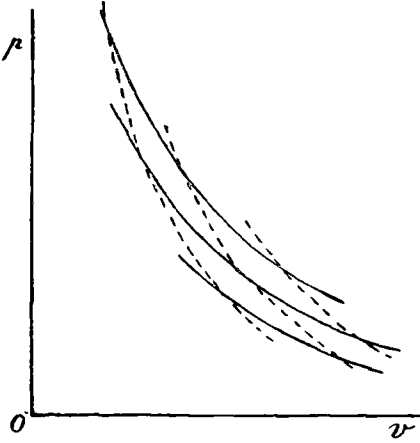


FIG. 61.

Dans le même diagramme, le point figuratif d'une trans-

⁽¹⁾ En effet, pour une même pression le volume du gaz augmente avec la température. Si donc on se déplace sur une ligne parallèle à l'axe Ov , on doit rencontrer des isothermes de température de plus en plus élevée.

formation adiabatique décrit une courbe dont l'équation est

$$pv^k = \text{const.},$$

et qui en raison des faits signalés ci-dessus (équations 2 et 4) coupe des isothermes.

Dans la figure ci-dessus, les courbes à trait plein représentent *des isothermes*, et les courbes ponctuées *des adiabatiques*.

14.

Cycle dis-isothermique exécuté à l'aide d'un système gazeux.

Supposons que nous disposions des moyens que voici :

a) Deux réservoirs de chaleur, dont l'un soit à T degrés et l'autre à une température quelque peu inférieure T' ; ces deux « sources » étant d'ailleurs suffisamment vastes pour que le départ ou l'adventon d'une quantité limitée d'énergie calorifique n'affecte pas sensiblement leur température.

b) Une molécule-gramme d'une substance gazeuse, confinée dans un récipient que nous puissions à volonté mettre en rapport de conductivité thermique avec l'une ou l'autre des deux sources. Ce sera, si l'on veut, un cylindre muni d'un piston mobile.

Pour simplifier les explications, nous ferons usage de notre mode de représentation graphique, et présenterons en une espèce de tableau la suite des opérations.

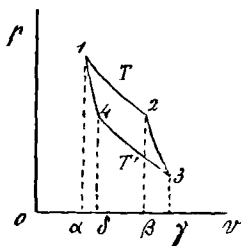


FIG. 62.

L'état 1 de la molécule gazeuse est caractérisé par la température T , le volume v_1 et la pression p_1 .

Le processus 1-2 consiste en une *dilatation isothermique réversible*, pendant laquelle le système gazeux emprunte au réservoir de température T une quantité de chaleur Q , laquelle se trouve intégralement convertie en travail extérieur. Ce travail A est égal à $RT \ln \frac{v_2}{v_1}$, et se trouve du reste exprimé dans le diagramme par l'aire $\alpha 1 2 \beta$.

L'état 2 correspond à la température T , au volume v_2 et à la pression p_2 .

Le processus 2-3 consiste en une *dilatation adiabatique réversible*, pendant laquelle le système se trouve isolé de toute source de chaleur, et subit une chute de température de $T-T'$ degrés. Le travail fait pendant cette période est figuré par l'aire $\beta 23\gamma$, et maximum (puisque la transformation est supposée réversible).

Pour l'état 3 nous avons les caractéristiques T' , v_3 , p_3 .

Le processus 3 4 est le pendant de 1-2. Il consiste, en effet, en une *compression isothermique réversible*, pendant laquelle le système se trouve au contact du réservoir de température T' , et lui *cède* une quantité de chaleur Q' , équivalente au travail subi A' . Ce travail a la valeur $RT' \ln \frac{v_3}{v_4}$, et se trouve figuré dans le diagramme par l'aire $\gamma 34\delta$.

L'état 4 est caractérisé par T' , v_4 , p_4 . Il doit être de telle nature que le processus adiabatique subséquent puisse ramener le système à l'état initial. En d'autres termes, la courbe isothermique 3-4 doit être prolongée jusqu'à sa rencontre avec l'adiabatique 4-1.

Le processus 4-1 consiste en une *compression adiabatique réversible*, accompagnée d'un relèvement de la température de T' à T degrés. Le travail subi par le gaz est figuré par l'aire $\delta 41\alpha$, et tout juste égal au travail fait pendant la dilatation adiabatique 2-3. — Il suffit, en effet, de jeter un coup d'œil sur l'équation 1 du § 12, pour reconnaître que le travail d'un processus adiabatique est absolument défini par l'intervalle de température $T-T'$, et que dès lors les travaux 2-3 et 4-1 sont de même importance. — Seulement ces travaux sont de signe contraire, de sorte qu'ils se compensent mutuellement et n'ont aucune influence sur le rendement du cycle.

Les échanges de chaleur et les travaux qu'il importe de considérer sont ceux des processus isothermiques. Or, pour ces derniers, nous trouvons évidemment

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{A}{A'} = \frac{RT \ln \frac{v_2}{v_1}}{RT' \ln \frac{v_3}{v_4}}. \quad (6)$$

Il est aisé de démontrer que

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

En effet, si aux processus adiabatiques nous appliquons notre équation 5 du § 12, nous voyons que

$$p_2 v_2^k = p_3 v_3^k \quad \text{et} \quad p_4 v_4^k = p_1 v_1^k.$$

Mais, d'une manière générale,

$$pv = RT,$$

et pour nos cas spéciaux :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = RT \quad \text{et} \quad p_3 v_3 = p_4 v_4 = RT'.$$

Introduisant ces valeurs, nous obtenons :

$$RT v_2^{k-1} = RT' v_3^{k-1} \quad \text{et} \quad RT' v_4^{k-1} = RT v_1^{k-1}.$$

D'où

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1} \quad \text{et} \quad \frac{T}{T'} = \left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{k-1}$$

Par conséquent,

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$$

et

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}, \text{ c. q. f. d.}$$

Revenant maintenant à l'équation 6, nous pouvons la simplifier par la suppression des facteurs égaux, et mettre :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{A}{A'} = \frac{T}{T'}. \quad (7)$$

Pour apprécier l'utilité du cycle, nous pouvons laisser de côté les deux processus adiabatiques dont l'effet global est manifestement nul. Pendant les transformations isothermiques, le

système reçoit de la source chaude une quantité de chaleur Q et *fait* le travail équivalent A ; en outre, il *subit* le travail A' et cède à la source froide la quantité équivalente de chaleur Q' . Somme toute, la chaleur Q , fournie par la source chaude, se trouve partagée en deux fractions, dont l'une (Q') passe tout simplement d'une source à l'autre, c'est-à-dire de la température T à la température T' , tandis que l'autre ($Q - Q'$) nous apparaît sous la forme de travail mécanique. — L'importance relative de la quantité de chaleur transformée, c'est-à-dire le rapport $\frac{Q - Q'}{Q}$, constitue ce qu'on appelle *le rendement du cycle dis-isothermique*.

Par une transformation très simple de l'équation 7, nous obtenons :

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T},$$

et nous voyons par là que *le rendement* est intimement lié à la chute de température éprouvée par la quantité de chaleur qui passe d'une source à l'autre. Il dépend de l'importance de cette chute par rapport à la température (absolue) de la source la plus chaude (¹).

Par une autre transformation de l'équation 7 nous pouvons obtenir la relation

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{T - T'}{T'},$$

dont l'interprétation n'offre aucune difficulté.

(¹) *Application*. — Lorsqu'une machine à vapeur travaille entre une chaudière qui est à 150° C. et un condenseur qui est à 17° C., son rendement ne saurait être supérieur à

$$\frac{423 - 290}{423} = 0,31.$$

Il n'atteint donc pas le tiers de l'énergie calorifique apportée par la vapeur. — Généralement ce résultat est même loin d'être atteint.

Remarque. — Le bénéfice en travail extérieur se trouve représenté dans le diagramme par l'aire 1-2-3-4. Il est égal au travail *fait* par le système (α -1-2- β + β -2-3- γ) diminué du travail *subi* (γ -3-4- δ + δ -4-1- α). — Comme d'ailleurs

$$\beta\text{-}2\text{-}3\text{-}\gamma = \delta\text{-}4\text{-}1\text{-}\alpha,$$

on trouve que l'aire

$$1\text{-}2\text{-}3\text{-}4 = \alpha\text{-}1\text{-}2\text{-}\beta - \gamma\text{-}3\text{-}4\text{-}\delta = A - A'.$$

15. Le cycle *dis-isothermique décrit est réversible* dans chacune de ses parties, et aussi *dans son ensemble* : il peut notamment être exécuté dans le sens 1-4-3-2-1 (voir la fig. 62). Or, si nous laissons la dilatation isothermique se faire à la température T' , et si nous comprimons isothermiquement à la température T , voici quel doit être le résultat obtenu.

Nous prenons à la source froide la quantité de chaleur Q' , laquelle se transforme en une quantité équivalente de travail A' . Mais à la température T nous sacrifions le travail A pour emmagasiner dans la source chaude la chaleur Q . Nous éprouvons donc, en somme, une perte de travail $A - A'$, pour communiquer à la source chaude une quantité de chaleur (Q) dont la majeure partie (Q') provient de l'autre source.

Le rendement du cycle ainsi renversé serait évidemment

$$\frac{Q' - Q}{Q} = \frac{T' - T}{T}$$

c'est-à-dire *négalif*. Et nous voyons par cet exemple que pour transporter de la chaleur de la source froide à la source chaude, il nous faut sacrifier du travail mécanique. En d'autres termes : *la chaleur ne passe pas spontanément d'un milieu à un autre plus chaud* (Énoncé du deuxième principe d'après *Clausius*).

16. Il nous reste à démontrer que le cycle, que nous venons d'étudier, est d'un rendement aussi avantageux que n'importe quel cycle de la même espèce, fonctionnant entre les mêmes températures.

Supposons un instant qu'il n'en soit pas ainsi et qu'entre nos deux sources nous puissions établir *un cycle n° 2* qui, tout en *transportant* la même quantité de chaleur Q' , nous fournirait un bénéfice de travail $A - A'$ plus grand que $A - A'$.

Exécutant ce nouveau cycle dans le sens positif, nous transporterions de la source chaude à la source froide la chaleur Q' , et obtiendrions en même temps un travail $A - A'$ aux dépens d'une quantité de chaleur provenant de la source chaude. Faisant ensuite fonctionner notre *cycle primitif*, mais à *rebours* comme au § 15, nous perdriions le travail $A - A'$ pour ramener la chaleur Q' vers la source chaude ; et cette dernière recevrait, en outre, l'équivalent calorique du travail sacrifié ($A - A'$). — Somme toute, la source froide finirait par se trouver rétablie dans son état primitif. Et il en serait de même de la source chaude, si cette dernière n'avait à fournir l'équivalent calorique du bénéfice en travail extérieur : $A - A$.

Si pareille chose était possible, nous pourrions faire l'expérience suivante. Disposant d'une source de capacité illimitée (l'océan, par exemple), nous installerions à côté d'elle une « source auxiliaire », de température moins élevée et de capacité limitée ; et entre les deux nous ferions fonctionner synchroniquement deux machines périodiques, basées sur nos cycles 1 et 2. Chaque fois que les deux machines auraient fait un tour complet, la source froide se retrouverait dans son état initial, et la source chaude (illimitée) aurait cédé, sous forme de travail, une partie de sa réserve de calories. — Or, il est évident que les deux machines *et la source auxiliaire* doivent être considérées comme formant un moteur unique, dont le *rendement positif* impliquerait la *possibilité d'un perpetuum mobile de second ordre*.

De ce conflit avec le deuxième principe nous déduisons que nous sommes partis d'une hypothèse impossible, et que le cycle n° 2 ne saurait être plus avantageux que le n° 1. Et comme un raisonnement absolument semblable nous démontrerait que le n° 1 ne saurait être plus avantageux que le n° 2, nous trouvons que les deux cycles en question doivent avoir des rendements égaux.

Considérant d'ailleurs que le n° 2 peut être pris quelconque, rien ne nous empêche de généraliser notre conclusion, et de dire que *tous les cycles dis-isothermiques réversibles, décrits entre les mêmes limites de température, ont le même rendement.*

17. Il convient toutefois de faire deux observations.

1° Pour le cycle dis-isothermique du § 14 nous avons les équivalences

$$Q = A \quad \text{et} \quad Q' = A'$$

parce que nous y mettons en œuvre un système gazeux. Abstraction faite des réductions à opérer (de travail en chaleur, ou vice-versa), nous pouvons donc exprimer le rendement par $\frac{A - A'}{Q}$ aussi bien que par $\frac{Q - Q'}{Q}$, ou par $\frac{T - T'}{T}$.

Mais lorsque le cycle envisagé repose sur une transformation subie par un système quelconque, l'application du premier principe de thermodynamique nous donne

$$Q = U + A \quad \text{et} \quad Q' = U' + A'$$

de sorte que l'expression du rendement devient

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{(U + A) - (U' + A')}{Q}.$$

Toutefois, si les températures T et T' ne sont pas trop distantes l'une de l'autre, le changement de l'énergie interne garde une valeur sensiblement constante, et dès lors

$$\frac{(U + A) - (U' + A')}{Q} = \frac{A - A'}{Q}.$$

D'où il résulte que le rapport $\frac{dA}{Q}$, égal à $\frac{dT}{T}$, représente d'une manière générale le rendement d'un cycle dis-isothermique réversible.

2° Pour le cycle du § 14 les transformations 2-3 et 4-1 (voir le diagramme) sont adiabatiques. Mais dans la plupart des cas il n'en est pas de même, et les transitions de tempé-

rature ne se laissent effectuer que par des échanges de chaleur entre le système et le milieu ambiant. Il suffit alors de prendre l'intervalle des températures (dT) très petit, pour que les échanges en question (qui sont d'ailleurs de signe contraire) deviennent négligeables et n'apparaissent pas dans l'équation du rendement.

18. L'ÉQUATION FONDAMENTALE.

Tout cycle dis-isothermique réversible, décrit entre des températures T et T' suffisamment voisines, obéit à l'équation

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

d'où nous tirons :

$$Q = T \frac{dA}{dT}$$

relation très importante dont nous aurons plus d'une fois l'occasion de nous servir.

En effet, si nous considérons isolément un processus isothermique de température T , nous savons que (d'après le premier principe)

$$Q = U + A.$$

Or, nous pouvons remplacer Q par la valeur que nous venons de lui trouver, et écrire

$$U + A = T \frac{dA}{dT}.$$

Telle est, au point de vue des applications, *l'équation fondamentale d'un processus isothermique réversible*. Tous les termes de cette formule sont faciles à comprendre. Le travail maximum A correspond à ce que nous avons appelé *l'utilisabilité* du processus, et le quotient différentiel $\frac{dA}{dT}$ nous dit

la variabilité du travail d'après la température. Quant à l'augmentation U de l'énergie interne, elle nous représente tout simplement *la chaleur latente* du processus isothermique (abstraction faite de tout travail extérieur) ⁽¹⁾.

L'ENTROPIE (*Clausius*).

19. Après avoir pris connaissance de l'équation fondamentale des processus isothermiques, l'étudiant pourrait au besoin passer directement à l'examen des applications. Quant à nous, nous ne saurions terminer cet exposé de principes sans donner quelques indications sommaires concernant *la théorie des changements d'entropie* ⁽²⁾.

20. Lorsqu'une source, de température T , cède à un système en voie de transformation thermodynamique une quantité de chaleur Q , cette source éprouve une *perte d'entropie* que l'on exprime par $-\frac{Q}{T}$. Si la migration de l'énergie calorifique se faisait en sens contraire, le *gain d'entropie* fait par la source se chiffrerait par $+\frac{Q}{T}$.

L'entropie du système éprouve de son côté une variation corrélative. Mais si nous convenons de ne considérer que des cycles complets, au bout desquels le système revient à son état

⁽¹⁾ Toute *transformation chimique* peut être conduite isothermiquement. En pratique, la chose serait souvent bien difficile. Mais en théorie on peut toujours supposer que le système en action se trouve en rapport de conductivité parfaite avec une « source » de capacité énorme et par conséquent de température invariable. Or, dans ces conditions, tout effet thermique développé par la réaction serait compensé par des échanges de chaleur entre le système et la source, et demeurerait sans influence sur la température. Cet effet thermique peut dès lors être considéré comme une véritable *chaleur latente*, au même titre que la chaleur de dilatation isothermique d'une masse gazeuse, ou la chaleur de fusion ou de vaporisation d'une substance.

⁽²⁾ Notre intention n'est pas d'interpréter d'une manière approfondie la notion même de l'entropie, mais seulement d'entourer de quelques explications l'énoncé le plus général du deuxième principe (voir au § 26).

initial, nous pouvons limiter notre étude aux changements d'entropie survenant dans les sources.

21. Soit un *cycle monothermique* alimenté par une source de température T .

Si tout se passe suivant le mode *réversible*, l'entropie de la source varie successivement de $-\frac{Q}{T}$ et de $+\frac{Q}{T}$, de sorte que la somme algébrique des changements est nulle

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0.$$

Si le cycle est *irréversible*, le travail *fait* par le système est inférieur au maximum A , tandis que le travail *subi* reste nécessairement égal à ce maximum. La source fournit donc moins de chaleur qu'elle n'en reçoit, et la somme des changements d'entropie $\left(-\frac{q}{T} \text{ et } +\frac{Q}{T}\right)$ prend une valeur positive :

$$\Sigma \frac{Q}{T} > 0.$$

L'expression générale de l'effet d'un cycle monothermique est donc

$$\Sigma \frac{Q}{T} \geq 0.$$

22. Pour le *cycle dis-isothermique réversible* du § 14, et pour tout cycle de la même catégorie (§ 16), nous avons démontré que

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'},$$

c'est-à-dire que

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'}.$$

Les changements d'entropie survenus dans les sources sont donc numériquement égaux. Et comme ils sont de signe con-

traire ($-\frac{Q}{T}$ et $+\frac{Q'}{T'}$ ou $+\frac{Q}{T}$ et $-\frac{Q'}{T'}$, suivant le sens d'exécution du cycle), leur somme algébrique est nulle :

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0.$$

Si la condition de réversibilité n'est pas observée, nous avons à distinguer deux cas, suivant le sens dans lequel le cycle se trouve exécuté, c'est-à-dire suivant que le processus producteur de travail se déroule à la température T ou à la température légèrement inférieure T' .

Premier cas. — Le travail a , fait par le système à la température T , est inférieur au maximum A , tandis que le travail subi à la température T' est nécessairement égal au maximum correspondant A' . L'ensemble des deux sources éprouve les changements d'entropie $-\frac{U+a}{T}$ et $+\frac{U+A'}{T'}$, respectivement égaux à $-\frac{q}{T}$ et $+\frac{Q'}{T'}$ (1).

Deuxième cas. — Le travail a' , fait à la température T' , est moindre que le maximum A' , tandis que le travail subi à la température T prend nécessairement la valeur maxima A . Les changements d'entropie sont alors $-\frac{U+a'}{T'}$ et $+\frac{U+A}{T}$, respectivement égaux à $-\frac{q'}{T'}$ et $+\frac{Q}{T}$.

De l'égalité

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'},$$

jointe aux inégalités

$$\frac{q}{T} < \frac{Q}{T} \quad \text{et} \quad \frac{q'}{T'} < \frac{Q'}{T'},$$

(1) On remarquera que U est supposé constant aux températures voisines T et T' .

il résulte que dans les deux cas la diminution d'entropie prend une valeur atténuée, tandis que l'augmentation maintient sa valeur maxima. La somme algébrique de chaque couple de changements est donc positive :

$$\sum \frac{Q}{T} > 0.$$

Conclusion générale : les changements d'entropie produits par un cycle dis-isothermique sont conformes à la formule :

$$\sum \frac{Q}{T} \geq 0.$$

Remarque. — La démonstration qu'on vient de lire est indépendante de la valeur de U , et demeure applicable même lorsque pendant la période productrice de travail extérieur le changement de l'énergie interne du système prend une valeur négative ⁽¹⁾.

23. Pour que nous puissions généraliser nos conclusions, il nous reste à faire l'étude d'un *cycle poly-isothermique*.

Soit le cycle 1, 2, 3... 12, 1 (figure 63), exécuté à l'aide d'un système gazeux. Les sources mises à contribution sont de température $T_1, T_2 \dots T_5$, et ne cèdent ou ne reçoivent de la chaleur que pendant les processus isothermiques 1-2, 3-4... 11-12.

