

ABRÉGÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

TOURS. — IMPRIMERIE DES LIS FRÈRES

ABRÉGÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

PAR
WILHELM OSTWALD
PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE LEIPZIG

Traduit avec l'autorisation de l'auteur

PAR
Georges CHARPY
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

PARIS
GEORGES CARRÉ, ÉDITEUR
58, RUE SAINT-ANDRÉ-DES-ARTS, 58
—
1893

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Ce livre a été écrit pour combler une lacune que m'a révélée ma propre expérience de l'enseignement. Il est destiné à répondre aux besoins des étudiants qui, sans vouloir se vouer à l'étude de la chimie générale, désirent se rendre compte des progrès récents effectués dans cette branche importante de la science. L'opinion de beaucoup de mes collègues m'a convaincu qu'il y avait actuellement besoin d'un ouvrage de ce genre.

Dans cet ordre d'idées, je me suis abstenu, autant que possible, de l'usage des formules mathématiques, et j'ai toujours recherché la clarté dans l'exposition. La tâche a été d'autant plus difficile que, étant données les études qu'effectuent la plupart des chimistes, je me suis vu dans la nécessité d'éviter l'emploi des mathématiques supérieures. Quand cela a été possible, j'ai appliqué des méthodes graphiques ; lorsqu'il a été impossible de donner une démonstration claire d'une façon élémentaire, je me suis contenté d'énoncer le résultat. On peut, il est vrai, en employant des calculs plus ou moins encombrants, donner une démonstration « élémentaire » de n'importe quel résultat : mais l'expérience a montré que ces longues pages de calcul ne constituaient pas une aide réelle pour la compréhension du sujet. J'ai aussi été conduit à adopter le procédé que j'ai suivi, dans l'espoir que le lecteur

qui ne connaît que les mathématiques élémentaires comprendra la nécessité d'acquérir au moins la connaissance des principes de l'analyse mathématique. Sans cela, il est possible (comme je m'efforce de le montrer dans cet ouvrage) de comprendre les méthodes et les résultats de la Chimie générale; mais ces connaissances sont indispensables, si l'on veut entreprendre un travail fructueux dans cet ordre d'idées.

Durant ces dernières années, les théories de la dissolution et de la dissociation électrolytique, dues à Van t'Hoff et Arrhenius, ont fait faire un pas considérable à la Chimie. J'espère non seulement avoir rendu service aux étudiants, en donnant un exposé élémentaire de ces mémorables théories et des expériences sur lesquelles elles sont basées, mais aussi avoir contribué à les faire accepter d'une façon générale par mes collègues de l'enseignement, ce qui ne saurait tarder beaucoup maintenant.

En raison du caractère général de cet ouvrage, j'ai donné seulement comme références les noms des auteurs et les dates de publication; cela suffira au besoin pour retrouver les mémoires originaux dans les index et catalogues bibliographiques qui sont actuellement très répandus.

W. OSTWALD.

Leipzig. Juillet 1889.

PREMIÈRE PARTIE

STECHEIOMETRIE¹

LIVRE PREMIER

RAPPORTS DES MASSES DANS LES COMBINAISONS CHIMIQUES

CHAPITRE I

LOIS FONDAMENTALES

La chimie est l'étude des substances, de leurs propriétés et de leurs transformations. Nous reconnaissons et différencions les objets du monde extérieur, en général, par leurs propriétés, c'est-à-dire par les actions qu'ils exercent directement ou indirectement sur les organes de nos sens. Si nous considérons les objets indépendamment des notions de position, de forme et de masse, c'est-à-dire seulement dans celles de leurs propriétés qui sont indépendantes de ces notions, nous les appelons des substances.

Nous pouvons aussi remarquer souvent que des corps donnés se transforment en d'autres ; par exemple, le bois en charbon, le vin en vinaigre, transformations dans lesquelles, au lieu du corps primitif,

¹ Nous conservons ici le mot stœchiométrie, bien qu'il soit encore peu usité en français. Ce terme, introduit par Richter, fournit une désignation commode pour l'ensemble des lois qui se rapportent à la masse des atomes, par opposition avec celles qui se rapportent à l'énergie des atomes (Trad.).

nous trouvons un autre corps, doué d'autres propriétés : ce sont des phénomènes chimiques.

De pareilles transformations chimiques sont soumises à des lois, dont la connaissance exacte, après avoir exigé un travail préparatoire qui a duré des siècles, ne nous a été acquise que depuis une centaine d'années. La plus générale de ces lois est celle qu'on a coutume d'appeler la loi de la *Conservation de la matière* ; on peut l'énoncer ainsi :

Dans toutes les réactions chimiques, la masse totale des corps en présence reste constante.

On sait qu'en un lieu déterminé les poids des corps sont proportionnels à leurs masses ; le principe est donc aussi valable pour les poids.

Actuellement nous sommes habitués à considérer la matière pondérable comme existant objectivement, et un pareil principe nous semble évident : cependant cette idée ne date guère que de cent ans. Le principe fut énoncé vers la fin du XVIII^e siècle par Lavoisier ; avant lui, il est vrai, plus d'un chercheur l'avait indiqué, mais le contraire avait été admis tout aussi souvent.

On peut démontrer ce principe en provoquant des réactions dans des espaces fermés, dans des ballons fermés à la lampe, par exemple ; jamais la réaction n'altérera, en quoi que ce soit, le poids du système total. Une démonstration bien plus grandiose nous est donnée par le système solaire. La durée de la gravitation des planètes autour du soleil dépend de leurs masses ; or, depuis les temps les plus reculés, la durée de l'année n'a pas subi de modification appréciable ; il faut donc en conclure que, malgré l'immense diversité des réactions qui ont lieu sur la terre comme sur le soleil, leurs masses n'ont pas subi la moindre variation.

On pourrait, en partant de là, se représenter les réactions chimiques de la façon suivante : les corps sont formés de matière indifférente qui, dans toute réaction chimique, acquiert des propriétés différentes de celles qu'elle possédait d'abord sans que toutefois cette matière elle-même subisse une réelle transformation.

Cette représentation a, en effet, prévalu assez longtemps. Mais les lois suivantes trouvées expérimentalement ne peuvent s'accorder avec elle.

Lorsqu'un corps se transforme en un autre, les masses des deux corps sont toujours dans un rapport constant.

Ainsi 100 parties de zinc donnent par la combustion 124,5 parties d'une poudre blanche d'oxyde de zinc, quelle que soit la quantité de zinc employée et quel que soit le mode de combustion. On peut même obtenir de l'oxyde de

zinc, doué de propriétés identiques, par des voies différant complètement de la combustion ordinaire ; on obtient toujours pour une quantité donnée de zinc une quantité proportionnelle d'oxyde.

Une pareille transformation d'un corps en un autre, de masse différente, ne peut, d'après la première loi, avoir lieu que si un deuxième corps, dont la masse s'ajoute à celle du premier, prend part à la réaction. A la loi précédente est donc intimement liée celle-ci :

Lorsque dans l'action réciproque de plusieurs corps il se forme de nouvelles substances, les masses des corps qui disparaissent comme celles des corps qui prennent naissance sont dans des rapports constants.

Ici il faut remarquer que les changements de propriétés des corps dans les réactions chimiques ont toujours lieu par bonds. Lorsqu'on transforme du zinc en oxyde de zinc, il est impossible d'observer des états intermédiaires, toute la masse du zinc perdant peu à peu ses propriétés pour prendre celles de l'oxyde : le zinc se transforme partie par partie. Si l'on interrompt la réaction, la partie du zinc qui a pu se transformer en oxyde est complètement oxydée, et la partie qui n'a pas été transformée est du zinc absolument identique au zinc initial. Il faut donc nécessairement en conclure que, pour qu'une substance existe, les parties composantes doivent être présentes en quantités absolument définies.

D'après la conception indiquée plus haut de la matière indifférente, on ne peut se rendre compte de la cause de ces lois. Aussi l'a-t-on abandonnée, et voici l'idée qu'on se fait maintenant de la nature des réactions chimiques.

Les corps sont composés de particules très petites, différentes, qui dans les réactions chimiques ne changent point de nature, mais seulement de disposition relative. La masse ne subit donc pas de changement. Les différentes substances contiennent des particules différentes dans des rapports différents, ce qui fait que chaque substance est composée d'espèces déterminées de particules dans des rapports définis (ou d'une espèce seulement de particules). Si l'on admet cette hypothèse, les lois expérimentales données plus haut en découlent nécessairement.

On appelle ces images intuitives de faits abstraits des hypothèses. Elles ne peuvent se présenter avec un degré de vérité égal à celui des lois abstraites : leur emploi repose sur l'organisation de l'esprit humain qui manie plus facilement les faits abstraits lorsqu'ils sont accompagnés d'une représentation faisant image. La valeur d'une hypothèse dépendra donc de la

facilité avec laquelle on pourra la manier, et aussi du nombre des faits dont elle rendra compte. La façon dont une hypothèse possède ces qualités permettra de décider s'il faut la conserver ou la rejeter. Il arrive ainsi souvent dans l'histoire des sciences qu'une pareille image, après avoir représenté un certain nombre de lois, doit être abandonnée parce que des lois nouvelles sont en désaccord avec elle. Il faut alors chercher une autre image ; on dit que l'ancienne hypothèse est fautive, mais cela n'est pas absolument correct, une hypothèse ne pouvant pas plus être réfutée que démontrée. L'hypothèse est un outil que l'on rejette aussitôt qu'il ne répond plus à l'état actuel de l'objet que l'on travaille.