Or, ces processus sont manifestement les mêmes que ceux qui entrent dans la composition des trois cycles dis-isothermiques *a, b* et *c*, et mettent en œuvre les mêmes

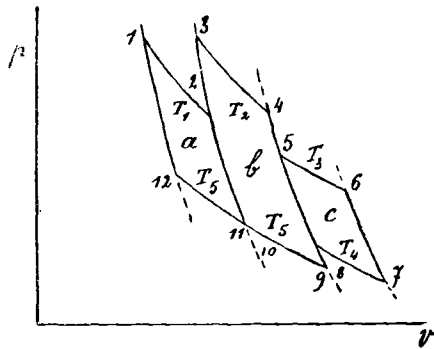


FIG. 63.

⁽¹⁾ *Exemple.* — Congélation irréversible d'un certain poids d'eau à une température T' , légèrement inférieure à 273° ; et fusion de la glace à la température T , égale à 273° : le tout sous pression atmosphérique.

sources. Et comme par chacun de ces cycles partiels, la somme d'entropie des sources utilisées éprouverait une variation de valeur nulle ou positive, l'ensemble des changements produits par le cycle poly-isothermique doit être conforme à la formule générale : suivant que ce cycle est réversible ou irréversible, il donne

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum \frac{Q}{T} > 0.$$

24. Si le cycle était encore plus complexe et représenté, par exemple, par une courbe plus ou moins elliptique, nous

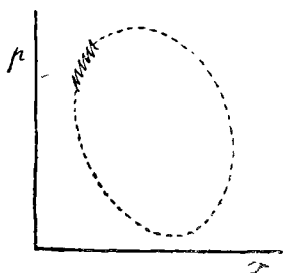


Fig. 64.

pourrions substituer à la courbe continue une succession très nombreuse d'isothermes et d'adiabatiques. Nous obtiendrions ainsi une figure zig-zaguée, aussi peu différente que nous le voudrions de la figure primitive, et représentant un cycle poly-isothermique. Entre les effets du cycle elliptique et de son substituant discontinu il n'y aurait aucune diffé-

rence appréciable, de sorte que pour l'un comme pour l'autre nous avons la relation

$$\sum \frac{Q}{T} \geq 0.$$

Remarque. — Aux §§ 23 et 24 nous avons considéré des transformations qui avaient leur siège dans un système gazeux. Mais l'application du § 16 nous permet de généraliser le raisonnement et d'étendre nos conclusions à un cycle poly-isothermique de nature quelconque.

25. Rien ne nous empêche d'ailleurs de supprimer l'intermédiaire de tout mécanisme et de supposer que la chaleur passe directement d'une source de température T à une autre de température T'. Nous rencontrons ainsi *la migration de l'énergie calorifique par conductivité ou par rayonnement*, phénomène essentiellement irréversible, pour lequel les changements

d'entropie se chiffrent par $-\frac{q}{T}$ et $+\frac{q}{T'}$, c'est-à-dire par une augmentation manifeste, attendu que le diviseur T' est plus petit que le diviseur T .

26. Si nous considérons maintenant *que les phénomènes naturels se passent généralement suivant le mode irréversible*, nous devons admettre que l'entropie de l'ensemble des sources d'énergie calorifique est constamment en voie d'accroissement, c'est-à-dire que *l'entropie de la nature tend vers un maximum (Clausius)*. — On remarquera que cet énoncé du deuxième principe de thermodynamique se trouve en relation étroite avec celui qui proclame *la diminution de l'énergie libre (von Helmholtz)*. Car lorsqu'un cycle irréversible donne lieu à une augmentation de la somme d'entropie des sources en fonction, cela provient précisément de ce que, pendant le processus producteur de travail, il y a perte d'énergie libre par suite d'une mise à profit incomplète de l'utilisabilité (§ 10).

27. Grâce à la convention stipulée au § 20 nous avons pu ne nous intéresser jusqu'ici qu'aux changements d'entropie survenus dans les sources. Nous avons toutefois annoncé que lorsqu'*une source et un système* concourent à la réalisation d'un processus thermodynamique, ils éprouvent tous les deux des changements corrélatifs. Or, si le processus est producteur de travail *la source* éprouve une variation d'entropie de $-\frac{Q}{T}$ ou de $-\frac{q}{T}$, suivant que la condition de réversibilité se trouve ou non observée. Mais, quelle que soit la modalité du phénomène, *le système* subit un changement d'état bien défini, auquel correspond une variation d'entropie dS , qui par définition vaut $+\frac{Q}{T}$. *Pour l'ensemble de la source et du système* la somme d'entropie garde donc une valeur constante si le processus est réversible, et augmente d'une quantité

$$-\frac{q}{T} + dS$$

dans le cas contraire.

Si la transformation se trouvait accompagnée d'un travail *subi* par le système, les changements d'entropie seraient toujours $+\frac{Q}{T}$ pour la source et $-dS$, égal à $-\frac{Q}{T}$, pour le système : leur somme serait nulle.

Supposons maintenant qu'un système passe d'un état α à un état β par une suite de transformations pendant lesquelles il emprunte ou cède, à des sources de température T_1, T_2, T_3, \dots , des quantités de chaleur Q_1, Q_2, Q_3, \dots ⁽¹⁾.

Les processus accompagnés d'un travail *subi* ne modifient pas la somme d'entropie du système et des sources ; mais ceux qui sont producteurs de travail augmentent cette somme chaque fois que la condition de réversibilité n'est pas observée. Si nous exprimons par $S_\beta - S_\alpha$ la somme des changements d'entropie survenus dans le système, l'effet global (y compris les modifications des sources) trouve pour expression

$$\Sigma \left(-\frac{Q}{T} \right) + (S_\beta - S_\alpha) \geq 0 \quad (2).$$

Cette équation joue un grand rôle dans certains traités de thermodynamique. Elle ne fait que présenter sous une autre forme les théories que nous avons développées aux §§ précédents.

28. La dégradation de l'énergie.

Dans un système soustrait à toute action extérieure la somme d'énergie demeure quantitativement invariable, mais l'énergie libre, transformable en travail mécanique, est constamment en voie de diminution. Car 1° les migrations de l'énergie calorifique par conductivité ou par rayonnement tendent manifestement à égaliser la température de toutes les parties du système ; et 2° les formes cinétiques, potentielles et électriques de l'énergie

(1) Je mets Q pour désigner, suivant les cas, Q ou q .

(2) Voir PELLAT, *Thermodynamique*, page 159.

sont essentiellement instables et montrent une grande propension à se transformer en énergie calorifique, de sorte qu'elles diminuent plus ou moins rapidement et finissent même par disparaître.

Ces formes nobles de l'énergie peuvent, il est vrai, se trouver régénérées par le jeu d'un mécanisme intérieur au système, mais leur rétablissement n'est jamais que temporaire et, ce qui est plus grave, le fonctionnement du mécanisme régénérateur implique l'intervention de sources (intérieures au système) et le passage d'une certaine quantité de chaleur d'une source chaude à une autre plus froide.

De cet ensemble de considérations il résulte que les transformations spontanées d'un système doivent avoir pour résultat final de mettre toute l'énergie présente sous la forme d'énergie calorifique de température égalisée. — Une fois cette extrémité atteinte, aucune machine thermique ne peut plus produire du travail : *l'énergie est sous sa forme la plus dégradée.*

Ces conclusions peuvent être appliquées à l'Univers, pour autant que nous puissions le considérer comme un vaste système sur lequel rien n'agit. Quand toute l'énergie y sera d'espèce calorifique, et que la température sera devenue uniforme, il n'y aura plus ni phénomène chimique, ni phénomène physique, ni manifestation vitale : tout sera mort.

II. — Applications.

A. — Les changements d'état physique.

29. *La vaporisation réversible d'une molécule-gramme d'un liquide* absorbe une quantité de chaleur λ qui correspond à deux effets différents :

1° Au *travail maximum* A qui accompagne le développement du volume gazeux. Ce travail consiste à repousser une

pression de p grammes le long d'un chemin de V centimètres. Il a pour expression pV (ou RT) gramme-centimètres et prend $2T$ petites calories ⁽¹⁾.

2° A l'augmentation U de l'énergie interne de la substance; c'est-à-dire à la véritable *chaleur latente de vaporisation*, abstraction faite de tout travail extérieur.

30. Pour une même substance *la chaleur de vaporisation varie suivant la température*. Nous venons de trouver en effet que

$$\lambda = U + A = U + RT \text{ calories.}$$

En différenciant d'après la température, nous obtenons :

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{dU}{dT} + R. \quad (\text{Équation 1})$$

Or, nous pouvons calculer la valeur de $\frac{dU}{dT}$ par les considérations suivantes. Si nous prenons notre molécule-gramme de substance à l'état liquide et à la température T , et si nous la faisons passer à l'état de vapeur de température $T + dT$, le changement comporte une augmentation nettement définie de l'énergie interne. Cette dernière ne dépend en effet que de l'état d'agrégation de la substance, et de la température. —

Mais nous pouvons procéder de deux manières :

1° Élever de dT degrés la température du liquide, et provoquer la volatilisation à la température $T + dT$. — L'augmentation de l'énergie interne est alors $C_{liq} \cdot dT$, de par

⁽¹⁾ Comme le processus est supposé réversible, la pression p (grammes par cm^2 de surface) est égale à la tension de vapeur de la substance, à la température T . — Le calcul exact du travail fourni demanderait la déduction d'une quantité pV' , V' étant le volume d'une molécule-gramme de substance liquide. Mais, en première approximation, V' est négligeable à côté de V .

le changement de température, et U_{T+dT} de par le changement d'état (1).

2° Vaporiser la substance à T degrés, et élever la température de la vapeur de dT degrés. L'augmentation de l'énergie interne devient alors

$$U_T + C_v dT.$$

De l'égalité des deux augmentations nous déduisons :

$$C_{liq.} dT + U_{T+dT} = U_T + C_v dT$$

et

$$U_{T+dT} - U_T = C_v dT - C_{liq.} dT,$$

ou

$$\frac{dU}{dT} = C_v - C_{liq.}.$$

Tenant compte de la relation

$$C_p - C_v = R$$

nous pouvons écrire

$$\frac{dU}{dT} = (C_p - R) - C_{liq.}.$$

Reprenant maintenant l'équation 1, nous y remplaçons $\frac{dU}{dT}$ par sa valeur, et nous obtenons en fin de compte

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - R - C_{liq.} + R,$$

ou, pour

$$dT = 1 \text{ degré,}$$

$$d\lambda = C_p - C_{liq.}.$$

(1) $C_{liq.}$ = chaleur moléculaire de la substance à l'état liquide.

C_v = chaleur moléculaire de la vapeur, à volume constant.

C_p = " " " " " " à pression constante.

On sait que

$$C_p - C_v = 2 \text{ calories} = R.$$

Remarque. — Généralement $C_{liq.}$ est plus grand que C_p , de sorte que la chaleur moléculaire de vaporisation diminue à mesure que la température s'élève. Et ce résultat n'a rien d'étonnant, attendu qu'à la température critique la chaleur de vaporisation est nulle.

Exemple. — Pour le benzol,

$$C_{liq.} \text{ (entre } 21^{\circ} \text{ et } 71^{\circ} \text{ C.)} = 0,436 \times M.$$

Pour la vapeur de benzol,

$$C_p \text{ (à } 46^{\circ} \text{ C.)} = 0,292 \times M.$$

Par conséquent,

$$d\lambda = - 0,144 \times M \text{ calories,}$$

M étant le poids moléculaire du benzol. Effectivement *Griffiths et Marshall* ont trouvé qu'entre les températures de 20° et 50° la chaleur moléculaire de vaporisation du benzol diminue de $0,158 \times M$ calories par degré.

31. Rapport entre λ et le changement de la tension de vapeur d'après la température.

(Formules de *Clapeyron* et de *Clausius*.)

Nous rencontrons ici une application de l'équation fondamentale des processus isothermiques réversibles. En effet, la chaleur de vaporisation d'une molécule-gramme de substance se laisse exprimer par

$$\lambda = Q = T \frac{dA}{dT}.$$

Or le travail maximum A est égal à $p(V - V')$, si nous désignons par p la tension de vapeur de la substance à la température T, par V le volume moléculaire gazeux (dans les conditions de l'expérience), et par V' le volume moléculaire de la substance liquide (1).

(1) Si la vaporisation se fait sous pression atmosphérique, la température T est le point d'ébullition de la substance étudiée, et le volume V vaut approximativement $\frac{22400 T}{273}$ ou 22400 (1 + αt) centimètres cubes.

Dès lors le quotient différentiel $\frac{dA}{dT}$ prend la forme $(V-V') \frac{dp}{dT}$,
et par conséquent

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - V'), \quad \text{formule de Clapeyron.}$$

Dans bien des cas on peut négliger le volume liquide V' et mettre

$$V = \frac{RT}{p}.$$

L'équation prend alors la forme

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT}{p},$$

d'où l'on tire

$$\lambda = RT^2 \frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dT} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (\text{Clausius}).$$

Exemple. — Pour l'eau, si nous mettons

$$p = 1 \text{ atmosph.} = 1033 \text{ gr.},$$

le point d'ébullition est 373° (température absolue). En outre :

$$V = 18 \text{ fois le volume spécifique de la vapeur à } 100^\circ \text{ C.}$$

$$= 18 \times 1658 = 29844 \text{ centimètres cubes } (^1).$$

$$V' = \text{approximativement } 18 \text{ cc.}$$

Donc

$$V - V' = 29826 \text{ cc.}$$

Pour calculer $\frac{dp}{dT}$ nous connaissons la tension de vapeur de l'eau, qui à $99^\circ,5$ C. est de 746,52 millimètres de mercure, et à $100^\circ,5$ de 773,69 millimètres. Vers la température de

(¹) Moins que la quantité théorique 22400 ($1 + \alpha t$).

100° C. $\frac{dp}{dT}$ vaut donc 27,17 millimètres de mercure, c'est-à-dire par centimètre carré de surface 2,717 centimètres cubes de mercure ou 36,92 grammes (1).

La valeur de λ nous est donc donnée par l'équivalent calorifique de $373 \times 36,92 \times 29826$ gramme-centimètres de travail, soit 9620 calories.

L'expérience calorimétrique dit 9650 calories.

32. La fusion d'un solide.

La chaleur moléculaire de fusion d'une substance varie suivant la température (2). — Si nous désignons par ρ cette chaleur de fusion, par U l'augmentation correspondante de l'énergie interne et par A le travail extérieur maximum, nous aurons

$$\rho = U + A.$$

D'où, par différentiation d'après la température

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}.$$

Comme le travail extérieur est ici très petit, $\frac{dA}{dT}$ peut momentanément être considéré comme négligeable.

Pour trouver la valeur de $\frac{dU}{dT}$, nous procédons comme au § 30. Nous considérons un état initial : le solide à T° , et un état final : la substance fondue prise à $T + dT$ degrés; et nous passons de l'un à l'autre par deux voies différentes :

1° Nous fondons la substance à T° , puis nous la chauffons jusqu'à la température $T + dT$.

(1) Au sujet de l'appréciation exacte de $\frac{dp}{dT}$, voir NERNST et SCHÖNFLIES *Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*, 2^e édition, p. 269.

(2) Le lecteur n'ignore pas que l'on peut faire varier le point de fusion d'une substance en modifiant la pression.

2° Nous chauffons la substance solide de T à $T + dT$ degrés, puis nous opérons la fusion.

Dans les deux cas nous provoquons le même changement de l'énergie interne, de sorte que

$$U_T + C_{liq.} dT = C_{sol.} dT + U_{T+dT}.$$

D'où

$$\frac{dU}{dT} \left(\text{égal à } \frac{d\rho}{dT} \right) = (C_{liq.} - C_{sol.}) dT.$$

Mettant

$$dT = 1 \text{ degré},$$

nous trouvons :

$$d\rho = C_{liq.} - C_{sol.}.$$

Exemple. — La chaleur moléculaire de la *glace* ($C_{sol.}$) vaut 9 cal., celle de l'*eau liquide* ($C_{liq.}$) est de 18 cal. — Donc $d\rho$ vaut 9 calories. La chaleur moléculaire de fusion de la glace augmente de 9 calories par degré de température.

33. Rapport entre ρ et la pression extérieure:

Si nous entendons par V le volume moléculaire d'une substance fondue et par V' le volume moléculaire de la même substance prise à l'état solide, le travail maximum auquel la fusion puisse donner lieu sera

$$A = p (V - V').$$

N. B. — p désigne, en l'occurrence, la pression sous laquelle la fusion s'opère (la pression d'équilibre des deux « *phases* » dont le phénomène implique la coexistence).

Répétant le raisonnement du § 31 nous trouvons :

$$\rho = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} (V - V')$$

et

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{\rho}{T(V - V')}.$$

Si $V - V'$ est positif, c'est-à-dire si la fusion provoque une augmentation de volume (ce qui est généralement le cas), $\frac{dp}{dT}$ est également positif et une augmentation de la pression détermine une élévation du point de fusion. — Si $V - V'$ est négatif, c'est le contraire qui a lieu.

Exemple. — L'eau fond sous pression atmosphérique à 273° ,
et

$$V = 18 \text{ centimètres cubes,}$$

tandis que

$$V' = 19,636 \text{ centimètres cubes.}$$

L'eau se contracte donc en fondant et

$$V - V' = - 1,636 \text{ centimètres cubes.}$$

La chaleur de fusion

$$\rho = 1430 \text{ calories,}$$

et est équivalente à 61061000 gramme-centimètres.

Appliquant l'équation thermodynamique, nous obtenons :

$$\rho = 61061000 = - 273 \frac{dp}{dT} 1,636$$

et

$$\frac{dT}{dp} = - 0,00000731.$$

Lorsque la pression augmente d'une unité (d'un gramme par cm^2 de surface), le point de fusion s'abaisse de $0^{\circ},00000731$: pour une augmentation de pression d'une atmosphère, ou de 1033 grammes, le point de fusion descend de $0^{\circ},0076$. — Et cette prévision théorique a été confirmée par l'expérience. *W. Thomson* a trouvé, en 1851, qu'une augmentation de pression de 16,8 atmosphères abaisse la température de fusion de $0^{\circ},129$, soit de $0^{\circ},0077$ par atmosphère.

34. La tension de vapeur des solides et leur sublimation.

La tension de vapeur des solides est la plupart du temps tellement petite qu'elle se soustrait à toute mesure directe.

On connaît cependant un certain nombre de substances solides qui, en raison de leur volatilité exceptionnelle, se prêtent à la vérification de la formule :

$$\sigma = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} (V - V'),$$

dans laquelle σ représente la chaleur moléculaire de sublimation, V le volume moléculaire à l'état gazeux et V' le volume à l'état solide.

A la température de fusion, la chaleur de sublimation est égale à la somme des chaleurs de fusion et de vaporisation :

$$\sigma = \rho + \lambda.$$

B. — Les phénomènes osmotiques.

(*van 't Hoff, Arrhénius, Nernst.*)

35. La pression osmotique d'une solution et sa tension de vapeur.

La figure ci-jointe nous représente une expérience osmotique dans laquelle une solution S se trouve séparée par une paroi semipermeable d'avec du dissolvant pur D . L'équilibre s'est établi, et la solution est maintenue par pression osmotique à une hauteur h , tandis que tout l'espace, limité par la cloche-couvercle, est saturé de vapeur.

Au niveau h la solution manifeste une tension de vapeur f' , tandis que la vapeur émise par le dissolvant D vient exercer à ce même niveau la pression $f - hd$; f étant la tension de vapeur du dissolvant pur (au

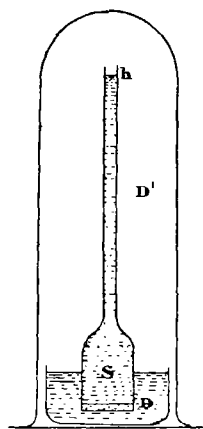


FIG. 65.

niveau D), h la hauteur de la colonne liquide, et d la densité de la vapeur D' dans la cloche ⁽¹⁾.

Nous disons que l'équilibre exige que f' soit égal à $f - hd$.

Car si f' était plus petit, voici ce qui arriverait. De la vapeur émise en D se condenserait en h , et y déposerait du dissolvant qui augmenterait le poids de la colonne osmotique et diluerait la solution. L'équilibre serait donc rompu : une certaine quantité de dissolvant serait exprimée à travers la paroi semi-perméable et irait compenser la perte par évaporation subie en D. Le statu quo se trouvant ainsi rétabli, le même jeu recommencerait indéfiniment. Il se produirait donc un « mouvement perpétuel », ce qui est impossible.

Par un raisonnement analogue on démontrerait que f' ne peut pas être plus grand que $f - hd$. De sorte que l'on a nécessairement :

$$f' = f - hd.$$

Stipulons maintenant, une fois pour toutes, que nous avons affaire à une *solution S très étendue*, renfermant n molécule-grammes de substance dissoute dans g grammes de dissolvant.

Reprenant l'égalité que nous venons de démontrer, nous pouvons y exprimer h et d en fonction de n , g et M (poids moléculaire du dissolvant pris à l'état gazeux).

Calcul de h. — Supposant connue la loi de van 't Hoff, et exprimant par P la *pression osmotique* et par V le volume de la solution, par s le poids spécifique de la solution ainsi que du dissolvant pur ⁽²⁾, nous aurons :

$$PV = RT \times n \quad (3).$$

Et comme d'ailleurs

$$P = h \times s$$

⁽¹⁾ Il s'agit ici de densité absolue, calculée par rapport à l'eau liquide.

⁽²⁾ Assimilation permise pour une solution très diluée.

⁽³⁾ Car il y a n molécule-grammes de substance dissoute.

et

$$V = \frac{g}{s}$$

nous obtenons :

$$PV (= nRT) = hg.$$

D'où nous tirons

$$h = \frac{nRT}{g}.$$

Calcul de d. — Une molécule-gramme de la vapeur D' occuperait un volume que nous désignons par v , et la pression de cette vapeur est intermédiaire entre les deux valeurs très voisines f et f' . D'après l'équation générale de l'état gazeux nous pouvons mettre (par approximation) :

$$fv = RT$$

et

$$v = \frac{RT}{f}.$$

Or

$$d = \frac{M}{v} = M : \frac{RT}{f}.$$

Reprenant maintenant notre équation

$$f' = f - hd,$$

nous la transformons en

$$f' = f - \frac{nRT}{g} \times \frac{Mf}{RT} = f - \frac{nMf}{g},$$

et

$$\frac{f - f'}{f} = M \frac{n}{g}.$$

Remarque. — Cette démonstration a été fournie par *Arrhénius*. On en transforme généralement le résultat en mettant

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{\frac{g}{M}} = \frac{n}{N}.$$

Le deuxième membre exprime alors tout simplement le rapport entre le nombre des molécules dissoutes et celui des molécules dissolvantes. Mais cette transformation présuppose que le dissolvant ait la même grandeur moléculaire à l'état gazeux et à l'état liquide. Or, dans bien des cas, et notamment pour l'eau, cette condition n'est pas remplie.

36. Au courant de la démonstration d'*Arrhénius*, nous avons rencontré les relations

$$P = hs$$

et

$$h = \frac{nRT}{g},$$

d'où

$$P = \frac{nRTs}{g};$$

et ensuite

$$\frac{f - f'}{f} = M \frac{n}{g},$$

d'où

$$\frac{n}{g} = \frac{f - f'}{fM}.$$

De là nous tirons :

$$P = \frac{f - f'}{fM} RTs,$$

et cette formule de la pression osmotique est suffisamment importante pour que nous la démontrions encore d'une autre manière.

La figure nous représente une solution S et du dissolvant D, séparés par un piston muni d'une paroi semipermeable. Par une pression suffisante exercée sur le piston nous pouvons faire sortir de la solution un volume w de dissolvant pur, et le travail à faire de ce chef est Pw , si P exprime la pression osmotique (1).



FIG. 66.

Mais nous pouvons enlever la même quantité de dissolvant, soit x molécule-grammes, par distillation isothermique réversible. A la température T , nous laissons la solution perdre par évaporation x molécule-grammes de dissolvant, ce qui absorbe $x(U + RT)$ calories, et donne de la vapeur d'une tension f' . — Nous comprimons ensuite cette vapeur jusqu'à ce que la tension devienne égale à la tension f du dissolvant pur; ce qui exige de notre part le travail $xRT \ln \frac{f}{f'}$ (2). Enfin nous laissons la vapeur se condenser, ce qui nous rend $x(U + RT)$ calories.

Nous avons ainsi passé par deux voies différentes d'un même état initial à un même état final; et, comme les deux processus sont isothermiques et réversibles, ils doivent avoir demandé la même dépense d'énergie.

Par conséquent

$$Pw = xRT \ln \frac{f}{f'}$$

(1) On voit que la pression osmotique est supposée constante pendant toute la durée du travail. Il faut pour cela que w soit très petit par rapport à V (volume de la solution).

(2) Dans l'expression du travail le rapport des volumes se laisse remplacer par le rapport inverse des pressions :

$$A \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Cela parce que

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{une constante.}$$

Et, comme d'ailleurs

$$w = x \frac{M}{s} \quad (1)$$

il vient :

$$Px \frac{M}{s} = xRT \ln \frac{f}{f'}$$

et

$$P = \frac{RTs}{M} \ln \frac{f}{f'} \quad (\text{Équation a}).$$

Pour une solution très étendue f est peu différent de f' , et

$$\ln \frac{f}{f'} = \frac{f - f'}{f'}$$

Nous pouvons même mettre

$$\ln \frac{f}{f'} = \frac{f - f'}{f}$$

de sorte que nous retrouvons pour P la valeur déjà démontrée d'après *Arrhénius*.

37. La pression osmotique d'une solution et son point d'ébullition.

Occupons-nous toujours de notre solution très diluée, renfermant n molécule-grammes de substance dissoute dans g grammes de dissolvant.

Δ étant la surélévation trouvée pour le point d'ébullition, nous raisonnons de la manière suivante : en divisant par n , nous ramenons la surélévation à ce qu'elle serait pour *une* molécule-gramme de matière dissoute, et en multipliant ensuite par g nous transformons l'effet en ce qu'il serait théoriquement s'il n'y avait qu'*un* gramme de dissolvant.

(1) M est le poids moléculaire et s la densité du dissolvant.

Pour un dissolvant donné $\frac{\Delta g}{n}$ est une constante, qui se rapporte évidemment à une molécule-gramme de substance dissoute et à un gramme de dissolvant.

38. Théorie thermodynamique.

Pour un liquide donné nous connaissons une relation entre la chaleur moléculaire de vaporisation λ et l'accroissement de la tension de vapeur avec la température. D'après la formule de Clausius (§ 31)

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

D'où nous tirons

$$d \ln p = \frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T^2}$$

et, par intégration,

$$\ln p = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Or, si nous déterminons sous pression atmosphérique le point d'ébullition d'une solution et celui du dissolvant pur, nous trouvons les températures $(T + \Delta)$ et T .

A $(T + \Delta)^\circ$ la tension de vapeur du dissolvant pur serait déterminée par l'équation

$$\ln f = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T + \Delta} + \text{const.}$$

A cette même température, la tension de vapeur de la solution n'est égale qu'à la pression barométrique, c'est-à-dire à la tension que le dissolvant pur possède déjà à T° . Cette tension est conforme à l'équation

$$\ln f' = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

$f - f'$ est manifestement la diminution de tension de vapeur provoquée (pour la solution) par la présence de la matière dissoute.

Des deux équations ci-dessus, soustraites l'une de l'autre, nous tirons :

$$\ln f - \ln f' = \ln \frac{f}{f'} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta} \right). \quad (b)$$

Revenant maintenant à l'équation *a* du § 36, et y remplaçant $\ln \frac{f}{f'}$ par la valeur que nous venons de trouver, nous obtenons une nouvelle expression de la *pression osmotique*. Pour la solution, prise à son point d'ébullition,

$$P = \frac{R (T + \Delta) s}{M} \cdot \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta} \right),$$

ou

$$P = s \frac{\lambda}{M} \cdot \frac{\Delta}{T}. \quad (c)$$

Mais, d'après les lois de la pression osmotique, nous avons pour la solution considérée, et à la température $T + \Delta$,

$$PV = nR (T + \Delta),$$

et comme

$$V = \frac{g}{s},$$

il vient

$$P = \frac{nR (T + \Delta) s}{g}. \quad (d)$$

Des équations *c* et *d* nous tirons :

$$s \frac{\lambda}{M} \cdot \frac{\Delta}{T} = \frac{nR (T + \Delta) s}{g}$$

et

$$\Delta \frac{g}{n} = \frac{M}{\lambda} RT (T + \Delta)$$

ou, si l'intervalle Δ est très petit (ce qui est bien le cas pour notre solution diluée)

$$\Delta \frac{g}{n} = \frac{M}{\lambda} RT^2.$$

Or, R vaut 2 calories, et $\frac{\lambda}{M}$ est égal à l , c'est-à-dire à la chaleur de vaporisation d'un gramme du dissolvant. Nous arrivons ainsi à la relation

$$\Delta \frac{g}{n} = E' = \frac{2T^2}{l}. \quad (f)$$

Remarque. — Nous avons fait ressortir que la constante E' se rapporte à une molécule-gramme de substance et à un gramme de dissolvant. Dans la deuxième partie de ce traité (page 132), nous avons fait usage d'une constante E , qui était relative à une molécule-gramme de substance et à cent grammes de dissolvant, et qui était par conséquent cent fois plus petite. Aussi écrivions-nous

$$E = \frac{0,02 T^2}{l}.$$

39. La pression osmotique d'une solution et son point de congélation.

Nous continuons à nous servir de la même solution : n molécule-grammes de substance dissoute dans g grammes de dissolvant. — La température T exprime maintenant le point de congélation du dissolvant, et la température $T - \Delta$ celui de la solution. La constante cryoscopique C' , rapportée à un gramme de dissolvant, vaudra donc

$$C' = \Delta \frac{g}{n}.$$

Nous savons déjà, de par l'étude de la *loi des phases*, qu'à son point de congélation T le dissolvant pur a la même tension

de vapeur à l'état liquide et à l'état solide; et qu'à la température $T - \Delta$ la solution a la même tension de vapeur que la glace qu'elle dépose.

40. Théorie thermodynamique.

De même qu'au § 38 nous partons de la formule de *Clausius*, et nous commençons par appliquer cette formule au dissolvant liquide pris aux températures T et $T - \Delta$. Nous obtenons ainsi:

pour le dissolvant liquide, à T° : tension de vapeur p ,

$$\ln p = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

pour le dissolvant surfondu, à $(T - \Delta)^\circ$: tension de vapeur p' ,

$$\ln p' = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T - \Delta} + \text{const.}$$

D'où nous déduisons, par soustraction,

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right). \quad (g)$$

Considérant ensuite le dissolvant solidifié, aux deux mêmes températures, nous établissons deux formules analogues aux précédentes :

pour le dissolvant solide, à T° : tension de vapeur φ ,

$$\ln \varphi = - \frac{\sigma}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

pour le dissolvant solide, à $(T - \Delta)^\circ$: tension de vapeur φ' ,

$$\ln \varphi' = - \frac{\sigma}{R} \cdot \frac{1}{T - \Delta} + \text{const.}$$

On remarquera que φ et φ' désignent maintenant des tensions de sublimation, que σ est la *chaleur moléculaire de sublimation* du dissolvant employé, et que la *constante* prend une valeur nouvelle.

Par la combinaison des deux dernières formules, nous obtenons

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi'} = \frac{\sigma}{R} \left(\frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right). \quad (h)$$

Si nous soustrayons maintenant l'équation g de l'équation h , nous pouvons écrire :

$$\ln \frac{\varphi p'}{\varphi' p} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \left(\frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right).$$

Mais comme à T^0 la tension de vapeur du dissolvant est la même dans les deux états de condensation, nous voyons que

$$p = \varphi;$$

et comme d'ailleurs

$$\sigma - \lambda = \rho \quad (1),$$

nous trouvons en fin de compte

$$\ln \frac{p'}{\varphi'} = \frac{\rho}{R} \left(\frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right), \quad (i)$$

c'est-à-dire une formule analogue à l'équation b , mais qui renferme la *chaleur de fusion* du dissolvant considéré (*Guldberg*).

41. Nous revenons maintenant à l'expression de la *pression osmotique* P en fonction des tensions de vapeur. D'après l'équation a du § 36, nous avons pour notre solution prise à son point de congélation :

$$P = \frac{R(T - \Delta)s}{M} \ln \frac{f}{f'}.$$

(1) $\rho + \lambda = \sigma,$

c'est-à-dire que : chaleur de fusion du solide + chaleur de vaporisation du liquide = chaleur de sublimation du solide.

Or f est manifestement le p' de la formule de *Guldberg* (équation i) : la tension de vapeur du dissolvant pur surfondu à la température $T - \Delta$. Quant à f' , c'est notre φ' de tout à l'heure : la tension de vapeur de la solution à son point de congélation $T - \Delta$ (cette tension est, en effet, égale à celle du dissolvant congelé de même température). — Par conséquent $\ln \frac{f}{f'}$ est la même chose que $\ln \frac{p'}{\varphi'}$, et nous pouvons écrire :

$$P = \frac{R (T - \Delta) s}{M} \ln \frac{p'}{\varphi'}$$

$$P = \frac{R (T - \Delta) s}{M} \cdot \frac{\rho}{R} \left(\frac{1}{T - \Delta} - \frac{1}{T} \right).$$

D'où nous déduisons :

$$P = s \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\Delta}{T}. \quad (k)$$

Mais d'après la loi de *van 't Hoff* sur la pression osmotique,

$$PV = nR (T - \Delta),$$

et, comme

$$V = \frac{g}{s},$$

$$P = \frac{n}{g} R (T - \Delta) s. \quad (l)$$

Du rapprochement de (k) et de (l) il résulte :

$$s \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\Delta}{T} = \frac{n}{g} R (T - \Delta) s$$

et, comme pour notre solution étendue Δ est très petit,

$$\Delta \frac{g}{n} = \frac{M}{\rho} RT^2.$$

Remplaçant $\frac{\rho}{M}$ par r (chaleur de fusion d'un gramme de dissolvant), nous obtenons enfin :

$$\Delta \frac{g}{n} = \frac{RT^2}{r}, \quad (m)$$

$$C' = \frac{2T^2}{r}.$$

Remarques :

1° Dans la deuxième partie de cet ouvrage (page 136) nous avons employé une constante

$$C = \frac{0,02 T^2}{r}.$$

Celle-ci se rapportait à une molécule de substance dans cent grammes de dissolvant, et était par conséquent cent fois plus petite que C' (1).

2° En combinant les rapports trouvés aux §§ 35-41 on peut établir entre les différentes fonctions, qui s'y trouvent signalées, une série de relations très intéressantes. Mais il faut bien se dire que les déductions ne sont exactes que pour une solution très étendue, dont la densité puisse être égalée sans trop d'erreur à celle du dissolvant pur, et pour laquelle Δ soit très petit. Pour les cas observables on doit donc prévoir des écarts plus ou moins grands entre la théorie et la réalité.

(1) Dans la formule de la page 136 la lettre λ serait avantageusement remplacée par r .

C.— Les coefficients d'affinité en thermodynamique.

(Théorie de *Guldberg* et *Waage*. — Équation de *van 't Hoff*.)

42. La vaporisation d'une substance.

Considérons un système en équilibre, constitué par un liquide et sa vapeur saturée ; et supposons que, vu les conditions de température et de pression, *la vapeur soit suffisamment diluée pour que nous puissions lui appliquer l'équation générale de l'état gazeux.*

Pour une molécule-gramme de substance vaporisée, nous aurons

$$pv = RT \quad \text{et} \quad v = \frac{RT}{p} \text{ centimètres cubes.}$$

Au sens de la *théorie de Guldberg et Waage* nous mettons

$$V = \frac{RT}{1000 p} \text{ litres,}$$

et désignons la « concentration » de la vapeur par

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{RT}.$$

D'après cette même théorie l'équilibre de vaporisation se trouve réglé par l'équation

$$k\pi = k'c$$

ou

$$K = c \quad (\text{voir page 282}).$$

Donc

$$K = \frac{1000 p}{RT}$$

et

$$p = KT \times \text{une constante } (1).$$

(1) Remarquons que R a une valeur invariable, tandis que K n'est une constante que pour une température déterminée.

La relation que nous venons de trouver nous permet d’introduire K dans l’expression thermodynamique de la chaleur de vaporisation. Nous savons, en effet, que

$$\lambda = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} v = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Remplaçant p par sa valeur en fonction de K , nous trouvons

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln (KT \cdot \text{const.})}{dT} \quad (1).$$

Par une série de transformations très simples il vient :

$$\begin{aligned} \lambda &= RT^2 \frac{d (\ln K + \ln T + \ln \text{const.})}{dT} \\ &= RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT} + \frac{d \ln T}{dT} \right) \\ &= RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT} + \frac{1}{T} \right) \\ &= RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + RT. \end{aligned}$$

Or, nous savons que

$$\lambda = U + A = U + RT.$$

Donc :

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

Poursuivant la transformation de cette dernière formule, nous obtenons :

$$d \ln K = \frac{U}{R} \frac{dT}{T^2}$$

(1) Dans cette équation différentielle dT représente un *petit* intervalle de température.

et, par intégration,

$$\ln K = - \frac{U}{RT} + \text{const.}$$

Pour éliminer la constante nous considérons les valeurs de K à deux températures différentes T_2 et T_1 . Celles-ci ne doivent pas être extrêmement voisines, mais leur écart ne peut cependant pas être tellement considérable qu'il détermine une variabilité notable de U . Nous obtenons ainsi

$$\left. \begin{aligned} \ln K_2 &= - \frac{U}{RT_2} + \text{const.} \\ \ln K_1 &= - \frac{U}{RT_1} + \text{const.} \end{aligned} \right\} \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Équation de *van 't Hoff*.

Si nous mettons maintenant

$$K = c = \frac{p}{T} \times \text{const.}$$

il vient, par une transformation très simple :

$$\ln \frac{p_2 T_1}{T_2 p_1} = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

d'où l'on peut tirer la valeur de U , si on connaît des valeurs corrélatives T_1 et p_1 , T_2 et p_2 ⁽¹⁾.

43. Application. — La dernière formule se prête fort bien au contrôle expérimental. Pour l'eau, par exemple, nous pouvons nous servir des chiffres de *Regnault* :

$$\begin{aligned} \text{pour } T_2 &= 284^{\circ},54, & p_2 &= \left\{ \begin{array}{l} 10,02 \text{ millimètres de mercure} \\ \text{ou } 13,62 \text{ grammes par cm}^2 \text{ de surface.} \end{array} \right. \\ \text{pour } T_1 &= 273^{\circ} & p_1 &= \left\{ \begin{array}{l} 4,54 \text{ millimètres de mercure} \\ \text{ou } 6,17 \text{ grammes par cm}^2 \text{ de surface.} \end{array} \right. \end{aligned}$$

(1) Comme le résultat est à exprimer en calories, on doit mettre $R = 2$.

D'où l'on tire

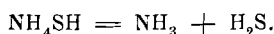
$$U = 10070 \text{ calories.}$$

Ajoutant 558 calories pour la valeur de $R \frac{T_1 + T_2}{2}$ (c'est-à-dire pour le travail extérieur), on trouve

$$\lambda = U + A = 10628 \text{ calories (absorbées).}$$

D'après *Berthelot*, l'expérience calorimétrique (vers 5°) annonce 10850 calories. La concordance des résultats est certes suffisante.