L'hypothèse présentée plus haut sur la constitution des corps est bonne en ce sens qu'elle permet de représenter clairement les lois énoncées. En outre, elle montre encore son utilité en donnant le moyen de soupçonner des lois encore inconnues, et d'amener les investigations scientifiques de l'état de recherches sans but et sans ordre à l'état de marche progressive et sûre.

Les transformations des corps, liées à des variations de masse, ne peuvent donc avoir lieu, d'après la première loi, que si plusieurs corps se combinent en un seul ou que si un corps se décompose en plusieurs autres ; des phénomènes des deux espèces peuvent avoir lieu simultanément. Les corps qui se produisent dans la décomposition d'un corps (tels que la somme de leurs masses soit égale à la masse du corps décomposé) sont dits les parties constitutives de ce dernier. Si l'on soumet encore ces parties constitutives à de nouvelles décompositions, on réussit fréquemment à les séparer davantage ; mais à la fin on arrive à des corps qui résistent victorieusement à tous les agents de décomposition.

Dans l'esprit de l'hypothèse indiquée plus haut, il faut considérer ces corps indécomposables ou éléments comme les parties constitutives finales de tous les corps existants ; on admet que ceux-ci sont composés de particules très petites des éléments.

Cela correspond à ce fait que, lorsqu'on a combiné plusieurs éléments entre eux, on peut, par des moyens appropriés, séparer de nouveau ces éléments, sans que leurs quantités respectives aient varié.

Maintenant, nous pouvons nous demander : la matière est-elle divisible à l'infini ou non ? Comme l'infini ne peut être un résultat d'expérience, la question appliquée à la chimie, en tant que science expérimentale, n'a point de sens. Mais, si l'on veut se servir encore de l'hypothèse précédente, il faut admettre une divisibilité finie de la matière (la question de savoir si l'on pourrait se figurer une divisibilité plus avancée n'ayant même pas lieu d'être soulevée). Ce n'est en effet qu'avec cette supposition que l'hypothèse de l'existence des éléments tels quels, dans les combinaisons chimiques, signifie quelque chose.

Cette supposition est aussi soutenue par la loi remarquable trouvée par Dalton en 1808 :

Si une substance A se combine avec une substance B en plusieurs proportions, les masses de B qui se combinent avec une même masse de A sont entre elles dans des rapports rationnels simples.

Ainsi, par exemple, l'oxygène et l'azote, qui composent l'air atmosphérique, donnent plusieurs combinaisons. Celles-ci contiennent, pour 100 parties d'azote, 57,1, 114,3, 171,4, 228,5 et 285,7 parties d'oxygène. Ces chiffres sont dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5.

Notre hypothèse explique ainsi ce fait : admettons que la matière soit composée de particules très petites que nous appellerons dorénavant des atomes. Nous devons nous demander si tous les atomes d'un même corps sont identiques, ou si l'on peut les supposer différents comme des grains de sable. Si nous admettions cela, il serait par exemple possible d'obtenir deux échantillons d'eau de propriétés légèrement différentes, de même que l'on peut séparer le sable en une partie plus grossière et une plus fine. L'expérience semble au premier instant confirmer cette idée ; l'eau de rivière, l'eau de source, l'eau de mer sont différentes. Une analyse plus approfondie nous montre le contraire. Ces différentes espèces d'eau ne diffèrent que parce qu'elles ne sont pas pures, c'est-à-dire ne contiennent pas rien que de l'eau. Si, par des moyens appropriés, on élimine tous les corps étrangers, on obtient des échantillons d'eau rigoureusement identiques sous tous les rapports, et les mesures les plus exactes ne peuvent établir la plus petite différence.

Nous devons donc admettre que tous les atomes d'un corps pur sont rigoureusement identiques. La loi des proportions multiples de Dalton est une conséquence nécessaire de cette hypothèse. Une combinaison de A avec B en proportions variables ne peut avoir lieu en effet que si un atome de A se combine à un, deux, trois, etc... atomes de B.

Il est également possible que deux ou trois atomes de A se combinent à un, deux, trois, etc., atomes de B ; mais les nombres des atomes de A et de B seront toujours entiers, et par conséquent les quantités de B combinées avec une certaine quantité de A seront dans des rapports entiers.

D'après cela l'hypothèse atomique nous conduit immédiatement à une autre conclusion. Si réellement cette hypothèse est d'accord avec les faits, les rapports des masses dans les combinaisons chimiques dépendront des masses des différents atomes. Sans avoir à nous occuper de la détermination des masses absolues des atomes, nous pouvons conclure que dans toutes les combinaisons des éléments entre eux les rapports des masses peuvent être représentés par des nombres (ou des

multiples de ceux-ci) qui sont constants pour chaque élément, et qui représentent la masse relative d'un atome de cet élément.

Ainsi l'hydrogène se combine avec l'oxygène dans le rapport de 1 : 8, avec le soufre dans le rapport de 1 : 16. Il faut d'après cela que toutes les combinaisons de soufre et d'oxygène soient représentées par $m8 : n16$, m et n étant des nombres entiers. En fait on connaît des combinaisons d'oxygène et de soufre dans lesquelles les rapports des masses des deux éléments sont $2 \times 8 : 16$ et $3 \times 8 : 16$, et point d'autres.

Lorsque la découverte de la loi des proportions multiples amena Dalton à l'hypothèse atomique, il en tira immédiatement ces conséquences, et les trouva vérifiées dans la réalité. Mais le nombre et la nature de ces expériences n'étaient pas suffisants pour établir définitivement un principe de cette importance. Berzélius résolut ce problème d'une manière magistrale. Lui et tous ses successeurs arrivèrent à la même conclusion : toutes les conséquences nécessaires de la théorie atomique se vérifient rigoureusement.

Une concordance si complète et si profonde des lois abstraites déterminées expérimentalement avec les représentations figurées que nous nous sommes faites dans l'hypothèse atomique des causes de ces lois nous autorise à attendre à l'avenir une concordance absolue entre l'hypothèse et la réalité. En fait, tout l'ensemble des connaissances chimiques peut être mis d'accord avec la théorie atomique, et être représenté par elle. Nous nous servirons dans la suite continuellement de cette image. Mais nous rappelons encore, une fois pour toutes, que l'hypothèse atomique n'est qu'une image, qui représente admirablement les propriétés et les actions des corps telles que nous les connaissons aujourd'hui. La vraie nature de la matière nous est aussi inconnue qu'indifférente.

Pour finir ce chapitre, résumons brièvement la théorie des combinaisons chimiques, telle qu'elle ressort de l'hypothèse atomique.

Toutes les substances sont composées de particules de grandeur finie, mais très petite, que l'on nomme atomes. Tout corps indécomposable ou élément est formé d'atomes de mêmes nature, forme et masse. Si entre plusieurs éléments une combinaison chimique se produit, les atomes de ces divers éléments se groupent de telle façon, qu'un nombre déterminé (petit en général) d'atomes des éléments réagissants forme un atome composé, qu'on appelle molécule. Toutes les molécules d'une combinaison chimique donnée contiennent le même nombre d'atomes élémentaires composants, rangés dans le même ordre. Si ces mêmes éléments peuvent donner des combinaisons différentes, les molécules de celles-ci diffèrent par le nombre ou au moins par l'arrangement des atomes élémentaires composants.

CHAPITRE II

LES CORPS SIMPLES

La seule méthode qui permette de reconnaître si un corps est simple ou composé, s'il est un élément ou une combinaison, consiste à le supposer composé et à lui appliquer tous les moyens de décomposition que l'on connaît. Si, dans toutes les transformations qu'on lui fait subir, on obtient toujours des produits de poids plus élevé et jamais de produits de poids moindre, la transformation étant supposée complète et toutes les pertes évitées, il ne reste plus qu'à considérer ce corps comme un corps simple.

Le concept d'un corps simple, dans le sens chimique, est donc celui d'un corps *non décomposé* et non pas celui d'un corps *non décomposable*; ce concept est donc jusqu'à un certain point variable, il dépend beaucoup des moyens de l'analyse chimique; il faut se garder d'affirmer qu'un élément est un corps aussi simple que son nom semble l'indiquer.

Il est certain que nous ne pouvons pas décider si nos corps simples sont vraiment indécomposables; mais nous pouvons décider si ces corps sont de même ordre ou non. Les faits, presque sans exception, conduisent à admettre que, si les éléments sont composés, ils le sont tous au même degré. Si la décomposition d'un des corps simples actuels, du cuivre par exemple, réussissait, on en conclurait presque sûrement que tous les autres corps simples sont décomposables d'une manière analogue. Les raisons qui provoquent cette conclusion seront indiquées plus loin, lors de la discussion des propriétés des corps simples et des relations qui existent entre leurs valeurs numériques.