44. Remarque. — Les formules que nous venons de démontrer subissent de légères modifications lorsqu'il s'agit d'une substance qui se décompose en se volatilissant. Pour traiter un exemple nous adresserons au *sulphydrate d'ammonium*, dont la vapeur est totalement dédoublée d'après l'équation chimique



Appliquant à cette vapeur l'équation générale de l'état gazeux, nous trouvons (pour une molécule-gramme de NH_4SH) :

$$pv = 2 RT \quad \text{et} \quad v = \frac{2 RT}{p} \text{ centim. cubes} \quad \left(v = \frac{2 RT}{1000 p} \text{ litres} \right).$$

Au point de vue de la théorie de *Guldberg et Waage*, la concentration de l'ammoniaque, aussi bien que de l'hydrogène sulfuré, est

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{2 RT},$$

et l'équation d'équilibre (voir page 280) est

$$k\pi = k'c^2$$

ou

$$K = c^2.$$

D'où

$$\sqrt{K} = c = \frac{1000 p}{2 RT} = \frac{p}{T} \times \text{une constante,}$$

et

$$p = T \sqrt{K} \times \text{une constante.}$$

Quant à la formule de *Clausius*, elle est à modifier de cette manière :

$$Q = T \frac{dA}{dT} = T \frac{dp}{dT} v = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{2 RT}{p} = 2 RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Remplaçant p par sa valeur en fonction de K , et opérant du reste comme au § 42, nous trouvons :

$$\begin{aligned} Q &= 2 RT^2 \frac{d \ln (T \sqrt{K} \times \text{const.})}{dT} \\ &= 2 RT^2 \frac{d (\ln T + \ln \sqrt{K} + \ln \text{const.})}{dT} \\ &= 2 RT^2 \left(\frac{d \ln T}{dT} + \frac{d \ln \sqrt{K}}{dT} \right) \\ &= 2 RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln \sqrt{K}}{dT} \right) \\ &= 2 RT + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \end{aligned}$$

Et comme

$$Q = A + U = 2 RT + U,$$

nous obtenons, comme précédemment,

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

De là nous déduisons, comme au § 42,

$$\ln K = -\frac{U}{RT} + \text{const.}$$

et

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Équation de van 't Hoff.}$$

Si dans cette équation nous mettons

$$K = c^2$$

il vient :

$$\ln c_2^2 - \ln c_1^2 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Et comme

$$c = \frac{p}{T} \times \text{const.},$$

$$\ln \frac{p_2 T_1}{T_2 p_1} = \frac{U}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Vérification. — Pour le sulphydrate d'ammonium on a trouvé les tensions de vapeur suivantes :

$$T_2 = 298^{\circ},1, \quad p_2 = \begin{cases} 501 \text{ mm. de mercure,} \\ \text{ou } 681 \text{ gr. par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases}$$

$$T_1 = 282^{\circ},5, \quad p_1 = \begin{cases} 175 \text{ mm. de mercure,} \\ \text{ou } 238 \text{ gr. par cm}^2 \text{ de surface.} \end{cases}$$

D'après l'équation ci-dessus

$$U = 21540 \text{ calories.}$$

Si nous ajoutons

$$2RT = 1160 \text{ calories,}$$

comme étant la valeur du travail extérieur, la chaleur molaire de sublimation du sulfhydrate devient

$$Q = 21540 + 1160 = 22700 \text{ calories (absorbées).}$$

La détermination calorimétrique a décelé une absorption de 22800 calories.

45. La dissolution d'une substance solide.

Lors de la vaporisation d'une substance la température T détermine le degré de *volatilité*, d'où résultent pour la vapeur saturée une pression p et une concentration c .

Lors de la dissolution d'une substance, la température T détermine le degré de *solubilité*, d'où résultent pour la solution saturée une pression osmotique p et une concentration c .

Les deux phénomènes sont très semblables l'un à l'autre : le corps à dissoudre joue le rôle de la substance à vaporiser, le milieu dissolvant se substitue à l'espace libre et la pression osmotique remplace la tension de vapeur. Pourvu donc qu'il s'agisse de substances non dissociables et de *solutions étendues* (obéissant suffisamment aux lois de la pression osmotique), nous pourrons calculer les chaleurs de dissolution d'après la même formule que les chaleurs de vaporisation.

De même qu'au § 42 nous rencontrons les relations :

$$pv = RT \quad \text{et} \quad v = \frac{RT}{p} \text{ centim. cubes} \quad \left(V = \frac{RT}{1000 p} \text{ litres} \right);$$

mais p désigne maintenant la pression osmotique et v le volume de la solution.

Au point de vue de la loi de *Guldberg* et *Waage*,

$$c = \frac{1}{V} = \frac{1000 p}{RT}$$

et

$$K = c \quad (\text{voir page 282}).$$

Par conséquent

$$p = KT \times \text{une constante.}$$

La suite de la démonstration devient identique à celle du § 42, de sorte que nous obtenons en fin de compte :

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

et comme

$$K = c,$$

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

La transformation ne doit pas être poussée plus loin, parce que nous connaissons c_2 et c_1 de par le tableau de solubilité de la substance étudiée.

Exemple. — *L'acide succinique* est peu dissocié à la dilution de 1 molécule dans 3 ou 4 litres d'eau. Or, d'après *Bourgoïn*, la solubilité de cet acide varie de la manière suivante :

$$T_2 = 281^{\circ},5, \quad c_2 = 1 \text{ molécule-gramme en } 2,796 \text{ litres} = \frac{1}{2,796}.$$

$$T_1 = 273^{\circ}, \quad c_1 = 1 \text{ molécule-gramme en } 4,097 \text{ litres} = \frac{1}{4,097}.$$

D'où l'on déduit

$$U = 6905 \text{ calories.}$$

Comme la dissolution n'est pas accompagnée d'un travail extérieur, le résultat du calcul doit nous indiquer directement l'effet thermique trouvé au calorimètre. Et, comme U désigne une augmentation de l'énergie interne du système, c'est-à-dire une absorption de chaleur, la donnée thermochimique doit être affectée du signe $-$. Effectivement *Thomsen* a trouvé que la chaleur de dissolution de l'acide succinique est de -6680 calories.

46. Remarque. — Si la substance dissoute se trouve à l'état de dissociation électrolytique totale, nous pouvons appliquer *mutatis mutandis* la théorie développée au § 44.

Le chlorure d'argent, par exemple, est très peu soluble dans l'eau. La solution saturée de ce sel est donc tellement étendue que la dissociation doit y être complète. Comme le nombre des ions est de deux, le cas est absolument analogue à celui du sulfhydrate d'ammonium, et

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

La solubilité du sel en question a pu être déduite de la conductivité électrique de ses solutions (*Kohlrausch*), et la concentration de la substance dissoute a pour expression

$$c_t = c_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2] \quad (1).$$

A 18° la concentration est :

$$c_{18} = 1,05 \times 10^{-5}.$$

Pour $t = 28^\circ \text{C}$. nous aurons :

$$c_{28} = 1,658 \times 10^{-5}.$$

De ces deux données :

$$\begin{aligned} T_2 &= 301^\circ, & c_2 &= 0,00001658 \\ T_1 &= 291^\circ, & c_1 &= 0,00001050 \end{aligned}$$

nous tirons

$$U = 16000 \text{ calories.}$$

Or, l'expérience calorimétrique annonce un effet thermique négatif de 15800 cal. (2).

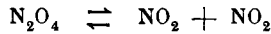
(1) KOHLRAUSCH et ROSE, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1893.

(2) Lorsqu'on mêle une solution d'un sel d'argent et une solution d'un chlorure alcalin, la précipitation de AgCl donne lieu à un dégagement de 15800 calories (*Thomsen*). Cet effet correspond à la chaleur de précipitation du chlorure d'argent, car, si tout restait dissous, on n'observerait (en vertu de la loi de thermoneutralité) aucun effet thermique. Or on a évidemment : chaleur de dissolution = — chaleur de précipitation.

47. Les §§ précédents suffisent à démontrer que, pour la déduction de l'équation de van 't Hoff, il est nécessaire que l'on sache évaluer le travail maximum du processus étudié, mais que, pour le calcul de U, il n'est besoin que de connaître la valeur de K à deux températures différentes.

Pour mieux faire saisir la portée de la théorie je citerai encore un exemple, relatif à la dissociation du peroxyde d'azote.

A une température T, et sous une pression p, la réaction réversible



aboutit à un équilibre stationnaire, qui maintient en présence

$$(1 - x), \quad x \quad \text{et} \quad x \text{ mol.-gr.}$$

agissant aux concentrations

$$\gamma \quad c \quad \text{et} \quad c.$$

Comme le nombre des particules gazeuses s'est accru, de par la dissociation, dans la proportion de 1 à (1 + x), le volume global est passé de $\frac{RT}{p}$ à $\frac{RT(1+x)}{p}$ centimètres cubes; et les concentrations (au litre) ont pour valeur :

$$\gamma = \frac{1 - x}{V} = \frac{(1 - x) \cdot 1000 p}{(1 + x) RT}$$

$$c = \frac{x}{V} = \frac{x \cdot 1000 p}{(1 + x) RT} \quad (1).$$

(1) p étant la pression totale du mélange dissocié, les pressions partielles sont :

$$\left. \begin{array}{l} \text{pour } \text{N}_2\text{O}_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad p' = p \frac{1 - x}{1 + x} \\ \text{pour chaque moitié du gaz } \text{NO}_2 \quad . \quad p'' = p \frac{x}{1 + x} \end{array} \right\} p = p' + 2p''.$$

L'équation d'équilibre prend donc la forme :

$$K = \frac{c^2}{\gamma} = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{x^2 \cdot 1000 p}{(1-x^2) RT}$$

Il s'agit maintenant d'opérer, à la température T , le dédoublement total d'une molécule-gramme de gaz N_2O_4 , et d'évaluer le travail maximum correspondant. A cet effet nous imaginons le dispositif que voici.

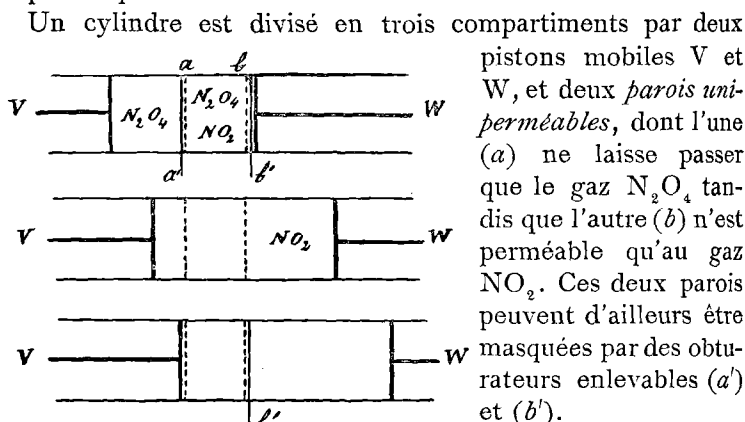


Fig. 67.

pistons mobiles V et W , et deux parois uniperméables, dont l'une (a) ne laisse passer que le gaz N_2O_4 tandis que l'autre (b) n'est perméable qu'au gaz NO_2 . Ces deux parois peuvent d'ailleurs être masquées par des obturateurs enlevables (a') et (b').

Initialement les obturateurs sont en place; et le compartiment moyen renferme un mélange de molécules N_2O_4 et NO_2 , exerçant des pressions partielles p' et p'' conformément à l'équation d'équilibre $K = \frac{c^2}{\gamma}$. — Le compartiment de gauche renferme une molécule-gramme de gaz N_2O_4 pur, en état métastable à la température T et sous la pression p ⁽¹⁾.

(1) Normalement ce gaz devrait être en partie dissocié. Mais nous admettons qu'en l'absence de toute trace de NO_2 la dissociation ne doit pas se produire inévitablement. — On connaît des analogies qui justifient notre hypothèse, notamment la persistance de l'état liquide à des températures qui semblent incompatibles avec l'équilibre (sous une faible couche d'huile l'eau peut rester liquide à des températures bien supérieures à $100^\circ C.$).

Voici maintenant la suite des opérations :

1° Je profite de la mobilité du piston V pour laisser le peroxyde pur se dilater réversiblement de sa pression primitive p à la pression p' ou, ce qui est la même chose, de sa concentration primitive C à la concentration γ . Le travail fait par le gaz est

$$RT \ln \frac{p}{p'} \quad \text{ou} \quad RT \ln \frac{C}{\gamma}.$$

2° Le gaz N_2O_4 étant dès lors à la même pression de part et d'autre de la paroi (a), je retire les obturateurs, et je déplace lentement le piston V de manière à faire passer un petit excédent de molécules N_2O_4 dans le mélange dissocié du compartiment moyen. Cet excédent, immédiatement dissocié lui-même, augmente très légèrement la pression du mélange, de sorte que, si le piston W n'offre qu'une résistance égale à p'' , des molécules NO_2 traversent la paroi qui leur est perméable, et vont se rassembler dans le compartiment de droite. Par une prolongation suffisante de ce mode opératoire, je puis déplacer totalement la molécule-gramme de gaz N_2O_4 et obtenir, dans le compartiment de droite, deux molécule-grammes de gaz NO_2 , pur et en état de métastabilité. Tout cela sans que l'équilibre du mélange intermédiaire ait jamais éprouvé de modification sensible.

Le travail, fait par le système pendant cette partie des opérations, est $-RT$, pour le déplacement du gaz N_2O_4 , et $+2RT$ pour le développement du gaz NO_2 .

3° Ce dernier gaz est maintenant à la même pression de part et d'autre de la paroi (b). Pour terminer, je remets en place l'obturateur (b'), et comprime le gaz NO_2 de sa pression actuelle p'' à la pression p (ou, ce qui est la même chose, de la concentration c à la concentration C). Le travail subi par le système est $2RT \ln \frac{p}{p''}$ ou $2RT \ln \frac{C}{c}$.

J'ai donc opéré la dissociation totale d'une molécule-gramme du gaz N_2O_4 , le produit initial et le produit final étant

tous les deux à la température T et sous la pression p . — Et la somme des travaux obtenus est

$$\begin{aligned} A &= RT \ln \frac{C}{\gamma} + RT - 2RT \ln \frac{C}{c} \\ &= RT + RT \ln \frac{c^2}{\gamma C} = RT + RT \ln \frac{K}{C}. \end{aligned}$$

Dès lors, pour arriver à calculer la chaleur absorbée Q , nous procédons de la manière suivante :

$$\frac{dA}{dT} = R + R \left[\ln \frac{K}{C} + T \frac{d \ln \frac{K}{C}}{dT} \right]$$

et, comme la concentration C peut être considérée comme constante, du moins pour un petit intervalle dT ,

$$\frac{dA}{dT} = R + R \ln \frac{K}{C} + RT \frac{d \ln K}{dT}.$$

D'où nous déduisons :

$$T \frac{dA}{dT} = \left[RT + RT \ln \frac{K}{C} \right] + RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

Et comme

$$T \frac{dA}{dT} = Q = U + A = U + \left[RT + RT \ln \frac{K}{C} \right],$$

il vient

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

Pour ce processus complexe nous retrouvons donc l'équation déjà démontrée aux §§ 42 et 44. — Par des transformations, qu'il serait inutile de répéter, elle nous donne

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

et, si nous exprimons K par sa valeur en fonction de x ,

$$\ln \frac{x_2^2 p_2}{(1 - x_2^2) T_2} \frac{(1 - x_1^2) T_1}{x_1^2 p_1} = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Vérification. — Nous calculons x de par la densité de vapeur du mélange dissocié (données de *Deville* et *Troost*).

	<i>Densité effective.</i>	<i>Densité théorique.</i> (pour N_2O_4 pur)
$T_2 = 273 + 70$	$\delta_2 = 1,92$	$\Delta = 3,187$
$T_1 = 273 + 26,7$	$\delta_1 = 2,65$	

Comme pour la dissociation binaire

$$x = \frac{\Delta}{\delta} - 1,$$

nous trouvons :

$$\begin{array}{ll} x_2 = 0,660 & \text{et} \quad x_2^2 = 0,4356 \\ x_1 = 0,203 & \text{et} \quad x_1^2 = 0,0412 \end{array}$$

Appliquant maintenant l'équation finale, simplifiée par l'élimination des pressions p_1 et p_2 (toutes deux égales à 1 atmosphère), nous obtenons :

$$U = 13100 \text{ calories.}$$

Ce résultat se rapporte à la température moyenne ($273^\circ + 48^\circ$), et indique une absorption de chaleur, c'est-à-dire un effet thermique négatif. Il est suffisamment d'accord avec les recherches de *Berthelot* et *Ogier* (1).

Dans les grands traités de chimie on trouve pour la vapeur du perchlorure de phosphore, de l'iode, de l'acide acétique, etc., des indications de densité qui permettent des calculs analogues à celui que nous venons de développer à titre d'exemple.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 37, 435.

48. Pour la solution aqueuse d'un électrolyte binaire nous avons (de même qu'au § 47) :

$$K = \frac{c^2}{\gamma} = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

de sorte que l'équation de *van 't Hoff* prend la forme

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{x_2^2 (1-x_1) V_1}{(1-x_2) V_2 x_1^2} = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

V_1 et V_2 sont ici les volumes de la solution aux températures T_1 et T_2 ; et si les températures ne sont pas trop distantes on peut mettre

$$V_1 = V_2.$$

Quant aux degrés de dissociation x_1 et x_2 , ils se laissent reconnaître par des prises de conductivité électrique aux températures T_2 et T_1 , et par l'application de la formule

$$x = \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

De cette manière *Arrhénius* a trouvé que (vers la température de 21°) la dissociation d'une molécule-gramme d'acide acétique doit absorber 28 calories, tandis que la dissociation de l'acide fluorhydrique dégage 3200 calories. — Nous voyons par là que l'effet thermique de la dissociation électrolytique peut être de signe différent, fait que nous avons déjà eu l'occasion de signaler antérieurement.

D. — Le principe du moindre dérangement et la loi thermochimique du travail maximum.

49. Nous avons déjà dit que *la loi du travail maximum* (de *Berthelot*) n'est pas d'accord avec tous les faits observés et se trouve notamment infirmée par le mode endothermique de toutes les réactions chimiquement réversibles. Aussi n'est-elle point généralement admise. *W. Ostwald* va même jusqu'à dire qu'elle constitue un retour aux théories rudimentaires de *Bergmann*, et *W. Nernst* la regarde comme un « enfant de malheur » qui ne doit pas être adopté par la chimie moderne.

Quant à moi, je trouve que les attaques ont dépassé le but, et suis bien plutôt d'accord avec *Nernst* lorsqu'il dit : « qu'une » loi naturelle peut être mise en péril par certaines exceptions » et n'en renfermer pas moins un noyau de vérité, qui ne » demande qu'à être débarrassé de son enveloppe... »

50. Le principe du moindre dérangement.

(Théorème de *Le Chatelier*, généralisation de l'ancien théorème de *Maupertuis*.)

Supposons que nous disposions d'un système capable de subir une transformation chimiquement et thermodynamiquement réversible. Prenons-le à une température T , et supposons que l'équilibre stationnaire soit réalisé. Nous pouvons nous demander quelle sera la réaction provoquée si nous dérangeons l'équilibre par une légère modification de la température.

La réponse à cette question nous est fournie par l'équation

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}.$$

En effet, si nous élevons la température (si dT est positif) $d \ln K$ et U doivent être de même signe : la réaction doit alors progresser ($d \ln K$ positif) si elle est endothermique (U positif) et rétrograder ($d \ln K$ négatif) si elle est exothermique (U négatif) ; dans les deux alternatives il y a absorption de chaleur. Si, au contraire, nous abaissons la température (dT négatif), $d \ln K$ et U doivent être de signe contraire, et par conséquent la réaction doit progresser ($d \ln K$ positif) si elle est exothermique (U négatif), et rétrograder ($d \ln K$ négatif) si elle est endothermique (U positif) : dans les deux cas il y a dégagement de chaleur ⁽¹⁾. Nous trouvons donc d'une manière générale que l'effet thermique de la réaction provoquée tend à atténuer le dérangement provocateur.

La démonstration ne vaut que pour autant qu'il s'agisse d'un système dilué, tombant sous l'application de l'équation de van 't Hoff. Remarquons toutefois, que les « systèmes condensés », formés de corps solides ou liquides, sont bien souvent caractérisés par une température dite de transition : telle le point de fusion, auquel peuvent coexister la modification solide et la modification liquide d'une même substance ; telles encore les températures qui marquent le passage d'un état allotropique à un autre, d'un système salin à un autre, et ainsi de suite. Or, on démontre théoriquement, et on observe en pratique, que si l'on part d'un « système condensé » pris à son point de transition, tout changement de température provoque une transformation ⁽²⁾ qui obéit parfaitement à la loi du moindre dérangement. Ayons, par exemple, une substance mi-solide mi-fondue, prise à son point de

$$(1) \quad K = \frac{k}{k'}$$

et par conséquent $d \ln K$ positif implique un progrès de la réaction. U est l'augmentation de l'énergie interne, et par conséquent U positif implique une absorption de chaleur, U négatif un dégagement.

⁽²⁾ Transformation thermodynamiquement irréversible : voir PELLAT, *Thermodynamique*, pp. 184 et suivantes.

fusion. Suivant que nous échauffons légèrement le mélange ou le refroidissons, la fusion progresse ou rétrograde, avec absorption ou dégagement de chaleur latente, et, dans les deux cas, la transformation qui fait suite au dérangement est de nature à ramener le système à son état d'équilibre.

Nous nous intéressons ici spécialement aux suites d'un changement de température. Mais la théorie se confirme encore lorsqu'il s'agit d'une perturbation due à des actions mécaniques, notamment à un changement de la pression extérieure. Supposons, par exemple, que nous ayons un mélange d'eau et de glace, en équilibre à une température T et sous une pression p . Si nous augmentons la pression, tout en maintenant la température constante, la glace fond en se contractant : la matière se soustrait, pour ainsi dire, à la compression qui la gêne.

Il semble donc que l'on puisse dire, d'une manière générale, que *lorsque l'équilibre d'un système se trouve dérangé par une influence extérieure, l'établissement d'un équilibre nouveau s'accompagne d'effets qui réagissent contre la cause perturbatrice et tendent à atténuer le dérangement.*

51. La loi thermochimique du travail maximum.

Au point de vue thermochimique, nous pouvons mettre le *théorème de Le Chatelier* sous la forme d'une proposition réciproque : lorsqu'un système tend à se modifier avec absorption de chaleur, il y a lieu de croire qu'il se trouve porté à une température supérieure à celle qui lui permettrait de se maintenir sans altération ; s'il tend, au contraire, à se transformer exothermiquement, il est à une température inférieure à celle de l'équilibre. En d'autres termes, *les réactions endothermiques caractérisent les systèmes qui se trouvent en quelque sorte surchauffés, tandis que les exothermiques sont le propre des systèmes que je me permettrai d'appeler surfroidis.*

Pour passer à l'application de ce théorème, rappelons-nous

la classification des réactions en chimiquement *réversibles* et *irréversibles* (1).

Les premières se font tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, et par conséquent dans des systèmes que nous connaissons tantôt à l'état surchauffé et tantôt à l'état surfroidi. Si nous prenons, par exemple, une solution aqueuse renfermant un équivalent-gramme de soude, un d'acide nitrique et un d'acide sulfurique, et si nous la portons à une température légèrement supérieure ou inférieure à celle de l'équilibre initial, elle deviendra le siège d'une transformation endothermique dans le premier cas, exothermique dans le second. Et, dans le même ordre d'idées, si nous mêlons des solutions étendues de nitrate de sodium et d'acide sulfurique, nous observons un dégagement de chaleur, preuve que le système initial, résultat immédiat du mélange, était au-dessous de sa température d'équilibre ; tandis que si nous réunissons des solutions de sulfate de soude et d'acide nitrique, nous provoquons une absorption de chaleur, preuve que le produit immédiat de l'opération constituait un système surchauffé. — Les phénomènes de dissociation, et en général toutes les transformations chimiques réversibles, se prêtent à des considérations semblables.

Quant aux réactions *irréversibles*, elles se font toujours exothermiquement et par conséquent dans des systèmes que nous ne connaissons qu'à l'état surfroidi, ou qui du moins sont tels à la température à laquelle se rapportent presque toutes les données thermochimiques (18° C.). Ces réactions l'emportent de loin par le nombre et l'importance, et comprennent notamment des combinaisons directes entre corps élémentaires, des phénomènes d'oxydation, de réduction, de substitution,

(1) Au fond, toutes les réactions sont à considérer comme réversibles ; mais pour beaucoup d'entre elles, les conditions de réversibilité ne se laissent pas réaliser, soit parce que la température requise serait vraiment très élevée, soit parce que les substances mises en action se décomposeraient bien avant que cette température ne soit atteinte.

presque tous les doubles échanges accompagnés de la précipitation d'une matière insoluble, etc., etc.

La loi thermochimique du travail maximum, telle que nous l'avons énoncée à la page 197, est donc parfaitement d'accord avec la grande majorité des faits observés, mais se trouve en contradiction manifeste avec le mode endothermique de toutes les réactions réversibles. Elle rencontre par là des exceptions vraiment nombreuses et d'autant plus graves que, loin d'être purement accidentelles, elles étaient à prévoir de par un ensemble théorique parfaitement agencé. Il faut conclure de là qu'elle n'a pas la valeur d'un principe et doit être plutôt considérée comme une règle assez générale, subordonnée aux théories de l'équilibre et du moindre dérangement. Comme toute loi naturelle, elle ne s'applique qu'à une certaine classe de phénomènes, et pour être irréprochable elle devrait être corrigée de la manière suivante : *donnent lieu à un dégagement de chaleur toutes les transformations chimiques qui se produisent spontanément dans des systèmes pris au-dessous de leur température d'équilibre* (1). Telle est peut-être la formule épurée déjà prévue par *Nernst*. Tel est dans tous les cas l'énoncé restrictif qui nous permet de conserver *la loi de Berthelot* et de ne pas renoncer aux indications souvent très utiles qu'elle peut nous fournir au cours de nos recherches.

52. La genèse des systèmes surfroidis.

La raison d'être de la prépondérance marquée des réactions exothermiques se laisse déduire de considérations dont les unes concernent des faits très anciens, tandis que les autres se rapportent à des phénomènes que nous voyons encore actuellement se passer sous nos yeux.

(1) Bien souvent des systèmes chimiques se trouvent tellement à l'état surfroidi, qu'ils en sont devenus quasi inertes et qu'il faut les réchauffer plus ou moins pour qu'une réaction, d'ailleurs exothermique, puisse se produire. Dans ce cas, l'intervention d'une énergie étrangère ne doit pas être considérée comme impliquant la non-spontanéité de la réaction.

a) S'il faut en croire l'hypothèse cosmogonique de *Laplace*, les transformations, par lesquelles notre planète a passé de l'état de nébulosité quasi homogène à son état actuel, ont été provoquées par un refroidissement progressif. Elles ont donc été de nature à s'opposer au refroidissement, c'est-à-dire exothermiques.

Je ferai cependant remarquer que l'exothermicité des transformations n'a pas dû être constamment aussi grande que possible. Car, grâce à la différenciation et à la séparation des matériaux, grâce surtout à la formation d'un noyau condensé, recouvert d'une écorce solide, les substances les plus aptes à réagir exothermiquement n'ont pas toujours eu l'occasion de se rencontrer ; de sorte que les lois régulatrices de l'équilibre n'ont pas trouvé à s'appliquer au système terrestre pris dans son ensemble, mais bien plutôt à des systèmes restreints et régionaux, déterminés par le hasard des formations géogéniques⁽¹⁾.

Il résulte de là que la terre a dû passer par une série d'équilibres imparfaits. Prise dans son ensemble, elle a toujours constitué, et constitue encore, un système surfroidi renfermant une surabondance de matériaux prêts à réagir exothermiquement.

La preuve en est que nous connaissons des substances, d'origine purement minérale, qui sont capables de réagir exothermiquement avec les gaz atmosphériques. Le soufre, les sulfures, les arséniures et beaucoup de métaux natifs appartiennent à cette catégorie. Et les exemples seraient sans doute plus frappants encore, si nous pouvions disposer des matériaux qui forment le noyau central du globe. On sait, en effet, que ce noyau, relativement très dense, renferme probablement des masses métalliques (plus ou moins carburées?) qui se sont trouvées condensées et soustraites à l'action de l'atmosphère bien avant que la température ne fût devenue favorable à leur oxydation⁽²⁾.

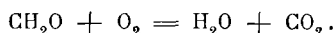
(1) Ces systèmes restreints ont sans doute réagi plus ou moins les uns sur les autres ; mais l'effet global est resté un équilibre imparfait.

(2) C'est-à-dire *suffisamment basse*.

b) Il n'est d'ailleurs point nécessaire de reculer jusqu'à la période cosmogonique pour assister à l'élaboration de systèmes surfroidis.

Cette élaboration s'est faite, sur la plus vaste échelle, pendant l'époque houillère et se poursuit encore de nos jours.

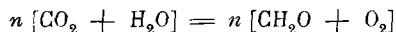
Considérons, en effet, l'équation chimique



Elle exprime la combustion de l'aldéhyde formique; et, après multiplication par un facteur n , elle rend compte également de la combustion des polymères de cette aldéhyde, parmi lesquels figurent les hydrates de carbone $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose, fructose, etc.). A ces derniers, nous rattachons, par une extension bien admissible, les dérivés $p\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - q\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire la saccharose, l'amidon, les dextrines et les celluloses. Toutes ces substances, dont le rôle est si important dans la vie des animaux et des plantes, ont une chaleur de combustion positive. Un mélange de l'une d'entre elles avec de l'oxygène ⁽¹⁾ nous représente donc un système surfroidi, même si nous le prenons à sa température d'inflammation Θ ⁽²⁾.

La réaction inverse nous représente *la synthèse physiologique des hydrates de carbone*. Elle est nécessairement endothermique et ne pourrait normalement se produire que dans un système $n[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$ surchauffé, pris par conséquent à une température bien *supérieure* à Θ .

Or, cette transformation



nous la voyons se réaliser à des températures très modérées, compatibles avec la vie des végétaux : la contradiction paraît flagrante.

Remarquons cependant que l'énergie de secours, nécessaire au processus, est caractérisée cette fois par une origine toute

⁽¹⁾ Par exemple, un mélange explosif d'air et de poussière d'amidon.

⁽²⁾ Voir PELLAT, *Thermo-dynamique*, p. 194.

spéciale : elle ne provient pas simplement d'un réservoir de chaleur mis en rapport de conductivité avec le système à transformer, mais *émane par rayonnement d'une source de très haute température.*

La synthèse amidogène ne se réalise, en effet, que dans les parties vertes des végétaux et sous l'influence des *radiations lumineuses* absorbables par la chlorophylle, radiations qui sont toutes plus réfrangibles que la partie rouge-sombre du spectre solaire, et ne peuvent donc être émises que par des sources très chaudes (soleil, arc électrique ou même simple lampe à huile).

Or, on peut démontrer ⁽¹⁾ qu'un système surfroidi, capable de réagir exothermiquement à une température Θ , peut très normalement prendre naissance à une température inférieure t , pourvu que l'énergie absorbée par le processus émane *par rayonnement* d'une source de température T supérieure à Θ . La condition requise se trouve manifestement remplie en ce qui concerne la fonction chlorophyllienne, et dès lors l'origine des hydrates de carbone n'est en rien contraire aux prévisions thermodynamiques. Et comme d'ailleurs toutes les substances organiques, y compris les combustibles fossiles, ne sont que des dérivés du produit synthétique primordial, nous pouvons parfaitement leur appliquer la même conclusion.

E. — La théorie des piles électriques.

53. Remarques préalables :

1° *Toutes les transformations isothermiques et réversibles, pouvant servir à faire passer un système d'un même état initial à un même état final, possèdent la même utilisabilité, c'est-à-dire la même aptitude à fournir du travail aux dépens de calories adventives. Car si deux de ces transformations pou-*

⁽¹⁾ Voir PELLAT, *Thermo-dynamique*, p. 191-195.

vaient avoir des utilisabilités différentes, nous n'aurions pas de peine à les combiner en un *cycle monothermique* réversible, dont le rendement aurait une valeur positive et pourrait servir de base à la construction d'un *perpetuum mobile de second ordre*.

2° L'utilisabilité d'un processus n'apparaît pas toujours et nécessairement comme travail mécanique. Elle peut aussi se manifester sous d'autres aspects, et revêtir notamment la forme d'énergie électrique (intégralement transformable en travail).

a) LES PILES DE CONCENTRATION.

(Théorie de *Nernst* et de *Le Blanc*.)

54. Premier type :

Concentration différente des électrodes.

Exemple :

Amalgame de zinc, de concentration C , \rightleftharpoons

Solution de sulfate de zinc,

Amalgame de zinc, de moindre concentration c .

(La flèche indique le sens du courant *dans la pile*.)

Par hypothèse, nous attribuons aux amalgames une abondance telle que le transfert d'une quantité limitée de zinc ne modifie pas sensiblement les concentrations respectives. Alors si nous laissons le courant débiter une quantité d'électricité égale à $z \times 96540$ coulombs, voici quel sera le bilan de l'opération : une molécule-gramme de zinc ⁽¹⁾ aura passé de la concentration C à la concentration c , et en même temps le courant électrique aura fourni $z \times 96540 E$ volt-coulombs (équivalents au même nombre de joules). Tout cela à une température T .

⁽¹⁾ La molécule du zinc, et celle de plusieurs autres métaux, ne renferme qu'un seul atome.

Mais un résultat semblable peut être atteint d'une autre manière. Supposons, en effet, que dans la figure 68 le compartiment inférieur du cylindre renferme une solution mercurielle d'une molécule-gramme de zinc, et que le piston, perméable au mercure seulement, soit surmonté d'une quantité supplémentaire de ce dissolvant métallique. Si, à la température T , nous laissons la solution se développer osmotiquement de la concentration C à la concentration c , nous déterminons : 1° le passage d'une molécule-gramme de zinc de l'une concentration à l'autre, et 2° la possibilité d'un travail maximum égal à $RT \ln \frac{C}{c}$ gramme-centimètres,



FIG. 68.

équivalent à $2T \ln \frac{C}{c}$ calories ou à $2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c}$ joules.

Comme les deux modes opératoires constituent des processus parfaitement réversibles ⁽¹⁾, et font éprouver à la molécule-gramme de zinc un même changement d'état, ils doivent offrir la même utilisabilité. Le travail maximum est donc égal de part et d'autre, et nous pouvons mettre :

$$2 \times 96540 E = 2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c} \text{ joules.}$$

À la température ordinaire (17 à 18° centigr.), la force électro-motrice du couple sera donc (en volts) :

$$E = \frac{2 \times 4,183 \times 290}{2 \times 96540} \ln \frac{C}{c} = \frac{2 \times 4,183 \times 290}{2 \times 96540 \times 0,4343} \log \frac{C}{c} = \frac{0,0575}{2} \log \frac{C}{c} \text{ (2),}$$

(Nous maintenons en évidence le diviseur 2, parce qu'il est introduit par une circonstance spéciale à l'exemple cité, notamment par la bivalence de zinc.)

⁽¹⁾ Supposons que la pile ait fonctionné pendant un certain temps, et fourni une certaine quantité d'énergie électrique. Par l'opposition d'une force électromotrice à peine supérieure à E , la pile se laisse ramener à son état primitif; et il y a égalité entre l'énergie à sacrifier de ce chef et l'énergie primitivement obtenue.

⁽²⁾ 0,4343 est le module des logarithmes décimaux.

Vérification expérimentale (par G. Meyer) :

$$\left. \begin{array}{l} C = 0,003366 \\ c = 0,00011305 \end{array} \right\} \begin{array}{l} E \text{ calculé : } 0,0425 \text{ volt.} \\ E \text{ observé : } 0,0433 \text{ volt.} \end{array}$$

Remarques :

1° On a étudié, avec le même succès, des piles où le zinc se trouvait remplacé par du cadmium ou par du cuivre.

2° Dans la pratique, on n'a pas affaire à des quantités illimitées des deux amalgames, de sorte que le transport du métal amalgamé modifie graduellement les concentrations, et par conséquent aussi la force électro-motrice. Le calcul ne se rapporte donc qu'à la force électro-motrice initiale, prise au moment où les concentrations sont effectivement C et c .

55. Deuxième type :

**Concentration inégale des solutions qui se trouvent
entre les électrodes.**

Exemple :

Argent, $\xrightarrow{\quad}$

Solution $\frac{1}{100}$ normale de AgNO_3 (concentration c),

Solution $\frac{1}{10}$ normale de AgNO_3 (concentration C),

Argent.

Pour calculer la force électromotrice de ce couple, nous faisons un raisonnement absolument analogue à celui du paragraphe précédent. Nous considérons deux processus isothermiques réversibles, faisant éprouver à une même quantité de sel argentique un même changement de concentration, et nous mettons en équation les deux utilisabilités constatées.

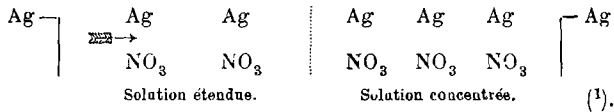
Premier mode opératoire. — Nous attribuons aux solutions argentiques une abondance telle que le déplacement d'une quantité limitée de sel ne modifie pas sensiblement les concentrations C et c . Si, dans ces conditions, nous laissons la pile

fonctionner jusqu'à ce qu'un atome-gramme d'argent métallique ait été transféré de l'électrode de gauche à celle de droite, le bilan de l'opération sera :

1° La production de 96540 E volt-coulombs d'énergie électrique ;

2° Le passage de $\frac{v}{u+v}$ molécule-gramme de nitrate d'argent de la solution riche à la solution pauvre, ou de la concentration C à la concentration c.

Considérons, en effet, le système



Si, lors du déplacement d'un atome d'argent, les ions NO_3 restaient constamment en place, la concentration des solutions n'éprouverait aucune modification. Si, au contraire, ils faisaient lors de chaque permutation moléculaire la totalité du chemin qui sépare deux AgNO_3 voisins, la solution de gauche s'enrichirait chaque fois d'une molécule entière, et celle de droite s'appauvrirait d'autant. Mais, en réalité, les ions d'espèce opposée vont à la rencontre les uns des autres. D'où il résulte que, lors de chaque transposition, l'enrichissement de la solution diluée est d'une fraction $\frac{v}{u+v}$ de molécule (u et v désignant les vitesses respectives de l'ion positif et de l'ion négatif). — Si nous étendons cette conclusion au transport d'un atome-gramme d'argent de l'une électrode à l'autre, nous comprenons que le processus correspond au passage de $\frac{v}{u+v}$ molécule-gramme de sel argentique de la solution concentrée vers l'autre.

(1) Je fais abstraction de toute hypothèse quant à la constitution des solutions salines. Les ions sont *libres* ou *mobiles* : le choix de la théorie n'a pas d'importance au sujet de la question qui nous occupe en ce moment.

Deuxième mode opératoire. — Dans un appareil conforme à la figure 68 nous laissons une solution de $\frac{v}{u+v}$ molécule-gramme de nitrate d'argent produire le travail osmotique dont elle est capable entre les concentrations C et c. Ce travail est égal à deux fois $\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{C}{c}$, vu que la solution saline peut être considérée comme à peu près totalement dissociée.

Mise en équation. — Étant donné que les deux processus se déroulent à la même température et entre les mêmes limites de concentration, et qu'ils sont tous les deux parfaitement réversibles, nous pouvons mettre :

$$96540 E = \frac{2v}{u+v} \times 2 \times 4,183 T \ln \frac{C}{c} \text{ joules.}$$

Et, si les deux ions ont approximativement la même vitesse, il vient (pour la température ordinaire) :

$$E = \frac{2 \times 4,183 \times 290}{96540 \times 0,4343} \log \frac{C}{c} = 0,0575 \log \frac{C}{c}.$$

Vérification. — Pour le couple pris comme exemple $\frac{C}{c} = 10$, et le logarithme décimal de ce rapport est 1. De sorte que

$$E = 0,0575.$$

Effectivement *Nernst* a trouvé 0,055 volt.

Remarque. — On a dû remarquer de quelle manière interviennent dans les calculs la valence de l'ion positif et le nombre d'ions produit par la dissociation des molécules salines. Pour mieux comprendre la mise en équation, le lecteur fera bien de détailler l'exemple suivant :

Zinc / solution étendue de chlorure de zinc / solution concentrée du même sel / zinc.

L'équation finale est

$$E = \frac{3}{2} \frac{v}{u+v} 0,0575 \log \frac{C}{c} \text{ volt.}$$

56. L'équation thermodynamique des piles de concentration.

Puisque ces piles sont réversibles, et que leur fonctionnement n'est basé que sur la transformation de l'énergie calorifique reçue, elles se prêtent le plus simplement du monde à l'application de l'équation générale

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

En effet, la chaleur absorbée est équivalente à l'énergie électrique produite : par atome-gramme de métal entré en jeu, nous aurons $Q = n$ fois 96540 E, si nous exprimons par n la valence du métal considéré.

D'ailleurs $\frac{dA}{dT}$ est la variation de l'énergie électrique d'après la température, et trouve pour expression $\frac{dE}{dT} n$ 96540.