Le nombre des corps simples connus jusqu'ici est d'environ 70 ; on ne peut le donner exactement, certains corps, considérés comme simples, n'étant pas encore complètement étudiés. Voici les noms de ceux qui sont indiscutables :

Aluminium.	Al	Gallium	Ga	Rhodium.	Rh
Antimoine	Sb	Germanium	Ge	Rubidium.	Rb
Argent.	Ag	Glucinium. Gl ou Be		Ruthénium.	Ru
Arsenic.	As	Hydrogène.	H	Samarium.	Sa
Azote.	N ou Az	Indium.	In	Scandium	Sc
Baryum	Ba	Iode	I	Sélénium.	Se
Bismuth.	Bi	Iridium.	Ir	Silicium	Si
Bore	B	Lanthane.	La	Sodium.	Na
Brome	Br	Lithium	Li	Soufre	S
Cadmium.	Cd	Magnésium	Mg	Strontium	Sr
Cæsium	Cs	Manganèse.	Mn	Tantale.	Ta
Calcium	Ca	Mercure	Hg	Tellure.	Te
Carbone	C	Molybdène.	Mc	Thallium.	Tl
Cerium.	Ce	Nickel	Ni	Thorium.	Th
Chlore	Cl	Niobium	Nb	Titane	Ti
Chrome	Cr	Or	Au	Tungstène . W ou Tu	
Cobalt	Co	Osmium	Os	Uranium	U
Cuivre	Cu	Oxygène.	O	Vanadium	V
Didyme.	Di	Palladium	Pd	Ytterbium	Yb
Erbium.	Er	Phosphore.	P	Yttrium	Y
Étain.	Sn	Platine.	Pt	Zinc	Zn
Fer.	Fe	Plomb	Pb	Zirconium	Zr
Fluor.	Fl	Potassium	K		

L'étude générale des propriétés des corps simples faisant partie de la chimie descriptive, nous n'avons pas à nous en occuper ici. Remarquons seulement que la grande majorité des éléments appartient à la classe des métaux, dont les propriétés très voisines fournissent un des arguments qui portent à considérer les éléments comme des corps de même ordre.

A côté des noms des éléments se trouvent leurs symboles abrégés. De pareilles représentations symboliques des corps existaient déjà dans les temps anciens, où, en particulier, les métaux étaient représentés par les signes des planètes. Ces symboles n'avaient d'abord qu'une signification qualitative et ne représentaient que le nom de l'élément correspondant. Avec le développement de l'hypothèse atomique les symboles des corps simples reçurent une signification plus étendue, *quantitative*, et représentèrent un atome du corps simple correspondant. Dalton, aussitôt après avoir proposé l'hypothèse atomique, forma un

pareil système de symboles ; mais ces symboles ayant été pris arbitrairement exigeaient un grand effort de mémoire. Ce fut Berzélius qui donna le premier un système pratique, en prenant la première lettre du nom latin du corps, suivie, le cas échéant, d'une seconde, pour représenter un atome de l'élément en question ; ces signes peuvent alors se graver facilement dans la mémoire.

Les combinaisons chimiques sont représentées en écrivant à côté les uns des autres les signes des éléments qui les composent. Si plusieurs atomes d'un même élément se trouvent dans la combinaison, on ne les écrit pas en général séparément, mais on indique leur nombre en facteur du signe atomique. Il est d'usage de ne pas mettre ce facteur, comme en mathématiques, devant le symbole qu'il multiplie, mais à la place de l'indice ou de l'exposant. Cela ne peut guère entraîner d'erreur, et dans les formules compliquées cela fait gagner de la place.

Les formules chimiques n'indiquent pas seulement l'espèce et le nombre des atomes. Elles donnent tout d'abord, si on connaît les poids atomiques relatifs, les rapports des masses des éléments contenus dans la combinaison. De plus, on cherche à représenter au moyen de ces formules les relations plus ou moins intimes qui lient les différents atomes dans le groupement ou la molécule considérée. C'est dans cette intention que l'on écrit les formules de constitution dans lesquelles ces relations sont représentées par l'arrangement dans l'espace des différents symboles.

CHAPITRE III

LES POIDS ATOMIQUES

D'après les considérations exposées à la fin du chapitre premier il existe pour chaque corps simple un nombre déterminé qui, par lui-même ou par un de ses multiples entiers, détermine la quantité de ce corps qui entre dans les combinaisons. Ce nombre, poids ou, plus exactement, masse de combinaison, ne peut d'abord être déterminé que relativement, c'est-à-dire qu'il faut le fixer arbitrairement pour un certain corps, et rapporter tous les autres à celui-là.

Dans le sens de l'hypothèse atomique, ces nombres ne sont autres que les masses ou poids relatifs des atomes, d'où le nom usuel de poids atomiques. Il serait plus logique de les appeler masses atomiques, car c'est bien de la masse de ces particules très petites qu'il s'agit et non de leur poids, variable d'un lieu à l'autre. Dans la suite nous emploierons cependant le nom incorrect de poids atomique, car il est usité dans tous les écrits de chimie, et aucune erreur importante n'est à craindre par suite de son emploi.

La détermination des poids relatifs de combinaison ou poids atomiques était la question la plus importante qui se présentât après la découverte des lois fondamentales de la chimie expérimentale. En effet, une fois ces constantes déterminées exactement, on pouvait calculer avec la même approximation les rapports des masses dans toutes les combinaisons chimiques, après avoir déterminé par l'analyse, d'une façon seulement approchée, les nombres respectifs des différents atomes.

Au début Berzélius fut presque le seul qui se consacra à ce travail ; il le

conduisit avec une sûreté et une exactitude remarquables pour l'époque. Aussi ses nombres jouissaient-ils d'une grande confiance, surtout sur le continent. En Angleterre on se servait, en s'appuyant sur une hypothèse que nous étudierons plus loin, de nombres un peu différents. Mais, lorsque les vérifications faites par Turner eurent confirmé les nombres de Berzélius d'une façon éclatante, on eut la plus grande confiance dans leur exactitude.

Cependant, des analyses de combinaisons organiques, ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, faites par les observateurs les plus soigneux, aboutirent à des résultats qui donnaient pour la somme des composants un poids plus élevé que celui qui avait été pris pour l'analyse. Comme dans l'analyse on pesait du carbone à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène à l'état d'eau, la quantité d'élément supposée contenue dans l'un ou dans l'autre de ces composés devait être trop forte. Des recherches de Liebig et Redtenbacher, Dumas et Stas, Erdmann et Marchand, faites pour vérifier cette conclusion, montrèrent que Berzélius avait fait, dans la détermination du poids atomique du carbone, une erreur assez grossière, de deux pour cent environ.

Cette découverte, très inattendue (1841), produisit une véritable panique parmi les chimistes. Autant on avait estimé les nombres de Berzélius, autant on s'en défia, et cette défiance ne fut qu'augmentée par la façon dont Dumas posa la question.

Une active revision des chiffres donnés par Berzélius fut commencée; on arriva à ce résultat que cette faute de Berzélius était de beaucoup la plus grande, sinon l'unique; les nombreuses déterminations nouvelles ne servirent qu'à démontrer l'exactitude des autres valeurs données par ce consciencieux expérimentateur. Dumas expia d'ailleurs sa méfiance, car un travail qu'il publia plus tard, travail très étendu portant sur un grand nombre de poids atomiques, perdit presque toute sa valeur, par suite d'une erreur dans la principale méthode.

Dans la suite, des revisions et de nouvelles déterminations des poids atomiques ont été faites à diverses reprises. Deux fois elles reçurent une impulsion particulière. En premier lieu une hypothèse émise par Prout et Meinecke, d'après laquelle tous les poids atomiques seraient des multiples de celui de l'hydrogène, provoqua un grand nombre de travaux très exacts, en particulier ceux de Stas, qui n'ont pas été surpassés. Plus tard une relation, découverte par Mendeleïeff et L. Meyer, entre les masses des atomes et leurs autres propriétés occasionna de nombreuses recherches, parce que, dans certains cas, on arrivait à des résultats contraires à la loi générale; ceci pouvait tenir à une détermination insuffisante des valeurs des poids atomiques, et exigeait une nouvelle revision.

Comme on ne peut actuellement déterminer les poids atomiques que d'une façon relative, il faut fixer tout d'abord le terme de comparaison, c'est-à-dire prendre arbitrairement le poids atomique d'un corps simple quelconque.

Dalton avait pris comme point de départ l'hydrogène, dont la masse est la plus faible. Berzélius abandonna dans la suite cette unité pour des raisons d'utilité pratique. Il existe en effet très peu de combinai-

sons hydrogénées qui se prêtent à une analyse exacte, ce qui fait que souvent on ne peut établir qu'indirectement le rapport entre le poids atomique du corps et celui de l'hydrogène. L'oxygène au contraire forme avec presque tous les corps des combinaisons très propres à l'analyse, et Berzélius le prit comme point de départ en le posant égal non pas à 1, mais à 100, afin d'obtenir des valeurs commodes pour les autres corps. Actuellement, on est revenu à l'unité de Dalton, parce que l'hydrogène est devenu à d'autres points de vue un corps pouvant servir d'étalon en chimie. Alors s'est élevée la difficulté pratique suivante : toutes les valeurs des poids atomiques calculées par rapport à l'oxygène (et elles forment la majorité) doivent être transformées à l'aide du rapport hydrogène-oxygène. Or, ce rapport n'est pas connu avec toute l'exactitude désirable ; l'erreur possible sur sa détermination est beaucoup plus grande que celle d'un grand nombre de poids atomiques déterminés par rapport à l'oxygène ; par cette méthode de calcul on entacherait donc ces nombres d'une erreur inutile.

Le plus sage est en réalité de conserver pour la forme l'unité de Dalton, mais de revenir pour la pratique à celle de Berzélius, en prenant arbitrairement le nombre 16 pour le poids atomique de l'oxygène, qui est environ seize fois plus grand que celui de l'hydrogène.

Cette façon d'agir est la même que celle qui a été trouvée seule pratique pour la détermination de l'unité de longueur. Le mètre devait, à son origine, être la dix-millionième partie du quadrant terrestre ; mais, comme la détermination de cette longueur au moyen de mesures géodésiques est beaucoup moins exacte que les copies qu'on peut faire de cette longueur, on court le risque d'obtenir un mètre différent à chaque nouvelle mesure du méridien. Aussi a-t-on convenu de considérer comme mètre réel l'étalon construit à Paris lors de la première mesure du degré faite en vue de déterminer le mètre, et a-t-on complètement abandonné son rapport avec le quart du méridien terrestre.

C'est de la même façon que l'on a fixé récemment l'unité de résistance électrique, en prenant arbitrairement une valeur peu éloignée de la valeur théorique ; c'est de la même manière qu'on doit agir en chimie ; dans cet ouvrage on procédera toujours ainsi.

Parmi les nombreux travaux effectués en vue de déterminer les poids relatifs des atomes, quelques-uns seulement seront examinés ici. On indiquera toutefois, au moyen d'exemples, les méthodes les plus importantes.

Le poids atomique de l'hydrogène est très voisin de 1, si l'on pose celui de l'oxygène égal à 16. La première détermination à peu près

exacte fut faite en 1819 par Berzélius et Dulong, d'après une méthode qui fut conservée par presque tous leurs successeurs.

Elle consiste à faire passer de l'hydrogène aussi pur et aussi sec que possible sur de l'oxyde de cuivre chauffé. L'hydrogène réduit l'oxyde pour former avec son oxygène de l'eau que l'on recueille dans des récipients spéciaux; les vapeurs doivent être retenues au moyen de corps hygroscopiques, acide sulfurique ou anhydride phosphorique. Dans les essais des savants cités plus haut, la quantité d'eau obtenue fut de 30,519 grammes. L'oxyde de cuivre, qui avait été pesé avant et après les essais, avait perdu 27,129 grammes de son poids. Cela représente l'oxygène contenu dans l'eau; le poids de l'hydrogène est donc $30,519 - 27,129 = 3,390$ grammes.

On suppose qu'il existe dans l'eau un atome d'oxygène pour deux d'hydrogène; si la masse du premier est égale à 16, on a l'égalité suivante dans laquelle x représente le poids atomique de l'hydrogène :

$$\frac{16}{2x} = \frac{27,129}{3,390}$$

d'où

$$x = \frac{16 \times 3,390}{2 \times 27,129} = 0,9997.$$

Des expériences analogues ont été faites plus tard par Dumas, ainsi que par Erdmann et Marchand, et ont conduit au même résultat.

Dans ces derniers temps (1887) Cooke et Richard ont procédé d'une façon inverse; ils ont comprimé de l'hydrogène dans un ballon préalablement purgé d'air, et l'ont brûlé au moyen d'oxyde de cuivre porté au rouge.

On pesait l'hydrogène et l'eau formée, la différence donnait le poids de l'oxygène. Cette façon d'agir évite l'inconvénient qu'il y a à obtenir le poids de l'hydrogène comme différence de deux nombres beaucoup plus grands, mais elle contient une autre source d'erreur : l'hydrogène pur est très difficile à obtenir, et toute impureté provenant de la présence de gaz étrangers, tous beaucoup plus lourds que l'hydrogène, entraîne une erreur considérable.

Enfin E.-H. Keiser (1888) a aussi évité cette erreur de la manière suivante. Le palladium métallique absorbe l'hydrogène en quantités assez considérables et l'hydrogène seulement; par une légère élévation de température il l'abandonne entièrement. Du palladium fut donc chargé d'hydrogène dans un récipient; puis le gaz chassé par la

chaleur fût brûlé au moyen d'oxyde de cuivre. On pesait l'hydrogène et l'eau, la différence donnait le poids de l'oxygène. En dix essais 6,55880 grammes d'hydrogène donnèrent 58,86263 grammes d'eau, ce qui donne le poids atomique $H = 1,0032$. Ce nombre est le plus probable de tous ceux qui ont été déterminés jusqu'ici.

Des valeurs voisines ont été déduites de la détermination des poids spécifiques de l'oxygène et de l'hydrogène, en s'appuyant sur ce que les deux gaz se combinent, en volume, dans le rapport de $\frac{1}{2}$. Les déterminations des poids spécifiques ont été faites à des époques très différentes et par des expérimentateurs différents. Les chiffres de Regnault donnaient $H = 1,0025$; les valeurs déterminées avec beaucoup de soin par lord Rayleigh conduisent à $H = 1,0055$, en tenant compte du nouveau travail de Scott d'après lequel le rapport des volumes des deux gaz n'est pas exactement $\frac{1}{2}$, mais $\frac{1}{1,9965}$. Cependant ces nombres ne méritent qu'une confiance limitée, parce que jusqu'à présent la préparation d'hydrogène absolument pur est un problème non résolu.

Un bon exemple de méthode un peu plus compliquée pour la détermination de poids atomiques est la méthode donnée, également par Berzélius, pour le chlore, le potassium et l'argent, et employée plus tard par plusieurs chimistes, en particulier par Marignac et Stas.

On décompose d'abord du chlorate de potassium, $KClO^3$, par la chaleur, d'après la formule $KClO^3 = KCl + 3O$.

Dans un essai de ce genre Stas avait pris 127,2125 grammes de chlorate, et obtenu un résidu de 77,4023 grammes de chlorure de potassium, par conséquent 49,8102 grammes d'oxygène s'étaient dégagés. Comme le chlorate de potassium contient trois atomes d'oxygène, on peut écrire l'égalité suivante dans laquelle x désigne le poids de chlorure de potassium représenté par sa formule KCl :

$$\frac{3 \times 16}{x} = \frac{49,8102}{77,4023} \quad x = 74,590.$$

Le poids de chlorure de potassium est donc 74,590, c'est-à-dire que la somme des poids atomiques du chlore et du potassium a cette valeur.

Pour avoir séparément les valeurs des poids atomiques, on déterminait, en partant du chlorure de potassium, le poids représenté par la formule du chlorure d'argent. A cet effet, on précipitait un poids connu de chlorure de potassium par un sel d'argent en excès; le chlorure

d'argent obtenu était pesé et lavé. De cette manière, Marignac (1846) obtint, en partant de 14,427 grammes de chlorure de potassium, 27,732 grammes de chlorure d'argent; on déduit de là que le poids atomique de ce dernier est donné par l'équation :

$$\frac{74,590}{x} = \frac{14,427}{27,732} \quad x = 143,39.$$

Enfin on détermine la proportion de chlore et d'argent dans le chlorure d'argent en transformant un poids connu d'argent en chlorure d'argent dont on déterminait aussi le poids. La transformation peut avoir lieu de différentes manières : on peut chauffer de l'argent dans un courant de chlore, l'argent brûle et se transforme en chlorure; ou bien on peut le dissoudre dans l'acide azotique pour former de l'azotate d'argent, et transformer ensuite ce sel en chlorure d'argent au moyen d'acide chlorhydrique ou de chlorure d'ammonium. On arrive toujours, quelle que soit la méthode, au même rapport entre l'argent et le chlorure d'argent.

Parmi les essais qui ont été faits, citons-en un de Stas dans lequel 101,519 grammes d'argent brûlés dans du chlore donnèrent 134,861 grammes de chlorure d'argent.

Comme le poids représenté par la formule de ce dernier a été trouvé plus haut égal à 143,39, on obtient le poids atomique de l'argent par l'égalité suivante :

$$\frac{143,39}{x} = \frac{134,861}{101,519} \quad x = 107,94.$$

Le poids atomique de l'argent est donc $\text{Ag} = 107,94$.

Par conséquent, puisque $\text{AgCl} = 143,39$, le poids atomique du chlore doit être $143,39 - 107,94 = 35,45$.

Si l'on retranche maintenant cette valeur $\text{Cl} = 35,45$ de la valeur déterminée en première ligne $\text{KCl} = 74,59$, on a le poids atomique du potassium $\text{K} = 39,14$.

Les recherches les plus exactes et les plus dignes de confiance sur les poids atomiques ont été faites par J.-S. Stas (1860-65); elles comprennent les corps simples : Argent, Chlore, Brome, Iode, Potassium, Sodium, Lithium, Soufre, Azote et Plomb. Pour les quatre premiers corps il changea la méthode de Berzélius en ce sens qu'au lieu de chlorate de potassium, par exemple, il décomposait du chlorate d'argent AgClO_3 .

Il obtenait ainsi immédiatement le poids représenté par la formule du chlorure d'argent, et, par la détermination du rapport du chlore et de l'argent, les poids atomiques des deux corps simples.

Des essais analogues avec le bromate et l'iodate d'argent donnèrent, après détermination des rapports des éléments dans le bromure et l'iodure, les valeurs relatives au brome et à l'iode, et deux nouvelles valeurs complètement indépendantes pour l'argent. Il est singulièrement remarquable que ces valeurs du poids atomique de l'argent, complètement indépendantes, déterminées par l'intermédiaire de corps très différents, concordent d'une manière absolue. C'est une des plus brillantes démonstrations de l'excellence de la théorie atomique.