L'équation devient donc

$$n \text{ 96540 E} = T \frac{dE}{dT} n \text{ 96540}$$

ou

$$E = T \frac{dE}{dT}.$$

La force électromotrice des couples de concentration est proportionnelle à la température absolue ⁽¹⁾.

b) LES PILES A RÉACTION CHIMIQUE

57. Ces piles peuvent être subdivisées en *réversibles* et *irréversibles*. A la première classe appartient l'*élément Daniell* :

Zinc / solution de sulfate de zinc / solution de sulfate de cuivre / cuivre.

⁽¹⁾ Il existe des piles de concentration qui diffèrent considérablement des types dont nous avons présenté l'étude théorique. Pour compléter ses connaissances le lecteur fera bien de recourir au *Lehrbuch der Elektrochemie* du Dr MAX LE BLANC (Leipzig, 1900).

Supposons un instant que nous ayons exactement compensé la force électromotrice de cet élément par une force opposée. Si nous affaiblissons légèrement cette dernière, le Daniell fonctionne avec dissolution de zinc et précipitation de cuivre. Si, au contraire, nous renforçons quelque peu la force électromotrice adverse, le Daniell fonctionne à rebours : du cuivre entre en dissolution et du zinc se dépose. Somme toute, lorsque l'élément a fourni du courant pendant un certain temps, une force électromotrice à peine supérieure à la sienne propre est capable de le ramener à l'état primitif.

Comme type d'élément non réversible je citerai la combinaison :

Zinc / acide sulfurique étendu / argent.

Lorsque cet élément fonctionne, du zinc se dissout et de l'hydrogène se dégage sur l'électrode d'argent. Mais, par un courant envoyé en sens contraire, on ne sait pas rétablir l'état primitif, attendu que ce courant aurait pour effet une dissolution d'argent métallique et le dégagement d'une nouvelle quantité d'hydrogène sur l'électrode de zinc.

Dans cette étude très rapide et forcément incomplète, nous nous intéresserons surtout *aux couples réversibles*, les seuls d'ailleurs qui tombent sous l'application de l'équation thermodynamique

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

58. Lorsque dans une solution de sulfate de cuivre on plonge une lame de zinc, il y a, comme on sait, substitution d'un métal à l'autre et dégagement d'environ 50500 calories.

C'est après tout la même réaction qui se passe dans l'élément Daniell. Seulement dans la pile le zinc n'a pas le contact immédiat de la solution cuivrique, et le cuivre déplacé se dépose, non pas sur l'électrode de zinc, mais sur l'électrode de cuivre. De cette localisation des actions chimiques il résulte que le processus doit être accompagné d'une migration d'ions et par conséquent d'un courant électrique.

Nous avons déjà vu en électrochimie que nous pouvons approximativement calculer la force électromotrice d'une pile en admettant que l'effet thermique de la réaction passe tout entier à l'état d'énergie électrique. Pour l'élément Daniell on trouve de cette manière :

$$2 \times 96540 E = 50500 \times 4,183 \text{ (joules).}$$

$$E = 1,09 \text{ volt.}$$

et la valeur calculée diffère peu de la donnée expérimentale.

Mais pareille concordance est assez fortuite : elle ne se représente que pour les piles dont la force électromotrice n'est que peu ou point influencée par un changement de température, et dont le fonctionnement ne donne lieu à aucun effet thermique extérieur. — Or, tel n'est généralement pas le cas. On connaît des éléments dont la force électromotrice diminue par une élévation de la température : ils s'échauffent en fonctionnant ⁽¹⁾, et ne rendent pas en énergie électrique l'équivalent de l'énergie chimique dépensée. — On en connaît aussi dont la force électromotrice augmente à mesure que la température s'élève : ces derniers se refroidissent en fonctionnant, et tendent à soutirer de la chaleur au milieu ambiant pour donner un supplément d'énergie électrique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Bien entendu : en fonctionnant *adiabatiquement*.

⁽²⁾ L'équilibre de fonctionnement d'une pile dépend de deux circonstances : de l'énergie électrique débitée par seconde et des échanges de chaleur entre la pile et le milieu ambiant. Supposons que cet équilibre existe et que l'élément considéré soit un de ceux qui s'échauffent en fonctionnant. Si nous dérangeons le système en élevant la température du milieu ambiant, nous ralentissons l'émission calorifique de la pile, et cette dernière tend à ramener un état d'équilibre en modérant son allure (elle produit alors moins de chaleur, mais aussi moins d'électricité par seconde : E diminue). Si, au contraire, nous abaissons la température du milieu ambiant, nous activons l'émission calorifique de la pile, et cette dernière rétablit l'équilibre en accélérant son allure (elle produit alors plus de chaleur et aussi plus d'électricité par seconde : E augmente). — Les piles à fonctionnement endothermique se prêtent à des considérations absolument semblables. — Dans tous les cas, on observe que le système pile + milieu ambiant tend à atténuer le trouble survenu (conformément au principe du moindre dérangement).

L'importance de la *chaleur absorbée* par le fonctionnement isothermique d'un couple réversible se laisse déterminer au calorimètre (*H. Jahn*, Wied. Ann. 1886). Elle obéit d'ailleurs à l'équation thermodynamique

$$Q = T \frac{dA}{dT},$$

dans laquelle Q désigne évidemment l'excès de l'énergie électrique sur l'énergie rendue disponible par la réaction chimique (1).

Rapportant le tout à la dissolution d'un atome-gramme de métal (de Zn , par exemple), nous aurons

$$n \ 96540 \ E - 4,183 \ q = T \frac{dE}{dT} \ n \ 96540 \ (\text{joules}).$$

et

$$E = \frac{4,183 \ q}{n \ 96540} + T \frac{dE}{dT} \ (\text{formule de von Helmholtz}).$$

(q est l'évaluation, en petites calories, de l'énergie chimique disponible.)

La force électromotrice se décompose donc en une partie constante (entre certaines limites de température) et une partie variable. *La fraction constante* correspond manifestement à la quantité d'énergie produite par la réaction chimique du couple. *La fraction variable* se présente sous une forme identique à celle que revêt la force électromotrice d'un couple de concentration : sa valeur numérique est proportionnelle à la température absolue.

Seulement, le couple de concentration peut agir dans le même sens que le couple chimique proprement dit, et renforcer le courant principal : la pile ne peut alors fonctionner isothermiquement qu'en absorbant de la chaleur, et sa force électromotrice augmente avec la température. Ou bien, le couple de concentration peut être en opposition avec le couple chimique et affaiblir le courant principal : le fonctionnement isothermique

(1) Tel est, en effet, le déficit à combler par de la chaleur reçue,

de la pile implique alors un dégagement de chaleur, et la force électromotrice résultante diminue à mesure que la température s'élève.

De tout cela il résulte que les couples chimiques sont bien souvent doublés de véritables couples de concentration.

Or l'étude spéciale de ces derniers, considérés isolément, est un problème fort difficile, parce que dans la plupart des cas on manque de renseignements suffisants quant à la concentration et à la dissociation des électrolytes mis en jeu, et quant à la vitesse propre des différents ions.

59. Couples d'oxydation et de réduction.

Dans l'élément Daniell nous n'avons considéré jusqu'ici qu'une véritable substitution métallique du zinc au cuivre. Mais, sans rien changer au fond de l'interprétation, nous pourrions dire que du zinc se dissout pour passer à l'état d'oxyde (saturé par l'acide sulfurique) tandis que de l'oxyde de cuivre (saturé par le même acide) se trouve réduit à l'état de cuivre métallique. Et dès lors nous avons devant nous un véritable couple d'oxydation et de réduction.

Mais on connaît des combinaisons dont le fonctionnement est moins simple, et réclame quelque interprétation.

Soit, par exemple, le couple :

Platine / chlorure stanneux / chlorure ferrique / platine.

Nous y trouvons en présence une solution réductrice et une solution oxydante, et il est naturel qu'il se produise du sel stannique et du sel ferreux. Or, cette transformation diminue la capacité électrique du fer (Fe^{VI} devenant Fe^{II}) et augmente celle de l'étain (Sn^{II} devenant Sn^{IV}). Pour le rétablissement de l'équilibre il s'établit un courant qui, par l'intermédiaire des électrodes, va du chlorure ferrique au chlorure stanneux.

Dans cette autre combinaison :

Platine, entouré d'hydrogène / solution de chlorure de potassium / platine entouré de chlore,

il est évident qu'une source d'énergie nous est offerte dans l'action du chlore sur l'hydrogène. Mais ces deux éléments se trouvent localisés sur les électrodes, et ne parviennent à réagir que grâce à des migrations d'ions, c'est-à-dire grâce à l'établissement d'un courant électrique. De l'hydrogène se dissout, pour former de l'acide chlorhydrique, et une quantité équivalente de potassium se combine à du chlore sur l'autre électrode. Il y a donc formation d'acide chlorhydrique dissous, tandis que la quantité de chlorure de potassium demeure constante. L'énergie libérée par le processus apparaît sous la forme de courant électrique.

Ce que l'on peut dire de plus général au sujet des couples de cette espèce, c'est que leur principale source d'énergie est de nature chimique. Ces couples sont d'ailleurs fréquemment irréversibles, et dans ce cas l'équation de *von Helmholtz* ne leur est pas applicable.

60.

La théorie de Nernst.

A l'effet de simplifier l'étude mathématique des piles, *Nernst* a imaginé une mise en équation très ingénieuse. D'après cet auteur, chaque métal exerce une pression spécifique en vertu de laquelle il tend à se dissoudre électrolytiquement. Lorsque donc un métal se trouve plongé dans une solution d'un de ses sels, il s'établit un antagonisme entre la tension P du métal massif et la pression osmotique p des ions métalliques dans la solution. Si alors

$$P > p,$$

le métal doit se dissoudre, et *dans une pile* il le peut d'autant mieux que le transport électrolytique des ions empêche l'accumulation de ces derniers au voisinage immédiat de l'électrode métallique et l'accroissement rapide de la contrepression p . — Si au contraire

$$P < p,$$

des ions positifs doivent sortir de solution et se déposer sur l'électrode ; ils sont d'ailleurs continuellement remplacés par

des nouveau-venus, de sorte que la pression p se maintient approximativement constante ⁽¹⁾.

La dissolution d'un atome-gramme de métal correspond donc à son passage d'une pression P à une autre p , et par conséquent à une utilisabilité $RT \ln \frac{P}{p}$. — Dans la pile ce passage a lieu par voie électrolytique et vaut n fois 96540 ϵ volt-coulombs (ou le même nombre de joules) : n étant la valence de l'atome métallique, et ϵ la différence de potentiel entre le métal et la solution qui le baigne).

Étant données les conditions d'isothermicité et de réversibilité, nous pouvons proclamer l'équivalence des deux genres d'énergie, et mettre :

$$n \times 96540 \epsilon = 2 \times 4,183 T \ln \frac{P}{p} \quad (\text{joules}).$$

Dans une pile semblable à l'élément Daniell nous avons à considérer deux effets de ce genre, opposés l'un à l'autre ; et de leur somme algébrique résulte la force électromotrice :

$$E (= \epsilon - \epsilon') = \frac{2 \times 4,183 T}{n \ 96540} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right).$$

Cette mise en équation est simple et élégante ; et la théorie se laisse d'ailleurs appuyer par les considérations que voici :

Les forces électromotrices ont effectivement leur source principale dans les réactions qui se passent entre les électrodes et les solutions. Les contacts entre métaux différents exercent une influence à peine sensible ; et les forces électromotrices

⁽¹⁾ D'après *Nernst* un métal tend à se dissoudre même lorsqu'il est plongé tout simplement dans de l'eau. Mais dans ce cas l'effet produit ne saurait être appréciable, parce que la moindre trace de matière métallique dissoute passe à l'état d'ions électropositifs, tandis que le métal rémanent devient par là même électronégatif. Les ions ne vont donc pas se répandre dans toute la masse du dissolvant, mais se trouvent attirés au voisinage immédiat de la surface métallique et y exercent bientôt une contre-pression égale au " *Lösungsdruck* " ($p = P$). Le phénomène de dissolution se trouve alors arrêté.

développées au contact des solutions entre elles n'ont généralement qu'une importance secondaire ⁽¹⁾.

2° Un métal mis au contact d'une solution étendue d'un de ses sels (1/100 normale, par exemple), développe approximativement la même différence de potentiel quel que soit l'ion négatif du sel considéré.

Remarquons toutefois que la formule de *Nernst* se laisse transformer en la suivante :

$$E = \frac{2 \times 4,183 \text{ T}}{n \cdot 96540} \left(\ln \frac{P}{P'} + \ln \frac{p'}{p} \right),$$

$$E = \frac{2 \times 4,183 \text{ T}}{n \cdot 96540} \ln \frac{P}{P'} + \frac{2 \times 4,183 \text{ T}}{n \cdot 96540} \ln \frac{p'}{p};$$

et que sous cette forme nouvelle elle rappelle l'équation de *von Helmholtz* :

$$E = \frac{q \times 4,183}{n \cdot 96540} + T \frac{dE}{dT}.$$

Or dans celle-ci la première partie de la force électromotrice est incontestablement d'origine chimique, et se montre relativement constante; la deuxième partie est produite par un couple de concentration, et varie d'après la température. Il semble que chez *Nernst* il doive en être de même, et que par conséquent les tensions sensiblement constantes (*P* et *P'*) des deux métaux antagonistes ne doivent pas être considérées comme des espèces de *pressions osmotiques*, mais tout simplement comme des fonctions de l'affinité chimique de ces métaux, de leur tendance à passer en solution pour constituer des oxydes engagés dans des systèmes salins ⁽²⁾.

La théorie de *Nernst* me paraît en somme plus ingénieuse que réaliste. Elle fournit une explication très simple et très directe de certains faits, et notamment de cette circonstance que dans l'élément Daniell, par exemple, on peut augmenter la

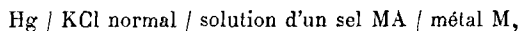
⁽¹⁾ Voir notre étude des couples de concentration.

⁽²⁾ Théorie des « ions mobiles ».

force électromotrice en diluant la solution de ZnSO_4 (c'est-à-dire en diminuant la pression p des ions Zn) ou en concentrant davantage la solution de CuSO_4 (c'est-à-dire en renforçant la pression p' des ions Cu). Mais elle a le tort de ne pas interpréter convenablement la nature des forces P, et d'assimiler ces forces à de véritables pressions osmotiques.

61. Détermination de la différence de potentiel entre un métal et une solution d'un de ses sels.

Pour une pile du type :



on peut admettre, si les concentrations salines ne sont pas trop différentes, que la force électromotrice E ne résulte que des différences de potentiel qui se développent entre électrodes et solutions.

Or, de par des considérations trop longues à rapporter, *on a des raisons de croire* que la différence ϵ entre le mercure et la solution potassique vaut approximativement 0,56 volt, l'électrolyte se chargeant négativement par rapport au métal. Dès lors il suffit de déterminer expérimentalement E pour connaître également ϵ' , c'est-à-dire la différence de potentiel entre le métal M et la solution voisine.

Neumann a appliqué cette méthode en faisant usage de solutions normales, et le tableau suivant rend compte des résultats obtenus. Les signes + et - se rapportent à la charge prise par la solution MA, celle du métal M étant supposée nulle.

Magnésium	+ 1,24	Hydrogène	- 0,25
Aluminium	+ 1,03	Antimoine	- 0,38*
Manganèse	+ 0,82	Bismuth	- 0,50*
Zinc	+ 0,51	Arsenic	- 0,55*
Cadmium	+ 0,16	Cuivre	- 0,59
Thallium	+ 0,11	Mercure	- 1,03
Fer	+ 0,09	Argent	- 1,06
Cobalt	- 0,02	Palladium	- 1,07
Nickel	- 0,02	Platine	- 1,14
Étain	- 0,09*	Or	- 1,36
Plomb	- 0,10		

Remarques :

1° Ces chiffres ne sont exacts que pour *solutions normales*. Ils varient d'ailleurs quelque peu suivant la nature de l'acide qui entre dans la constitution du sel MA.

2° Les chiffres marqués d'une astérisque sont incertains, les solutions des sels d'étain, d'antimoine, de bismuth et d'arsenic renfermant toujours plus ou moins d'acide libre.

3° En pratique, l'électrode Hg/KCl *normal* prend généralement la forme représentée par la figure 69. Le mercure s'y trouve recouvert d'une couche de calomel, et la solution potassique remplit non seulement le vase mais aussi tout le tube latéral. Ce dernier comprend une partie mobile (en caoutchouc) et se termine en un appendice recourbé, destiné à être mis en rapport avec l'électrode MA/M dont on veut déterminer la différence de potentiel.

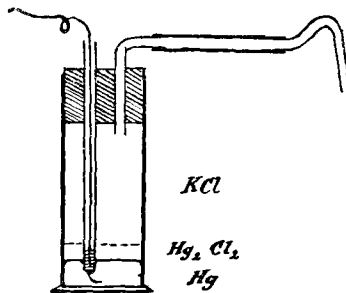
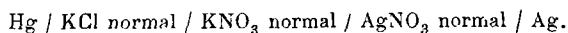


FIG. 69.

4° Dans certains cas il est nécessaire de séparer les deux solutions principales par une troisième solution.

Exemple :

Sans l'interposition du nitrate de potassium il y aurait précipitation de chlorure d'argent.

5° Par l'application des mêmes moyens on a pu déterminer (approximativement) la différence de potentiel ε' qui se développe entre une électrode de platine et une solution oxydante ou réductrice. Dans le tableau suivant le signe + ou - se rapporte à l'état électrique manifesté par la solution.

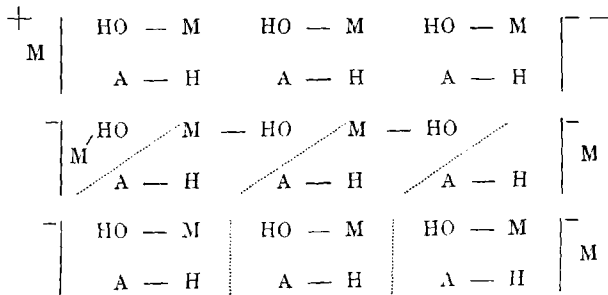
$\text{SnCl}_2 + \text{KOH}$	+ 0,301	$\text{Cl}_2 + \text{KOH}$	— 1,186
Na_2S	+ 0,091	FeCl_3	— 1,238
Hydroxylamine + KOH	+ 0,056	HNO_3	— 1,257
Hydroquinone	— 0,231	$\text{Br}_2 + \text{KOH}$	— 1,315
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	— 0,496	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	— 1,397
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	— 0,576	$\text{Br}_2 + \text{KBr}$	— 1,425
FeSO_4	— 0,633	$\text{MnO}_2 + \text{KCl}$	— 1,628
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	— 0,794	$\text{Cl}_2 + \text{KCl}$	— 1,666
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	— 1,062	KMnO_4	— 1,763
KNO_3	— 1,137		

Sauf quelques exceptions, ce tableau se rapporte à des solutions cinquième-normales.

APPENDICE.

62. L'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent entre des électrodes d'argent ne donne lieu à aucun travail chimique effectif : elle se passe, comme on dit, entre électrodes impolarisables. Aussi n'oppose-t-elle au passage du courant que la résistance proprement dite de la solution et se réalise-t-elle sous l'influence de n'importe quelle force électromotrice, si petite qu'elle soit (¹).

(¹) Au lieu de l'exemple cité nous aurions pu prendre une solution d'un sel de zinc ou de cuivre entre des électrodes de zinc ou de cuivre. — Pour toutes ces électrolyses le transfert d'un équivalent-gramme de métal, d'une électrode à l'autre, se laisse représenter par le schéma :



Il en est tout autrement lorsqu'on opère entre électrodes polarisables. Supposons, par exemple, que nous voulions électrolyser une solution étendue de chlorure de sodium entre électrodes de platine. Pour chaque molécule-gramme décomposée nous obtenons sur la cathode une molécule de soude et un atome d'hydrogène, et sur l'anode une molécule d'acide chlorhydrique et un équivalent (8 gr.) d'oxygène. Nous séparons donc en somme l'acide et la base, et décomposons une demi-molécule d'eau. L'énergie à fournir de ce chef est :

$$[\text{HCl } aq, \text{NaOH } aq] + \frac{1}{2} [\text{H}_2, \text{O}] = 48200 \text{ cal.} = 201620 \text{ joules.}$$

Le courant devra donc avoir *au moins* la force électromotrice qui résulte de l'équation

$$E \times 96540 = 201620,$$

d'où

$$E = 2,1 \text{ volts.}$$

Cette tension de deux volts est nécessaire pour vaincre les forces électromotrices de polarisation qui se développent entre la solution et les électrodes. Si le courant employé ne la possède pas, il se trouve bientôt arrêté. Si, au contraire, il est de force suffisante, il traverse la cellule électrolytique, tout en y subissant une perte de force électromotrice de deux volts.