Pour le soufre, Stas agit de la manière suivante : d'une part, il réduisit par l'hydrogène du sulfate d'argent Ag^2SO^4 , à l'état d'argent ; d'autre part, il transforma, par action directe du soufre, l'argent en sulfure d'argent, Ag^2S . Le calcul est le suivant :

150 grammes d'argent chauffés dans la vapeur de soufre donnent 172,2765 grammes de sulfure d'argent. D'autre part, 81,023 grammes de sulfate d'argent donnent 56,071 grammes d'argent. Comme dans le sulfate d'argent, le rapport de l'argent au soufre est le même que dans le sulfure ; il s'ensuit que dans les 81,023 grammes de sulfate il y a, outre les 56,071 grammes d'argent, 8,3275 grammes de soufre. Les 16,6247 grammes qui restent sont de l'oxygène. Il faut maintenant que la masse de quatre atomes d'oxygène soit à celle d'un atome de soufre comme 16,6247 est à 8,3275, d'où l'égalité :

$$\frac{4 \times 16}{x} = \frac{16,6247}{8,3275} \quad x = 32,06.$$

Le poids atomique du soufre est donc $\text{S} = 32,06$.

Pour les trois métaux alcalins Stas se servit de la méthode du titrage à l'argent, primitivement inventée par Gay-Lussac dans un tout autre but, et que Pelouze (1845) avait le premier appliquée à la détermination des poids atomiques. Si l'on ajoute peu à peu à la solution d'un chlorure de petites quantités d'une solution d'un sel d'argent de titre connu, on peut facilement déterminer l'instant où tout le chlore est transformé en chlorure d'argent, par le fait que dans le liquide clarifié une goutte de solution d'argent ne produit plus de trouble. Ainsi, par exemple, on avait pesé 10,5249 grammes de chlorure de sodium ; ils nécessitèrent une quantité de solution titrée contenant 19,4160 grammes d'argent (dissous dans l'acide azotique). Si x est le

poids représenté par la formule du chlorure de sodium, on a, celui de l'argent étant 107,94 :

$$\frac{x}{107,94} = \frac{10,5249}{19,4160}$$

$$x = 58,510.$$

On obtient ainsi le poids du chlorure employé; si l'on en retranche le poids atomique du chlore, 35,45, on obtient celui du sodium $\text{Na} = 23,06$.

On a trouvé d'une manière analogue $\text{Li} = 7,030$.

Pour l'azote, Stas se servit d'une méthode primitivement donnée par Penny (1839).

Un poids connu de chlorure de potassium fut transformé par une ébullition prolongée en présence d'acide azotique en azotate de potassium. Dans un des essais, on obtint avec 48,9274 grammes de chlorure de potassium, 66,3875 d'azotate de potassium. Si x est le poids représenté par la formule de ce dernier, celui du chlorure de potassium étant 74,59 (v. page 14), on a :

$$\frac{x}{74,59} = \frac{66,3875}{48,9274} \quad x = 101,175.$$

Comme l'azotate de potassium a pour formule KAzO_3 , il faut retrancher du chiffre obtenu $\text{K} = 39,14$ et $3\text{O} = 48,00$, d'où $\text{Az} = 14,04$. Des essais faits par Stas sur le chlorure de sodium et le chlorure de lithium donnèrent le même résultat.

Une autre méthode plus simple consistait à transformer l'argent en azotate d'argent.

Dans un de ces essais 77,2684 grammes d'argent donnèrent 121,6749 grammes d'azotate; donc

$$\frac{x}{107,94} = \frac{121,6749}{77,2684} \quad x = 169,97.$$

Le poids représenté par la formule de l'azotate d'argent AgAzO_3 est égal à 169,97. En retranchant $\text{Ag} = 107,94$ et $3\text{O} = 48,00$, on obtient le poids atomique de l'azote $\text{Az} = 14,03$.

Les recherches décrites plus haut donnent des exemples des différentes méthodes générales d'après lesquelles on peut déterminer les poids atomiques.

Dans ce qui va suivre on indiquera brièvement pour tous les corps simples les méthodes d'après lesquelles les poids atomiques furent déterminés dans les différents cas, ainsi que les chiffres les plus exacts que l'on a obtenus.

1. Aluminium. — Berzélius (1812) avait obtenu, par décomposition au rouge du sulfate d'aluminium, le chiffre $\text{Al} = 27,32$. Le monde chimique se contenta pendant plus de trente ans de cette valeur, déterminée par une seule expérience, au début même de ce genre de recherches, jusqu'à ce que Tissier (1858) et d'autres après lui déterminassent à nouveau la constante. La valeur actuellement admise comme exacte a été déterminée par Mallet (1880) ; il obtint par la décomposition au rouge de cristaux d'alun ammoniacal $(\text{AzH}^4)^2 \text{Al}^2 (\text{SO}^4)^4 24\text{H}^2\text{O} : \text{Al}^2\text{O}^3$, d'où $\text{Al} = 27,12$; par le titrage au moyen de l'argent du bromure d'aluminium $\text{Al} = 27,11$; par la combustion de l'hydrogène développé dans l'action d'un poids connu d'aluminium sur de la potasse caustique, $(2 \text{Al} : 3\text{H}^2\text{O}) \text{Al} = 27,05$; enfin en mesurant la quantité d'hydrogène dégagé, $\text{Al} = 27,04$. La valeur la plus probable du poids atomique est $\text{Al} = 27,08$.

2. Antimoine. — Jusqu'en 1856 la valeur de ce poids atomique n'était qu'imparfaitement connue. En réduisant la stibine naturelle d'Arnsberg au moyen de l'hydrogène $(\text{Sb}^2\text{S}^3 : 2\text{Sb})$, Schueider obtint (1856) $\text{Sb} = 120,6$. Il est vrai que Dexter obtint simultanément, en transformant l'antimoine en tétroxyde au moyen de l'acide azotique $(2\text{Sb} : \text{Sb}^2\text{O}^4)$ des chiffres plus élevés, que semblaient confirmer les titrages à l'argent du chlorure d'antimoine communiqués par Dumas (1859) ; mais des recherches plus approfondies de Cooke (1880) démontrèrent l'exactitude de la valeur donnée par Schneider. L'erreur dans les déterminations de Dumas est causée par ce fait que les chlorures aussi facilement décomposables que celui d'antimoine ne peuvent presque jamais être obtenus à l'état de pureté. La moindre trace de vapeur d'eau donne de l'oxychlorure, pendant qu'il se dégage du gaz chlorhydrique, et l'on ne peut pas séparer complètement l'oxychlorure du chlorure dans la distillation. Le produit ainsi obtenu contient trop peu de chlore, et l'on arrive à un poids atomique trop grand.

Les expériences de Cooke consistaient en synthèses du sulfure d'antimoine $(2\text{Sb} : \text{Sb}^2\text{S}^3)$, en déterminations du brome dans le bromure d'antimoine $(\text{SbBr}^3 : 3\text{AgBr})$, titrages du bromure d'antimoine au moyen de solutions d'argent $(\text{SbBr} : 3\text{Ag})$ et en déterminations d'iode dans l'iodure d'antimoine $(\text{SbI}^3 : 3\text{AgI})$. La moyenne est $\text{Sb} = 120,2$. Ce chiffre a été confirmé depuis à plusieurs reprises. Des essais, basés sur un nouveau principe, ont été faits par Pfeiffer (1881) et par Popper (1887). D'après la loi de l'électrolyse de Faraday (v. plus loin) le même courant sépare dans des électrolytes différents des quantités équivalentes des corps simples. Si donc on fait passer le même courant successivement dans une solution d'argent et une solution d'antimoine, les quantités de métal séparées de part et d'autre doivent être dans le rapport des « équivalents », c'est-à-dire $\text{Sb} : 3\text{Ag}$. De cette manière on obtint $\text{Sb} = 120,7$. Une série d'essais dus à Bongartz (1883), dans laquelle le soufre du sulfure d'antimoine était transformé en sulfate de baryum $(\text{Sb} : \text{BaSO}^4)$

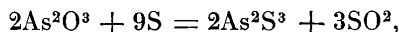
donna Sb = 120,1. On peut donc adopter comme moyenne probable la valeur Sb = 120,3.

3. Argent. — Le poids atomique de l'argent a toujours été déterminé en même temps que ceux du chlore et du potassium (v. p. 15) et nous renvoyons le lecteur aux méthodes indiquées pour ces éléments. Le chiffre actuellement admis, et il doit être considéré comme le mieux connu de tous les poids atomiques, a été déterminé par Stas suivant cinq méthodes différentes, dont voici les résultats :

Analyse du chlorate de potassium et détermination du rapport	
KCl : Ag	107,940
Analyse du chlorate d'argent et synthèse du chlorure d'argent.. . . .	
	107,941
Analyse du bromate et synthèse du bromure d'argent	
	107,923
Analyse de l'iodate et synthèse de l'iodure d'argent	
	107,937
Analyse du sulfate et synthèse du sulfure d'argent	
	107,927

La valeur moyenne est $\text{Ag} = 107,938$, et l'erreur probable comporte moins de quatre unités du dernier rang. C'est une précision qui a été rarement atteinte dans les sciences exactes, et presque jamais dépassée.

4. Arsenic. — On n'a pas fait beaucoup de recherches sur ce corps simple. Une méthode intéressante a été employée par Berzélius (1818) : il chauffait de l'acide arsénieux avec du soufre en excès. La diminution de poids provoquée par le dégagement de l'anhydride sulfureux, d'après l'équation



fournit les données nécessaires. Le chiffre admis actuellement est celui déterminé par Pelouze (1845) et Dumas (1839) en titrant le chlorure d'arsenic par l'argent, $\text{As} = 75,0$.

5. Azote. — Pour ce corps simple un très grand nombre de méthodes différentes ont été employées. Berzélius détermina d'abord (1811) le rapport entre le chlorure d'ammonium et le chlorure d'argent. Plus tard il s'appuya sur ce principe que les poids spécifiques des éléments gazeux sont dans le rapport de leurs poids atomiques (v. plus loin), et détermina le chiffre qu'il considérait comme exact d'après des pesées de gaz oxygène et azote qu'il fit avec Dulong (1820). Turner (1833) détermina le rapport entre l'azotate et le chlorure d'argent, entre l'azotate et le sulfate de baryum, entre l'azotate et le sulfate de plomb. Penny (1839), qui fit ses déterminations remarquablement exactes par les moyens les plus simples, transforma par ébullition avec de l'acide azotique du chlorate de potassium en azotate de potassium, de même du chlorure de potassium en azotate, et inversement. Ensuite il déduisit le poids atomique de l'azote du rapport entre l'argent et l'azotate d'argent, entre l'azotate d'argent et le chlorure d'argent. Ses résultats sont presque identiques à ceux obtenus par Stas qui sort les plus exacts que nous possédions.

Malgré leur exactitude, les résultats de Penny ont été peu considérés, et une valeur bien moins correcte, donnée par Berzélius, resta en usage jusqu'à ce que Dumas et Boussingault en eussent démontré l'inexactitude, par des

pesées comparatives d'azote et d'oxygène. Berzélius fit alors faire une nouvelle détermination par Svanberg (1842) en amenant du plomb à l'état d'azotate de plomb, détermination qui ne donna pas de résultat bien exact. Par contre de bons chiffres furent donnés par les titrages à l'argent du chlorure d'ammonium par Pelouze (1843), la transformation d'argent en azotate d'argent de Marignac (1842) et les pesées de gaz de Regnault (1845). La valeur exacte actuellement adoptée est due aux travaux de Stas dont il a été parlé plus haut (v. p. 17) ; ils donnèrent comme valeur moyenne $Az = 14,041$.

6. Baryum. — Le poids atomique du baryum fut d'abord déterminé par Berzélius (1811) par transformation du carbonate en sulfate ($BaSO^4 : CO^2$), plus tard par lui et beaucoup d'autres (Turner [1829], Pelouze [1843], Marignac [1848 et 1858], Dumas [1859]) en précipitant le chlorure de baryum par l'azotate d'argent. A côté de ces méthodes il y en a d'autres moins exactes et qu'il n'y a pas lieu de mentionner ici. La moyenne des meilleures déterminations donne $Ba = 137,0$.

7. Bismuth. — On a presque toujours employé un nombre erroné pour le poids atomique de ce métal. Les anciennes recherches de Lagerhjelm (1816) avaient donné une valeur trop élevée ; Schneider (1851) fixa par oxydation du métal la valeur exacte 208 ; mais, sur l'autorité de Dumas (1859), que la méthode par titration d'argent avait également conduit à une valeur trop élevée, celle-ci fut seule employée. Ce n'est que de notre temps qu'on a abandonné cette valeur inexacte, lorsque Løwe (1883), par oxydation du métal, de même que Marignac (1883), en transformant l'oxyde en sulfate et réduisant l'oxyde en métal dans un courant de gaz hydrogène, eurent trouvé un nombre plus petit, identique à celui de Schneider. La valeur moyenne de ces essais est $Bi = 208,0$.

8. Bore. — Pour fixer ce poids atomique, Berzélius (1824) détermina la quantité d'eau contenue dans le borax cristallisé, et obtint la valeur $B = 11,01$. Nous devons encore maintenant nous contenter de ce chiffre, quelques analyses du chlorure et du bromure de bore faites par Deville (1859) ayant donné des résultats trop peu concordants. Jusqu'à nouvel ordre il faut donc poser $B = 11,01$.

9. Brome. — Les anciennes déterminations du poids atomique du brome faites par Balard (1826) et Liebig (1826) donnèrent des chiffres trop faibles, la matière première contenant encore du chlore. Berzélius obtint une valeur meilleure en chauffant du bromure d'argent dans un courant de chlore, ce qui le changeait en chlorure d'argent. Marignac fit plus tard, avec le brome, une série d'essais, complètement semblable à la série décrite plus haut pour le chlore $KBrO^3 : KBr ; KBr : AgBr ; Ag : Br$ (v. p. 14). Il obtint $Br = 79,96$.

Enfin Stas réduisit le bromate d'argent à l'état de bromure, et détermina dans le bromure le rapport $Ag : Br$. Les essais furent faits sur une bien plus grande échelle et par des moyens bien plus variés que ceux de Marignac ; malgré cela les deux séries d'expériences donnèrent des résultats absolument identiques. Le chiffre définitif de Stas est 79,963.

10. Cæsium. — Le poids atomique de cet élément a été déterminé uniquement par transformation du chlorure de cæsium en chlorure d'argent. Les essais les plus exacts sont ceux de Godefroy (1876); ils donnent Cs = 132,9.

11. Cadmium. — Jusqu'à l'année 1857 on se servait, comme poids atomique du cadmium, d'un chiffre établi d'après une seule donnée du savant qui l'avait découvert, Strohmeyer (1818), chiffre qui fut trouvé dans la suite à peu près exact.

Plus tard, von Hauer (1857) transforma du sulfate de cadmium en sulfure en le chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré. Dumas (1859) fit le titrage du chlorure de cadmium par l'argent; Lenssen analysa (1860) l'oxalate de cadmium; Huntington enfin (1881) analysa le bromure de cadmium en le transformant en bromure d'argent. La moyenne de ses déterminations, que l'on peut considérer comme les plus exactes, donne Cd = 112,1.

12. Calcium. — Quoique le calcium soit de tous les éléments métalliques le plus répandu sur la surface de la terre, son poids atomique est loin d'être connu avec l'exactitude qui correspondrait à son importance. Berzélius a fait, tout au début de ses travaux (1811), une seule analyse du chlorure de calcium, et c'est du chiffre fourni par cette analyse, que défigurait encore une erreur d'écriture, que les chimistes se contentèrent pendant trente ans. En 1842 seulement, Dumas fit quelques déterminations en chauffant au rouge du spath d'Islande ($\text{CaCO}_3 : \text{CaO}$). Erdmann et Marchand commencèrent alors une longue série de recherches (1842 à 1850) d'après différentes méthodes; une seule de leurs expériences, sur la perte de poids du carbonate de chaux au rouge, n'est pas entachée d'erreur. Elle conduit à la valeur Ca = 40,0. L'incertitude qui plane sur cette détermination n'est point levée par une série d'essais de Dumas (1859), qui titrait le chlorure de calcium par l'argent, la préparation de chlorure exempt d'oxyde présentant de très grandes difficultés, et Dumas n'ayant aucunement prouvé qu'il avait su les vaincre. En attendant, il faut donc conserver le chiffre Ca = 40,0.

13. Carbone. — La détermination du poids atomique du carbone fut d'abord fondée par Berzélius sur cette remarque que l'oxygène n'augmente pas de volume lorsqu'on le transforme en anhydride carbonique; il en déduisait que le poids atomique de l'oxygène est à celui de l'anhydride carbonique comme les poids spécifiques des deux gaz. Ceci n'est pas absolument exact, le volume du bioxyde formé étant un peu plus petit que celui de l'oxygène; on obtint donc ainsi une valeur inexacte, qui ne fut rectifiée que plus tard (1841) par Liebig et Redtenbacher, Dumas et Stas, ainsi qu'Erdmann et Marchand. Le chiffre trouvé par tous ces savants, C = 12,00, a été confirmé encore dans la suite. Ainsi, par Stas (1849), qui fit brûler de l'oxyde de carbone; Roscoë (1882), qui fit brûler des diamants du Cap; et enfin par van der Plaats (1883), qui fit brûler du charbon de sucre, du graphite et du charbon de papier. On peut donc poser, avec une très grande certitude, C = 12,00.

14. Cérium. — La détermination du poids atomique de ce corps simple a soulevé de très grandes difficultés. Elles ne résidaient pas dans les méthodes

analytiques, mais en ce qu'il est très difficile de débarrasser complètement les combinaisons du cérium de celles des terres analogues. On s'explique ainsi que différents chimistes aient trouvé, par des travaux également précis, des valeurs sensiblement différentes.

Les anciennes recherches de Kisinger (1816) furent faites en un temps où le lanthane et le didyme qui accompagnaient toujours le cérium n'étaient pas encore découverts. Beringer (1842) fut le premier qui travailla avec des combinaisons à peu près pures; il analysa le chlorure et le sulfate. Des recherches postérieures de Hermann, Rammelsberg, Marignac, Jegel, Wolf, Buhrig, démontrèrent que, suivant l'origine et le mode de purification des combinaisons de cérium employées, on obtenait des poids atomiques très différents, variant entre 130 et 140. Ce n'est qu'à l'époque actuelle que Robinson (1884) et Brauner (1885) obtinrent avec des combinaisons très soigneusement purifiées et isolées, dans des recherches complètement indépendantes, des résultats concordants. La méthode consistait à chauffer le sulfate au rouge blanc pour le transformer en oxyde; comme résultat on a $Ce = 140,2$.