63. Il n'est pas toujours facile d'apprécier exactement l'énergie absorbée par un processus électrolytique.

Supposons, par exemple, que nous voulions faire l'électrolyse d'une solution étendue d'acide sulfurique entre électrodes de platine (à surface métallique brillante). Régulièrement nous devrions mettre en œuvre une force électromotrice de $\frac{34500 \times 4,183}{96540} = 1,5$ volt, puisque l'opération revient à décomposer de l'eau. Or, en réalité, il faut 1,67 volt. La différence provient de ce que dans la donnée thermo-chimique

$$\frac{1}{2} [\text{H}_2, \text{O}] = 34500 \text{ calories}$$

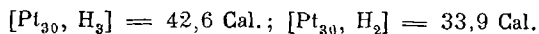
les gaz initiaux sont supposés être sous la pression d'une atmosphère, tandis que les gaz produits par l'électrolyse prennent naissance sous une pression beaucoup plus grande⁽¹⁾ et doivent faire un travail considérable pour se dégager sous la forme de bulles. De là une augmentation de la force électromotrice requise.

Si nos électrodes étaient recouvertes de noir de platine, l'action adsorbante de ce dernier aspirerait en quelque sorte les gaz produits par l'électrolyse, et la force électromotrice nécessaire à la décomposition de l'eau descendrait même au-dessous de la valeur calculée⁽²⁾.

Supposons enfin que nous fassions l'électrolyse d'une solution étendue d'acide chlorhydrique. L'opération revient encore une fois à décomposer de l'eau et demande, comme au cas précédent, environ 1,7 volt. Mais si l'acide est concentré (normal ou deux fois normal), la force électromotrice nécessaire descend à 1,34 et même à 1,26 volt. C'est que dans ces conditions, l'ion négatif Cl n'agit plus sur l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, mais passe pour la plus grande partie à l'état de chlore libre. Or, la dissolution de ce gaz dans l'acide chlorhydrique concentré dégage une quantité de chaleur considérable (voisine de 9000 cal.), de sorte que la décomposition de HCl *aq* ne demande plus que la restitution d'environ 30000 cal., ce qui correspond à une force électromotrice de 1,3 volt⁽³⁾.

⁽¹⁾ Due à la tension superficielle de la solution tout autour des bulles naissantes.

⁽²⁾ Le noir de platine forme avec l'hydrogène des combinaisons exothermiques :



Ce dernier hydrure est stable à 200°, dans le vide. — Voir les *Données et lois numériques* de BERTHELOT, page 382.

⁽³⁾ Voir pour plus amples renseignements le *Lehrbuch der Elektrochemie* de MAX LE BLANC, voir aussi E. MÜLLER, *Chem. Centralblatt*, 1900, II, 153.

NOTES ET ADDITIONS

1. Dans les nouveaux appareils *Linde* (voir le schéma de la page 46) le réfrigérant R_2 est contourné en spirale et peut avoir au delà de cent mètres de longueur. De plus, les deux circulations d'air se trouvent réglées, non pas à 1 et 50 atmosphères, mais à des pressions bien plus fortes (par exemple à 20 et 200 atm.). Le rendement de la machine est ainsi considérablement augmenté.

2. Aux pages 43-58 nous avons résumé *la théorie de l'état critique* telle qu'elle est généralement reçue et se laisse le mieux mettre en rapport avec *l'équation de Van der Waals*. Il nous reste toutefois à relever un fait important, que nous avons eu le tort de laisser dans l'ombre.

Supposons que nous voulions déterminer la température critique d'une substance d'après le procédé décrit à la page 49, et que nous opérions de deux manières différentes. Une première fois nous introduisons dans le tube une quantité de matière (liquide) aussi grande que possible, afin que la réalisation de la température critique amène l'évanouissement du ménisque *dans le haut* du petit appareil. Répétant ensuite l'expérience, nous employons une quantité de matière suffisamment petite pour que la disparition du ménisque ait lieu *dans le bas* du tube. — La température critique ne sera que faiblement influencée par cette variation du mode opératoire; mais nous allons voir qu'il n'en sera pas de même de la *densité moyenne* de la vapeur produite. — Supposons, en effet, que nous maintenions les deux tubes à une température à peine

inférieure au point critique : nous conserverons une quantité (grande ou petite) de liquide rémanent, et nous pourrions admettre que dans les deux cas la densité de ce liquide et celle de la couche de vapeur immédiatement surnageante sont très approximativement égales. Mais dans notre première expérience la densité moyenne de toute la vapeur produite différera peu de celle du liquide rémanent, tandis que dans le deuxième essai cette densité moyenne se trouvera considérablement réduite.

Ces faits ont été constatés par plusieurs auteurs, et ressortent clairement de l'inspection du diagramme par lequel *Amagat*

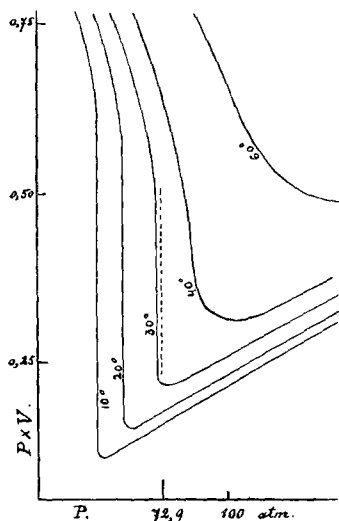


FIG. 70.

représente la compressibilité de l'acide carbonique (fig. 70). La courbe où s'inscriraient les constantes de l'état critique (température $30^{\circ}4$, pression 72,9 atm.) serait très semblable à l'isotherme 30° et nous dirait : que dans les conditions critiques une même masse de gaz peut occuper deux volumes très différents et une infinité de volumes intermédiaires.

Les diagrammes obtenus par *Amagat* pour l'éther et pour l'éthylène révèlent un état de choses absolument semblable. La démonstration se trouve d'ailleurs achevée par les expériences directes que *P. De Heen* a décrites dans les *Bulletins de l'Académie*

de Belgique (1896) et dans le *Zeitschrift für comprimerte und flüssige Gase* (octobre 1898).

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

Sans vouloir entrer dans une discussion bien approfondie, j'estime que dans l'expérience rappelée au commencement de cet addendum nous avons affaire à un équilibre de couches vaporeuses superposées, couches qui sont à la même température et à la même pression, mais d'autant moins denses qu'elles sont plus éloignées du liquide rémanent (ou de l'endroit où fut ce liquide). Et si l'on me demandait d'expliquer comment ces vapeurs inégalement denses peuvent rester en équilibre de pression ⁽¹⁾, je me mettrais au point de vue de la théorie cinétique, et proposerais d'admettre qu'entre certaines limites il peut y avoir compensation entre ces deux effets qui doivent résulter d'une diminution de volume éprouvée par une vapeur à l'état critique : 1° l'augmentation de pression due à l'accroissement du nombre des molécules par unité de volume et 2° la diminution de pression qui résulte du rapprochement des particules matérielles et du renforcement corrélatif des attractions intermoléculaires.

3. *Franklin* et *Kraus* ont poursuivi les recherches déjà signalées aux pages 244-247.

Partie ébullioscopique. — Nous avons vu qu'à faible dilution les sels dissous dans l'ammoniaque liquide accusent un poids moléculaire trop petit. Nous déduisons de là que les sels en question se trouvent à l'état de combinaisons ammoniées dont l'existence entraîne les conséquences suivantes : diminution de la quantité de l'ammoniaque *dissolvante*, — augmentation du nombre des particules dissoutes relativement à celui des molécules dissolvantes, — surélévation trop forte du point d'ébullition et dissociation *apparente* de la substance dissoute (poids moléculaire trop petit).

A mesure que la dilution devient plus grande, c'est-à-dire que le dissolvant devient plus prépondérant, ces effets tendent à s'atténuer. Aussi, les valeurs trouvées pour *M* vont-elles en augmentant. Dans certains cas elles se rapprochent de la valeur

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

théorique (NH_4NO_3), dans d'autres elles deviennent même trop grandes et révèlent un état de polymérisation (KI , NaNO_3).

SUBSTANCE DISSOUTE	DILUTION	M THÉORIQUE	M TROUVÉ
NH_4NO_3	0,4 litres	80	52
	2 »		75
	6,3 »		73
NaNO_3	0,3 »	85	42
	1,3 »		86
	8 »		123
KI	0,4 »	165	96
	2,1 »		151
	14,4 »		359

Partie électrochimique. — Dans leur dernière publication (*American Chemical Journal*, 24), *Franklin et Kraus* nous font connaître la conductivité de quelques solutions ammoniacales relativement concentrées.

SUBSTANCE DISSOUTE	DILUTION	CONDUCTIVITÉ MOLÉCULAIRE	TEMPÉRATURE
KI	34,3 litres	151,4	— 38°
NH_4I	50,76 »	162,9	»
NH_4Cl	14,43 »	70,9	»
NH_4Br	15,8 »	103,8	— 32°
NH_4NO_3	105,0 »	169,7	— 38°

(Cette dernière donnée nous était déjà connue.)

Les sels des deux tableaux sont du même genre, et le premier tableau nous dit qu'aux dilutions signalées dans le deuxième le poids moléculaire (ébullioscopique) serait normal ou trop grand. Néanmoins les conductivités trouvées sont très considérables (généralement plus fortes que celles que l'on constaterait pour des solutions aqueuses de même concentration, prises à la température de 18°).

Dans l'ammoniaque liquide, la « mobilisation » partielle ou totale des ions paraît donc n'être pas corrélative d'une dissociation de l'électrolyte dissous, et nos interprétations de la page 247 se trouvent provisoirement confirmées.

Il résulte de là que la formule

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

peut bien servir à mesurer la *mobilisation* des ions, mais non pas la *dissociation* des électrolytes dissous dans NH₃ liquide (ou dans SO₂ liquide). Les deux notions, que nous venons de rappeler, ne doivent pas être confondues : pour les solutions aqueuses, elles sont corrélatives l'une de l'autre, mais il n'en est pas de même pour les solutions ammoniacales (ou sulfureuses).

4. Dans la quatrième partie du traité, le lecteur aura peut-être remarqué que le terme *molécule-gramme* devient assez gênant lorsqu'il s'agit de le mettre au pluriel. Faut-il écrire *molécules-gramme* ou *molécule-grammes* ? La première orthographe paraît la plus rationnelle, mais la deuxième se laisse justifier par les analogies : *gramme-centimètres*, *kilogramme-mètres*, *ampère-heures*, *volt-coulombs*, etc. — Je ferai d'ailleurs remarquer que beaucoup d'auteurs allemands remplacent le terme *Gramm-molekül* par l'abréviation *Mol*, et que la même simplification pourrait se faire en français par l'adoption du très joli latinisme *une mole*.

5. *Note relative au § 31, pp. 366-368.*

De la formule de *Clausius*

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

on déduit, par intégration,

$$\ln p = - \frac{\lambda}{RT} + \text{const.}$$

et par une transformation très simple

$$R \ln p + \frac{\lambda}{T} = \text{const.}$$

Or, si nous convenons d'opérer toute vaporisation sous la pression d'une atmosphère, p prend une valeur constante et T désigne la température absolue d'ébullition de la substance considérée. L'équation ci-dessus devient alors l'expression de la *règle de Trouton*

$$\frac{\lambda}{T} = \text{const.}$$

Pour la plupart des liquides organiques, et notamment pour une série nombreuse d'hydrocarbures et d'éthers, le rapport $\frac{\lambda}{T}$ ne varie effectivement qu'entre des limites assez étroites (de 19,5 à 21,5); de sorte que la régularité, dont nous venons de montrer l'origine, mérite d'être prise en très sérieuse considération.

Les exceptions toutefois ne sont point rares et se produisent dans les deux sens.

Le rapport $\frac{\lambda}{T}$ prend une valeur trop grande (allant jusqu'à 27) pour l'eau, les alcools, et en général pour les liquides associants (voir pp. 70-74). La vaporisation de ces substances paraît exiger un travail supplémentaire de disrégation, d'où un accroissement anormal de λ .

Ce même rapport prend au contraire une valeur trop petite (descendant jusqu'à 13) pour les substances qui, à l'instar des acides formique et acétique, donnent des vapeurs partiellement composées de molécules doubles (voir p. 16). Pour éviter ce genre d'anomalie, l'évaluation de λ devrait tenir compte de la

grandeur vraie du poids moléculaire à la température d'ébullition.

Il est *a priori* fort probable que, dans bien des cas, les deux causes d'irrégularité existent simultanément et combinent leurs effets.

6. Correction.

Au bas de la page 24, après les mots *acetate potassique* ajoutez : *avec de la potasse*.

Poids atomiques des éléments

d'après la Commission de la Société Chimique de Berlin, année 1900.

Hydrogène	H	1,01	Zirconium	Zr	90,7
Hélium	He	4	Niobium	Nb	94
Lithium	Li	7,03	Molybdène	Mo	96,0
Beryllium	Be	9,1	Ruthénium	Ru	101,7
Bore	B	11	Rhodium	Rh	103,0
Carbone	C	12,00	Palladium	Pd	106
Azote	N	14,04	Argent	Ag	107,9 ³
Oxygène	O	16,00	Cadmium	Cd	112,4
Fluor	F	19	Indium	In	114
Sodium	Na	23,05	Étain	Sn	118,5
Magnésium	Mg	24,36	Antimoine	Sb	120
Aluminium	Al	27,1	Iode	I	126,85
Silicium	Si	28,4	Tellure	Te	127
Phosphore	P	31,0	Cæsium	Cs	133
Soufre	S	32,06	Baryum	Ba	137,4
Chlore	Cl	35,45	Lanthane	La	138
Potassium	K	39,15	Cérium	Ce	140
Argon	A	40	Praséodyme	Pr	140,5
Calcium	Ca	40	Néodyme	Nd	143,6
Scandium	Sc	44,1	Samarium	Sa	150
Titane	Ti	48,1	Erbium (?)	Er	166
Vanadium	V	51,2	Ytterbium	Yb	173
Chrome	Cr	52,1	Tantale	Ta	183
Manganèse	Mn	55,0	Wolfram	W	184
Fer	Fe	56,0	Osmium	Os	191
Nickel	Ni	58,7	Iridium	Ir	193,0
Cobalt	Co	59,0	Platine	Pt	194,8
Cuivre	Cu	63,6	Or	Au	197,2
Zinc	Zn	65,4	Mercure	Hg	200,3
Gallium	Ga	70	Thallium	Tl	204,1
Germanium	Ge	72	Plomb	Pb	206,9
Arsenic	As	75	Bismuth	Bi	208,5
Sélénium	Se	79,1	Thorium	Th	232,5
Brome	Br	79,96	Urane	U	239,5
Rubidium	Rb	85,4			
Strontium	Sr	87,6			
Yttrium	Y	89			

Pour le Bismuth la décimale est incertaine.

CHALEURS DE FORMATION

	CHLORURES (par Cl gazeux)		BROMURES (par Br liquide)		IODURES (par I solide)		FLUORURES		SULFATES		NITRATES		SELS DIVERS									
	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous	Solides	Dissous								
K	(K, Cl)	105,7	101,2	(K, Br)	95,6	90,4	(K, I)	80,2	75,0	(K, F)	118,1	114,5	(K ₂ , S, O ₄)	344,3	337,7	(K, N, O ₃)	119,0	110,7	(K, C, N)	30,1	27,2	
Na	(Na, Cl)	97,9	96,6	(Na, Br)	86,1	85,8	(Na, I)	69,1	70,4	(Na, F)	110,7	110,1	(K, H, S, O ₄)	276,1	272,9	(Na, N, O ₂)	110,7	106,0	(K, CN)	67,1	64,2	
Li	(Li, Cl)	93,9	102,3	(Li, Br)	80,2	91,5	(Li, I)	61,2	76,1	(Li, F)		115,8	(Na ₂ , S, O ₄)	328,1	328,5	(Na, C, N)			(Na, C, N)	22,6	22,1	
(NH ₄)	(N, H ₄ , Cl)	76,8	72,8	(N, H ₄ , Br)	66,4	62,0	(N, H ₄ , I)	50,2	46,6	(N, H ₄ , F)	88,0	86,5	(Na, H, S, O ₄)	269,1	268,3	(Na, CN)			(Na, CN)	59,5	59,0	
													(Li ₂ , S, O ₄)	333,5	339,6	(N, H ₄ , C, N)			(N, H ₄ , C, N)	2,3	- 2,1	
													(N ₂ , H ₃ , S, O ₄)	283,5	281,1	(K, O, Cl)			(K, O, Cl)		89,35	
													(N, H ₄ , H, S, O ₄)	244,6	245,1	(Na, O, Cl)			(Na, O, Cl)		84,7	
Ca	(Ca, Cl ₂)	169,9	187,4	(Ca, Br ₂)	141,3	165,8	(Ca, I ₂)	107,3	135,0	(Ca, F ₂) pr.	218,4		(Ca, S, O ₄)	317,4	321,8	(Ca, N ₂ , O ₆)	202,0	206,0	(Ba, O ₂ , Cl ₂)		x + 41,8	
Sr	(Sr, Cl ₂)	184,7	195,8	(Sr, Br ₂)	158,1	174,2	(Sr, I ₂)	122,9	143,4	(Sr, F ₂) pr.	225,8		(Sr, N ₂ , O ₆)	330,2		(Sr, N ₂ , O ₆)	219,9	214,8	(K, Cl, O ₃)	93,8	83,8	
Ba	(Ba, Cl ₂)	x + 63,7	x + 65,6	(Ba, Br ₂)	x + 39,2	x + 44,2	(Ba, I ₂)	x + 2,7	x + 13,0	(Ba, F ₂)	x + 95,5	x + 93,4	(Ba, S, O ₄)	x + 206,0		(Ba, N ₂ , O ₆)	x + 93,8	x + 84,5	(Na, Cl, O ₃)	84,8	79,2	
Mg	(Mg, Cl ₂)	151,2	187,1	(Mg, Br ₂)	121,3	164,6	(Mg, I ₂)	84,0	133,8	(Mg, F ₂) pr.	210,7		(Mg, S, O ₄)	300,9	321,1	(Mg, N ₂ , O ₆)		204,9	(K, Cl, O ₄)	113,5	101,4	
Mn	(Mn, Cl ₂)	112,6	128,6	(Mn, Br ₂)		107,0	(Mn, I ₂)		76,2	(Mn, F ₂)		155,5	(Mn, S, O ₄)	249,4	263,2	(Mn, N ₂ , O ₆)		146,7	(Na, Cl, O ₄)	100,3	96,8	
Fe	(Fe, Cl ₂)	82,2	100,1	(Fe, Br ₂)		78,5	(Fe, I ₂)		47,7	(Fe, F ₂)		127,1	(Fe, S, O ₄)		234,9	(Fe, N ₂ , O ₆)		119,0	(Br liq., O, K)		86,8	
	(Fe ₂ , Cl ₆)	192,3	255,7	(Fe ₂ , Br ₆)		190,9	(Fe ₂ , I ₆)		98,5	(Fe ₂ , F ₆)		335,1	(Fe ₂ , S ₃ , O ₁₂)		650,5	(Fe ₂ , N ₆ , O ₁₈)		314,3	(Br liq., O ₂ , K)	84,3	74,4	
Ni	(Ni, Cl ₂)	74,7	93,9	(Ni, Br ₂)		72,3	(Ni, I ₂)		41,5	(Ni, F ₂)		120,8	(Ni, S, O ₄)		228,7	(Ni, N ₂ , O ₆)		112,6	(I sol., O ₂ , K)	126,1	120,1	
Co	(Co, Cl ₂)	76,7	95,0	(Co, Br ₂)		73,4	(Co, I ₂)		40,7	(Co, F ₂)		122,2	(Co, S, O ₄)		228,9	(Co, N ₂ , O ₆)		113,8	(I sol., O ₄ , K)		107,7	
Zn	(Zn, Cl ₂)	97,4	113,0	(Zn, Br ₂)	76,0	91,4	(Zn, I ₂)	49,3	60,6	(Zn, F ₂)		140,0	(Zn, S, O ₄)	229,6	248,0	(Zn, N ₂ , O ₆)		131,7	(K ₂ , S ₂ , O ₃) ⁽¹⁾	454,5	440,0	
Cd	(Cd, Cl ₂)	93,7	96,4	(Cd, Br ₂)	76,5	76,1	(Cd, I ₂)	48,9	47,9	(Cd, F ₂)		123,5	(Cd, S, O ₄)	219,9	231,6	(Cd, N ₂ , O ₆)		115,5	(K ₂ , S, O ₃)	273,2	274,6	
Cu	(Cu, Cl)	35,4		(Cu, Br)	32,7	40,9	(Cu, I)	16,9		(Cu, F ₂)		89,6	(Cu, S, O ₄)	181,7	197,5	(Cu, N ₂ , O ₆)		81,3	(Na ₂ , S, O ₃)	261,4	263,9	
	(Cu, Cl ₂)	51,4	62,5	(Cu, Br ₂)						(Cu, F ₂)		89,6	(Cu, S, O ₄)	181,7	197,5	(Cu, N ₂ , O ₆)		81,3	(Na ₂ , S ₂ , O ₃)	256,3	258,0	
Al	(Al ₂ , Cl ₆)	323,6	476,2	(Al ₂ , Br ₆)	243,9	414,6	(Al ₂ , I ₆)	140,6	318,6	(Al ₂ , F ₆)		558,0	(Al ₂ , S ₃ , O ₁₂)		879,7	(K ₂ , C, O ₃)		278,8	(K ₂ , C, O ₃)	278,8	285,3	
Pb	(Pb, Cl ₂)	83,9	77,9	(Pb, Br ₂)	66,3	56,3	(Pb, I ₂)	39,8		(Pb, F ₂)	107,6		(Pb, S, O ₄)	215,7		(Pb, N ₂ , O ₆)	105,4	97,2	(K, H, C, O ₃)	233,3	228,0	
Tl	(Tl, Cl)	48,6	38,4	(Tl, Br)	41,4		(Tl, I)	30,2		(Tl, F)		52,0	(Tl ₂ , S, O ₄)	221,8	213,5	(Tl, N, O ₃)	58,1	48,1	(Na ₂ , C, O ₃)	270,8	276,4	
				(Tl, Br ₃)		56,8										(Na, H, C, O ₃)		227,0	(Na, H, C, O ₃)	227,0	222,7	
Hg	(Hg, Cl)	31,3		(Hg, Br)	24,0		(Hg, I)	14,3					(Hg ₂ , S, O ₄)	175,0		(N, H ₄ , H, C, O ₃)		205,3	(N, H ₄ , H, C, O ₃)	205,3	199,0	
	(Hg, Cl ₂)	53,3	50,5	(Hg, Br ₂)	40,6	37,2	(Hg, I ₂)	25,2	(rouge)				(Hg, S, O ₄)	165,1		(Ca, C, O ₃)		269,1	(Ca, C, O ₃)	269,1	(précipité)	
								22,2	(jaune)													270,5
Ag	(Ag, Cl)	29,0		(Ag, Br)	20,0	amorphe	(Ag, I)	8,6	amorphe	(Ag, F)	23,2	26,6	(Ag ₂ , S, O ₄)	167,1	162,6	(Ag, N, O ₃)	28,7	23,0		270,8	(aragonite)	
					23,4	crist.		14,2	crist.													270,8
Au	(Au, Cl ₃)	22,8	27,3	(Au, Br ₃)	9,4	5,6				CARBURES									(K, N, O ₂)		88,9	
Pd	(Pd, Cl ₂)	40,5		(Pd, Br ₂)	24,9		(Pd, I ₂)	13,4		(C ₂ , Na ₂)	- 9,8								(C ₂ , H ₃ , O ₂ , K)	175,7	179,0	
Pt	(Pt, Cl ₂ , 2KCl)	45,8	33,6	(Pt, Br ₂ , 2KBr)	31,6	20,8				(C ₂ , Ca)	- 7,25								(C ₂ , H ₃ , O ₂ , Na)	170,3	174,4	
	(Pt, Cl ₄)	60,2	79,8	(Pt, Br ₄)	42,4	52,3	(Pt, I ₄)	17,4		(C, Mn ₂)	9,9								(Ca, Si, O ₃)	344,4		