15. Chlore. — On a déjà exposé plus haut la méthode employée tout d'abord par Berzélius, et d'après laquelle fut déterminée la valeur finalement adoptée pour le poids atomique de ce corps simple. Le nombre des savants qui s'attaquèrent à ce problème, depuis Berzélius jusqu'à Stas, est très grand; les résultats les plus exacts, après ceux qui ont été déjà mentionnés, ont été obtenus par Penny (1839) et Marignac (1842-46). Des méthodes différentes furent bien essayées, mais sans succès. Ainsi Marignac (1842) obtint des valeurs très inexactes en chauffant de l'oxyde de cuivre dans un courant de gaz chlorhydrique; et il ne faut pas non plus ajouter foi aux résultats de l'analyse d'une combinaison organique très compliquée, par laquelle Laurent (1842) chercha à résoudre la question. Le chiffre actuellement considéré comme représentant la valeur exacte est celui de Stas, dont diffèrent très peu les plus anciennes déterminations de Marignac, Penny et Berzélius. Cette valeur est $Cl = 35,453$.

16. Chrome. — Le poids atomique de ce corps simple est de ceux qui n'ont pas encore été complètement déterminés par un travail approfondi. Berzélius avait (1818) communiqué quelques analyses du chromate de plomb et du chromate de baryum; mais leurs résultats s'éloignent bien plus de la vérité que la plupart de ceux qui sont dus à cette habile expérimentateur. La valeur cherchée fut déterminée avec une assez grande approximation par Berlin (1846) qui transforma le chromate d'argent en chlorure d'argent et oxyde de chrome. Les travaux postérieurs de Moberg (1848), Lefort (1850), Wildenstein (1853) et Kessler (1861), dans lesquels furent employées des méthodes différentes, en général peu pratiques, restent bien loin derrière le travail antérieur de Berlin. Siewert (1861) indiqua dans le dernier travail une cause d'erreur, la solubilité du chlorure d'argent dans la liqueur acide, chargée d'oxyde de chrome, au sein de laquelle s'effectue la précipitation du chlorure d'argent. En l'évitant il obtint, au lieu du nombre de Berlin 52,5, le nombre plus faible 52,1. Une valeur moyenne fut enfin trouvée par Baubigny (1884) par la transformation au rouge du sulfate de chrome en oxyde de chrome. Rawson

trouva (1889) par décomposition du bichromate d'ammonium $\text{Cr} = 52,17$. La valeur moyenne $\text{Cr} = 52,2$ semble devoir être admise comme la plus vraisemblable.

17. Cobalt. — Ce corps simple a donné lieu à un très grand nombre de travaux, surtout dans le but de décider si le cobalt et le nickel ont des poids atomiques égaux ou différents ; et pour aucun corps simple il n'existe une aussi grande divergence entre les résultats obtenus par des chercheurs différents, également dignes de foi. Les noms qu'il convient de citer à ce propos sont ceux de Rothoff (1818), Schneider (1857), Marignac (1857), Gibbs (1858), Dumas (1859), Russel (1863 et 1869), Sommaruga (1866), Winkler (1867), Weselski (1868), Lee (1871), Zimmermann (1886). Des méthodes très différentes furent employées ; les résultats varient entre $\text{Co} = 58,8$ et $\text{Co} = 60,6$. Ce n'est que tout récemment (1889) que Krüss et Schmidt semblent avoir trouvé la cause de ces anomalies dans ce fait que les minerais de nickel et de cobalt contiennent toujours des proportions variables d'un métal inconnu jusqu'ici.

Dans de pareilles conditions on ne peut donc plus se servir des anciennes déterminations, et il faut attendre les résultats des recherches actuelles.

18. Cuivre. — La plupart des essais pour la détermination du poids atomique de ce métal ont été effectués en réduisant des poids connus d'oxyde de cuivre par l'hydrogène. Si simple que semble être l'expérience, elle est cependant affectée d'une cause d'erreur : le cuivre réduit, spongieux, absorbe des quantités notables d'hydrogène, et par cela même augmente de poids. Cette méthode fut suivie par Berzélius (1820), Erdmann et Marchand (1844), Millon et Commaille (1864) et Hampe (1874). Ce dernier détermine aussi, par électrolyse, le cuivre contenu dans le sulfate de cuivre anhydre. Enfin Baubigny (1883) transforme par la chaleur au rouge le sulfate de cuivre en oxyde.

W.-N. Shaw (1887) détermina la valeur cherchée d'une tout autre manière, déjà employée pour l'antimoine (v. p. 18). Il fit passer le même courant électrique à travers deux électrolytes dont l'un précipitait du cuivre et l'autre de l'argent, et détermina ainsi, d'après la loi de Faraday, l'équivalent et le poids atomique du cuivre. Le chiffre obtenu concorde presque exactement avec celui obtenu par voie chimique. La valeur la plus probable est $\text{Cu} = 63,3$.

19. Didyme. — On peut répéter, pour ce corps simple, les remarques qui ont été faites pour le cérium. Les plus anciennes données de Marignac (1849 et 1853), Hermann (1861), Zschiescke (1869) et Erck (1870) sont toutes différentes. Elles furent presque toutes obtenues en précipitant le sulfate de didyme par le chlorure de baryum, et entachées d'erreur par le fait que, dans ces circonstances, le sulfate de baryum entraîne des quantités notables d'oxyde de didyme, par attraction moléculaire. En outre différents essais de Clève, Nilson et Petterson, et Brauner, qui transformaient tous par la chaleur au rouge le sulfate de didyme en oxyde, donnaient, malgré l'identité de la méthode, des résultats différents. En 1885, Auer von Welsbach parvint à séparer le corps appelé didyme en deux autres, praséodyme et néodyme. Les poids atomiques sont, d'après des données qui n'ont pas encore été complétées, $\text{Pr} = 143,6$ et $\text{Nd} = 140,8$.

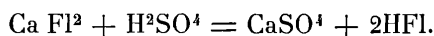
20. Erbium. — Les remarques déjà faites pour le cérium et le didyme s'appliquent encore à ce corps simple. A mesure que l'on a étudié ce corps d'une manière plus approfondie, on en a séparé d'autres corps simples, de propriétés différentes, et actuellement on ne possède aucunement la certitude que ce que l'on appelle erbium soit réellement un corps simple.

Les dernières déterminations de Clève (1880) donnaient $\text{Er} = 166$.

21. Etain. — Le poids atomique de l'étain a été déterminé presque exclusivement en transformant le métal en oxyde stannique. Des recherches ont été faites par Berzélius (1812), Mulder et Vlandereen (1849), Vlandereen (1848), Dumas (1848) et van der Plaats (1883). Deux analyses du tétrachlorure faites par Dumas concordent avec les recherches précédentes. La valeur moyenne est $\text{Sn} = 118,1$.

22. Fer. — Berzélius (1811) avait primitivement adopté pour le poids atomique du fer une valeur assez fortement inexacte; l'erreur fut signalée par Strohmeyer (1826) et Wackenroder (1844); Berzélius provoqua alors de nouvelles recherches de Svanberg et Norlin (1846), auxquelles il ajouta quelques déterminations personnelles. Celles-ci, aussi bien que les recherches d'Erdmann et Marchand (1844), de Maumené (1850) et Rivot (1850), furent faites en soumettant d'une part du fer pur à l'action de l'acide azotique, évaporant et chauffant au rouge pour transformer en oxyde; d'autre part, en réduisant l'oxyde pur par un courant d'hydrogène, au rouge; les deux séries d'expériences donnèrent avec une concordance remarquable $\text{Fe} = 56,00$.

23. Fluor. — Le poids atomique du fluor a été déterminé longtemps avant que ce corps fût connu à l'état libre, ce qui n'a eu lieu que tout récemment. On ne le connaissait que comme élément de diverses combinaisons, et l'on concluait son existence comme corps simple de ce que ces combinaisons sont différentes de toutes celles des éléments connus. Pour la détermination du poids atomique on ne s'est servi, pour ainsi dire, que d'une seule méthode: transformation du fluorure de calcium en sulfate de calcium par ébullition avec l'acide sulfurique:



Des recherches analogues furent faites par Berzélius (1818 et 1824), Louyet (1849), Dumas (1859), de Luca (1862). Les résultats diffèrent un peu, ce qui tient à ce que le fluorure de calcium est très difficilement décomposé d'une façon complète par l'acide sulfurique. Aussi quelques savants essayèrent-ils d'autres combinaisons, le fluorure de sodium, le fluorure de plomb.

La moyenne des bonnes déterminations est $\text{Fl} = 19,00$. Ce chiffre fut dernièrement confirmé d'une autre manière; Christensen (1886) décomposa par l'acide iodhydrique la combinaison $(\text{AzH}^4)^2\text{MnFl}^5$ qui cristallise parfaitement $(\text{AzH}^4)^2\text{MnFl}^5 + \text{HI} = 2\text{AzH}^4\text{Fl} + \text{MnFl}^2 + \text{HF}l + \text{I}$, et détermina l'iode précipité en le dosant au moyen de l'hyposulfite de sodium. Le résultat fut le même, $\text{Fl} = 19,00$.

24. Gallium. — Lecoq de Boisbaudran, qui a découvert le gallium, déter-

mina en 1878 son poids atomique en chauffant au rouge l'alun ammoniacal, $AzH^4GaS^2O^8 + 12H^2O$; il reste de l'oxyde de gallium Ga^2O^3 . D'autre part, il a transformé le métal en oxyde. Le résultat est $Ga = 69,9$.