⁽¹⁾ Persulfate.

EXERCICE. — Connaissant la chaleur de formation d'un acide et celle d'un oxyde métallique, ainsi que leur chaleur de neutralisation, calculer la chaleur de formation du sel correspondant.

Exemples. — Pour trouver la chaleur de formation (K, Cl, aq) on additionne les effets thermiques (K, O, H, aq), (H, Cl, aq) et (KOH aq, HCl aq), et on soustrait de l'ensemble la chaleur de formation d'une molécule d'eau. On obtient ainsi $117,1 + 39,4 + 13,7 - 69 = 101,2$, valeur conforme à celle du tableau.

Pour (Ba, S, O₄) nous calculons de même : $(Ba, O, H_2O, aq) + (H_2, S, O_4, aq) + (\text{chaleur de neutralisation}) - (H_2, O) = (x + 28,1) + 210,1 + 36,8 - 69 = x + 206$.

Il est essentiel d'estimer exactement le nombre des molécules d'eau formées lors de la neutralisation.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Les théories fondamentales.

	<i>Pages</i>
Les lois des combinaisons chimiques	1
L'hypothèse atomique	2

Étude de l'état gazeux

La loi de <i>Boyle</i> , ou de <i>Mariotte</i>	3
La loi de <i>Gay Lussac</i> , ou de <i>Dalton</i>	"
L'équation générale des gaz	4
La densité d'un gaz ou d'une vapeur	5
Détermination expérimentale, Méthode <i>V. Meyer</i>	7
La loi de <i>Gay Lussac</i> sur les combinaisons gazeuses	8
L'hypothèse d' <i>Avogadro</i>	9
La détermination des poids moléculaires	10
La déduction des poids atomiques	14
Densités de vapeur anormales	16

La chaleur spécifique des éléments à l'état solide.

La loi de <i>Dulong</i> et <i>Petit</i>	18
Les chaleurs moléculaires	20

La constitution intime des molécules.		Pages.
L'atomicité (<i>Kekulé</i>)		21
Formules de structure		22
L'atomicité des éléments est-elle constante ou variable ?		27
LA CLASSIFICATION DE MENDELEJEFF		29
Les variations de l'atomicité		30
LA CLASSIFICATION DE L. MEYER		32
Le volume atomique à l'état solide.		"
La fusibilité et la volatilité des éléments		33
Le caractère métallique ou métalloïdique.		34
Appendice		"

DEUXIÈME PARTIE

I. — Étude complémentaire de l'état gazeux.

Le volume moléculaire	37
La constante R	38
La chaleur spécifique des gaz	"
La théorie cinétique de l'état gazeux	40
La compression des gaz.	42
L'état critique	43
La liquéfaction des gaz	"
La liquéfaction de l'air (machine <i>Linde</i>)	46
La liquéfaction de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène	47
La solidification de l'hydrogène	48
Constantes critiques de quelques gaz	"
" " " liquides	49
Détermination de la température et de la pression critiques.	"
L'équation de <i>Van der Waals</i>	52
La théorie des états correspondants	58

II. — L'état liquide.

Introduction	59
Le point d'ébullition.	61
Régularités observées	62

	Pages.
Le poids spécifique	65
Le picnomètre	"
La balance de <i>Mohr</i>	66
Le volume moléculaire	68
Les volumes atomiques, système de <i>Kopp</i>	"
" " " <i>J. Traube</i>	70
La réfraction de la lumière.	75
Le réfractomètre <i>Pulfrich</i>	"
L'indice de réfraction des liquides	77
Le pouvoir réfringent	"
Le pouvoir réfringent moléculaire	78
Les réfractions atomiques, système de <i>Brühl</i>	79
Remarques	81
Le pouvoir rotatoire	83
Le polarimètre de <i>Laurent</i>	84
La rotation spécifique $[\alpha]_D$	86
Le pouvoir rotatoire moléculaire	87
La déviation moléculaire (<i>Guye</i>)	88
L'hypothèse de <i>Le Bel</i> et <i>van 't Hoff</i>	"
Stéréochimie du carbone.	"
Exemples	95
Remarques	98
Appendice : l'isomérisie <i>cis-trans</i>	103
La stéréochimie de l'azote	107
Le pouvoir rotatoire magnétique	108

III. — L'état solide.

Le volume atomique.	110
Le point de fusion	111

IV. — Les solutions.

Solubilité, point critique de dissolution, etc.	113
La densité des solutions.	118
La loi des modules (<i>Valson</i>).	"
Le volume moléculaire des corps dissous	120
LES MÉTHODES OSMOTIQUES.	123

	Pages.
La pression osmotique	124
La tension de vapeur et le point d'ébullition des solutions	128
(Appareils de <i>Beckmann</i> et de <i>Landsberger</i>)	"
Le point de congélation des solutions (Cryoscopie)	134
(Appareil de <i>Beckmann</i>)	"
Solutions solides et cryohydrates	138
Le thermomètre <i>Beckmann</i>	139
La théorie cinétique de la pression osmotique.	140
Appendice : La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides	143
La distillation d'un mélange de deux liquides.	146

TROISIÈME PARTIE

I. — La thermochimie.

La calorie	149
L'équivalent mécanique de la chaleur	150
Notation thermochimique	"
Instruments et procédés : Le thermomètre	151
Le calorimètre	153
Mode opératoire	155
Détermination d'une chaleur de neutralisation	157
Le système de correction de <i>Regnault-Pfaundler</i>	158
LES CHALEURS DE FORMATION	161
Tableaux	163
Remarques	169
LE PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL	172
La dissolution	173
LES CHALEURS DE NEUTRALISATION.	176
La loi de thermoneutralité	179
LA THERMOCHIMIE DES SUBSTANCES ORGANIQUES	181
La bombe calorimétrique	183
Chaleurs de combustion et de formation	187
Le système de <i>J. Thomsen</i>	193
LA LOI DU TRAVAIL MAXIMUM (<i>Berthelot</i>)	196
Le théorème de <i>Le Chatelier</i>	201

II. — L'électrochimie.

	Pages.
Introduction	202
La loi d' <i>Ohm</i>	"
La loi de <i>Joule</i>	203
LES UNITÉS ÉLECTRIQUES	"
LA LOI DE FARADAY	204
Le calcul de la force électromotrice d'une pile	206
Les piles de concentration	208
Instruments et procédés	209
Sources d'électricité.	"
Mesure de l'intensité d'un courant.	210
Mesure de la force électromotrice	"
Électromètre de <i>Lippmann</i>	"
Méthode par compensation	211
La mesure des résistances	214
Méthode du pont de <i>Wheatstone</i>	"
LA CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES (spécifique et moléculaire)	215
La méthode de <i>Kohlrausch</i>	217
Remarques	219
LA LOI DE KOHLRAUSCH (conductivités moléculaires)	221
La vitesse des ions (<i>Hittorf</i>)	"
Les coefficients de conductivité.	224
L'hypothèse d' <i>Arrhénius</i>	225
Le degré de dissociation d'un électrolyte dissous.	226
Le degré de dissociation de l'eau	228

III. — De la nature des solutions salines.

La dissociation des électrolytes dissous	229
DIFFÉRENTES MANIÈRES DE CALCULER LE DEGRÉ DE DISSOCIATION	230
La nature de la dissociation saline.	232
L'HYPOTHÈSE D'ARRHÉNIUS : LA THÉORIE DES IONS LIBRES	"
Avantages de cette théorie	233
Défauts	235
LA THÉORIE DES IONS MOBILES	236
Considérations à l'appui.	237
Interprétation de la conductivité des solutions	240
Remarques : Hypothèse de la quadrivalence de l'oxygène	242
Conductivité développée par des dissolvants autres que l'eau.	243
Appendice : l'hydrolyse proprement dite	248

QUATRIÈME PARTIE

MÉCANIQUE CHIMIQUE

	Pages.
Introduction ; LA LOI DE GULDBERG ET WAAGE	250
I. — Les équilibres.	
A. — Les réactions réversibles	255
<i>a</i>) EN SYSTÈMES HOMOGÈNES	”
1. Équilibre d'éthérification et de saponification.	”
Remarque.	257
2. Action d'un acide sur un sel	258
La méthode thermochimique (<i>Thomsen</i>)	259
L' <i>avidité</i> des acides	262
La méthode picnométrique (<i>Ostwald</i>)	263
L' <i>avidité</i> des acides	268
3. La décomposition du gaz iodhydrique par la chaleur.	269
Remarques	271
<i>b</i>) EN SYSTÈMES NON HOMOGÈNES	”
1. L'action de la vapeur d'eau sur le fer	”
Remarque	273
2. L'équilibre $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	”
B. — Les dissociations	274
<i>a</i>) SYSTÈMES DISSOCIÉS HOMOGÈNES	”
1. La dissociation binaire en milieu gazeux	”
Remarques	275
2. La dissociation des électrolytes dissous	277
<i>b</i>) DISSOCIATION EN MILIEU NON HOMOGÈNE	278
1. Le carbonate de calcium	”
Remarque	279
2. Le sulfhydrate d'ammonium	”
3. Le carbamate d'ammonium	280
Appendice : Phénomènes de vaporisation et de dissolution	281

II. — La vitesse des réactions.

	Pages.
A. — Réactions à achèvement complet	283
a) UNIMOLÉCULAIRES	"
1. L'interversion du sucre de canne	"
Remarques	285
2. La catalyse de l'acétate de méthyle.	287
b) BIMOLÉCULAIRES	288
La saponification d'un éther par la soude	289
Remarques	291
c) TRIMOLÉCULAIRES	292
B. — Réactions réversibles, tendant vers un équilibre stationnaire	293
Ethérification de l'alcool par l'acide acétique	"
Remarques	295
Appendice : <i>L'influence de la température</i> sur la vitesse de réaction	297
<i>Les masses actives constantes</i>	"

III. — Degré de dissociation et affinité chimique.

Le degré de dissociation des acides dissous, et leur conductivité spécifique	302
Degré de dissociation et activité catalytique	303
Degré de dissociation et avidité	306
Le degré de dissociation des bases et leur activité chimique.	308
L'équation d'équilibre des électrolytes dissous	309
Signification de la constante K de l'équilibre électrolytique.	311
La théorie des solutions isohydriques	313

IV. — Suite à l'étude des équilibres.

La loi des phases	316
SYSTÈMES FORMÉS D'UNE SEULE SUBSTANCE	317
Les équilibres de l'eau	"
Remarques	321
SYSTÈMES FORMÉS DE DEUX SUBSTANCES	"
1. L'eau et un sel soluble (non hydraté)	"
2. L'eau et le chlorure ferrique	326
Remarques	330

	Pages.
3. La dissociation du carbonate de calcium	330
Remarque	331
LES SYSTÈMES CONDENSÉS	332
Le théorème de <i>Le Chatelier</i>	333
La température de transition	334

CINQUIÈME PARTIE

LA THERMODYNAMIQUE

I. — Notions générales.

Premier principe : La conservation de l'énergie	335
Deuxième principe : L'impossibilité d'un « <i>perpetuum mobile</i> » de <i>second ordre</i>	336
Terminologie	338
Équation générale d'une transformation	"
Transformation isothermique subie par un gaz idéal.	"
Transformations isothermiques d'une molécule-gramme de gaz.	339
Utilisabilité d'un processus.	340
Réversibilité et irréversibilité thermodynamiques	341
Cycle monothermique (réversible ou irréversible).	"
L'impossibilité d'un « <i>perpetuum mobile</i> » de <i>second ordre</i>	343
La diminution de l'énergie libre (<i>Helmholtz</i>).	344
Les cycles dis-isothermiques réversibles (<i>Carnot</i>)	345
Traitement isothermique d'une masse gazeuse.	"
" adiabatique " " " " " " " " " " "	"
Représentation graphique	347
Cycle dis-isothermique réversible (système gazeux)	348
Rendement du cycle.	351
Généralisation de la théorie	352
Remarques	354
L'ÉQUATION FONDAMENTALE D'UN PROCESSUS ISOTHERMIQUE RÉVERSIBLE	355
Les changements d'entropie (<i>Clausius</i>)	356
L'augmentation de l'entropie des systèmes naturels	361
La variation d'entropie du système et des sources	"
La dégradation de l'énergie	362

II. — Applications.

	Pages.
A. — Les changements d'état physique	363
La vaporisation d'un liquide	"
Variation de la chaleur de vaporisation d'après la température	364
Formules de <i>Clapeyron</i> et de <i>Clausius</i>	366
La fusion d'un solide	368
Variation de la chaleur de fusion d'après la température	"
Rapport entre ρ et la pression extérieure.	369
La sublimation d'un solide	370
B. — Les phénomènes osmotiques	371
La pression osmotique d'une solution et sa tension de vapeur	"
Pression osmotique et point d'ébullition	376
Valeur de la constante ébullioscopique	377
Pression osmotique et point de congélation	379
Valeur de la constante cryoscopique	380
C. — Les coefficients d'affinité (K) en thermodynamique	384
Calcul de U d'après l'équation de <i>van 't Hoff</i>	"
1° Pour la vaporisation d'une substance	"
(Exemple : l'eau)	386
2° Pour la vaporisation, accompagnée de dédoublement	387
(Sulfhydrate d'ammonium)	389
3° Pour la dissolution d'un corps solide	390
(Acide succinique)	391
4° Pour la dissolution accompagnée de dissociation totale	392
(Chlorure d'argent)	"
5° Pour la dissociation du peroxyde d'azote	393
6° Pour la dissociation électrolytique (dans l'eau)	398
D. — Le principe du moindre dérangement et la loi thermo- chimique du travail maximum.	399
Le principe du moindre dérangement (théorème de <i>Le Chatelier</i>)	"
La loi du travail maximum (<i>Berthelot</i>)	401
La genèse des systèmes surfroidis	403
E. — La théorie des piles électriques	406
Remarques préalables	"
<i>a) LES PILES DE CONCENTRATION</i>	407
1. Concentration différente des électrodes	"
2. Concentration différente des solutions qui baignent les électrodes	409
L'équation thermodynamique des piles de concentration	412
<i>b) LES PILES A RÉACTION CHIMIQUE</i>	"

	Pages.
Piles réversibles et piles irréversibles	412
Calcul de la force électromotrice d'une pile réversible	413
La formule thermodynamique de <i>von Helmholtz</i>	415
Couples d'oxydation et de réduction	416
La théorie de <i>Nernst</i>	417
Détermination de la différence de potentiel entre un métal et une solution saline	420
Appendice concernant la force électromotrice minima nécessaire pour l'électrolyse d'une solution.	422
NOTES ET ADDITIONS	425
TABLEAUX	432





EN VENTE CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Funck, M. Chef du laboratoire de bactériologie de l'Université de Bruxelles. — Manuel de bactériologie clinique. In-8° avec 7 planches coloriées hors texte. Cart.	6 00
Slosse. — Technique de chimie physiologique et pathologique. Préface de M. le docteur Heger, professeur à l'Université libre de Bruxelles. 1896. In-8°, 251 pages, fig. et pl., cart. toile anglaise	6 00
Mosselman et Hebrant. — Éléments de chimie physiologique. 1896. In-8°, xi-263 pages et 43 figures dans le texte.	5 00
Mosselman et Hebrant. — Précis de toxicologie vétérinaire. In-8°, 400 pages et figures	6 00
Thomas Sterry Hunt. — Un système chimique nouveau. Traduit de l'anglais par M. W. Spring, professeur à l'Université de Liège. 1889. In-8°, 224 pages	3 00
Colette. — Exercices de calcul intégral. 1894. In-8°, 112 pages	3 00
Herlant. — Étude descriptive des médicaments naturels d'origine végétale. In-8°, 786 pages, 27 cartes coloriées et 12 planches en photographie	22 50
Herlant. — Micrographie des poudres officinales. 40 planches photo-micrographiques par L. Herlant et G. Billen, accompagnées d'une texte explicatif. Cart. toile anglaise	5 00
Lameere A. — Manuel de la Faune de Belgique.	
Vol. I. Animaux non insectes. In-12° de xl-640 pages avec 701 fig. dans le texte et une carte. Cart. à l'anglaise	5 50
Vol. II. Insectes supérieurs. In-12° de 858 pages avec 721 fig. dans le texte, Cart. à l'anglaise	7 00