25. Germanium. — Fut découvert par Cl. Winkler, qui analysa le chlorure de germanium $GeCl^4$, en le décomposant par le carbonate de sodium, et dosant par l'argent le chlore dégagé. D'après ses données, on a $Ge = 72,3$.

26. Glucinium ou Beryllium. — On n'a guère analysé que le sulfate de glucinium. A côté de déterminations anciennes, peu exactes, de Berzélius (1815 et 1826), Audergem (1842), Weeren (1854), Debray (1855), Klatzo (1869), nous possédons de très bonnes déterminations de Nilson et Petterson (1880), qui firent l'analyse du sulfate $GlSO^4 + 4H^2O$, de la façon la plus simple, en le chauffant au rouge blanc ; il reste de la glucine GlO . Le résultat fut $Gl = 9,10$.

27. Indium. — Ce corps simple, découvert par Reich et Richter, a été étudié par ces savants (1864), par Winkler (1867) et par Bunsen (1870). La méthode généralement employée consistait à transformer le métal en oxyde. On a $In = 113,7$.

28. Iode. — Gay-Lussac (1814), auquel nous devons la connaissance exacte de ce corps simple, détermina le rapport dans lequel l'iode et le zinc se combinent. Berzélius (1828) décomposa des quantités déterminées d'iode d'argent en les chauffant dans un courant de chlore, ce qui transforme complètement l'iode d'argent en chlorure ; plus tard, ces expériences furent répétées par Dumas (1859), et donnèrent des résultats absolument identiques. Une méthode analogue à celle employée par Berzélius pour le chlore (v. p. 14) fut employée par Millon (1843), qui transformait l'iodate de potassium en iode de potassium en le chauffant au rouge. Marignac (1843) détermina le rapport entre l'iode de potassium et l'argent, ainsi que celui entre l'argent et l'iode d'argent.

Stas, enfin, analysa l'iodate d'argent en le décomposant par la chaleur et absorbant l'oxygène dégagé par du cuivre chauffé au rouge. D'autre part, il détermina le rapport entre $Ag + I$ et AgI . D'après ses recherches, qui concordent avec celles de Marignac, on a $I = 126,86$.

29. Iridium. — De l'année 1828 à l'année 1878, c'est-à-dire pendant cinquante ans, les chimistes se contentèrent d'une seule analyse du chlorure double de potassium et d'iridium, faite par Berzélius. En 1878, Seubert fit un travail très soigné d'après la même méthode. et obtint comme résultat $Ir = 193,2$.

30. Lanthane. — Le poids atomique de ce corps simple est connu avec la même incertitude que celui des autres terres rares. On ne citera donc pas les nombreux savants qui se sont occupés de cette recherche, d'autant plus que les méthodes employées sont toujours les mêmes. La valeur la plus probable semble être celle indiquée par Clève (1883), $La = 138,5$.

31. Lithium. — Les chimistes qui ont déterminé le poids atomique de cet élément en ont donné des valeurs très différentes. Arfvedson (1818), qui l'avait découvert, donnait $\text{Li} = 10,3$. Ensuite, Vauquelin (1818) trouva $\text{Li} = 9,2$; Gmelin (1818), 10,8; Kralowansky (1827), 10,6; par contre, Hermann (1829), 6,1; Berzélius (1830), 6,6; Hagen (1839), 6,5; Mallet (1857), 6,95. Enfin Troost, qui tout d'abord avait aussi trouvé des chiffres faux, donna, en 1862, des valeurs à peu près exactes. La valeur exacte fut trouvée par Diehl (1862), qui décomposait par l'acide sulfurique des poids connus de carbonate de lithium, et déterminait l'acide carbonique par la perte de poids de l'appareil. Enfin Stas détermina par titrage le rapport entre le chlorure de lithium et l'argent, et détermina ainsi le chiffre actuellement adopté $\text{Li} = 7,03$.

32. Magnésium. — La plupart des anciennes déterminations ont été faites par l'analyse ou la synthèse du sulfate; elles sont dues à Berzélius (1812), Gay-Lussac (1819), Scheerer (1846), Svanberg et Nordenfeldt (1848), Jacquelin (1850), Bahr (1852). Cette dernière détermination est très intéressante parce qu'elle a été effectuée sur l'olivine d'un météorite tombé en Sibérie. De même que pour toutes ses autres propriétés, cette magnésie céleste ne différerait aucunement, comme poids atomique, de la magnésie terrestre.

Des recherches très étendues de Marchand et Scheerer (1850) sur la teneur en acide carbonique du carbonate de magnésie naturel (magnésite de Frankenstein) perdirent toute leur valeur lorsque, neuf ans plus tard, Scheerer trouva, dans la matière employée, des traces de chaux. Les essais de Dumas (1859), pour déterminer le rapport entre le chlorure de magnésium et l'argent, ne servirent qu'à démontrer que la méthode était impraticable, car il ne put obtenir, même en chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique, du chlorure de magnésium complètement débarrassé d'oxygène. Ce n'est que dans ces derniers temps que Marignac (1883) put donner, par l'ancienne méthode, synthèse et analyse du sulfate, des déterminations répondant à ce que l'on pouvait exiger pour une constante si fréquemment employée. Elles donnèrent $\text{Mg} = 24,38$. La valeur qui est encore presque exclusivement employée, $\text{Mg} = 24,00$, comporte plus de 1,5 0/0 d'erreur.

33. Manganèse. — Les anciennes valeurs du poids atomique du manganèse étaient assez incertaines; les meilleurs résultats sont ceux de Hauer (1857), qui transformait le sulfate de manganèse en sulfure de manganèse en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré. Cette méthode est bien meilleure que celle du titrage par l'argent, de nouveau appliquée par Dumas; ici encore, on se trouve en face de l'impossibilité de préparer du chlorure de manganèse rigoureusement pur.

Une série d'essais de Schneider (1859), reposant sur la combustion de l'oxalate de manganèse, laisse aussi à désirer. Dewar et Scott (1883) analysèrent du permanganate d'argent AgMnO_4 , et Marignac (1883) transforma en sulfate de l'oxyde de manganèse. Ces deux séries d'expériences, ainsi que celle de Hauer, donnèrent des chiffres concordant entre eux, ce qui fait qu'on peut poser $\text{Mn} = 55,0$.

34. Mercure. — Il n'y a jamais eu d'incertitude bien grande à l'égard du

poids atomique de ce corps simple ; les plus anciennes analyses d'oxyde de mercure par Sefström donnent une valeur très voisine de la valeur exacte.

Des déterminations postérieures furent faites d'après différentes méthodes. Turner (1833) analysa, outre l'oxyde de mercure, les chlorures en les chauffant au rouge avec de la chaux ; Erdmann et Marchand (1844) réduisirent l'oxyde par le charbon et le sulfure par le cuivre métallique ; Millon (1846) et Svanberg (1848) décomposèrent de nouveau le chlorure en le chauffant au rouge avec de la chaux. Comme moyenne des bonnes déterminations on peut prendre $Hg = 200,4$.

35. Molybdène. — Les plus anciens essais de Berzélius sur la transformation d'azotate de plomb en molybdate de plomb donnèrent des chiffres bien plus exacts que les essais de Svanberg et Struve (1848), qui transformaient, par grillage, du sulfure de molybdène, MoS^2 , en trioxyde MoO^3 .

La perte de poids n'est que d'environ 10 0/0, et les erreurs d'expérience ont une très grande influence sur le résultat.

De bonnes valeurs, par contre, furent obtenues par Dumas (1859) qui transformait le trioxyde en métal, en le chauffant fortement dans un courant d'hydrogène.

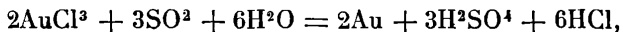
Les analyses des chlorures de molybdène par Liechti et Kämpe (1873) peuvent aussi être utilisées ; enfin, dans ces derniers temps, O. v. d. Pfordten (1884) a trouvé la même valeur par l'analyse du molybdate d'ammonium. La moyenne est $Mo = 95,9$.

36. Nickel. — Presque tous les auteurs qui ont cherché à déterminer le poids atomique du cobalt se sont aussi occupés de celui du nickel et ont trouvé des valeurs très variables, de 58,0 à 59,4. La cause est la même que pour le cobalt (v. p. 23) ; on ne peut donc pas encore fixer de valeur définitive.

37. Niobium. — La détermination de la nature de ce corps simple a donné lieu à de très grandes difficultés, que Rose, qui s'en est occupé de longues années, n'a pu vaincre complètement. Blomstrand le premier parvint à définir exactement ses rapports de combinaison, et c'est à lui que nous devons les déterminations qu'il faut considérer comme les plus exactes. Les analyses du pentachlorure donnent $Nb = 94,2$.

38. Or. — Bien des méthodes différentes ont été appliquées à ce corps simple. Tout d'abord, Berzélius (1813) précipitait une solution d'or par le mercure et déterminait ainsi le rapport des poids atomiques des deux éléments. Plus tard, Javal (1821) obtint, par l'analyse de l'oxyde d'or, des chiffres tout différents ; Berzélius (1845) détermina, dans une solution neutre de chlorure d'or, le rapport entre le chlore et l'or ; d'autre part, il décomposa le chlorure double d'or et de potassium en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, et obtint ainsi le rapport entre l'or et le chlorure de potassium.

Levol (1850) travailla d'après une tout autre méthode ; il réduisit une solution de chlorure d'or par l'anhydride sulfureux :



et détermina le rapport entre l'or et le sulfate de baryum, précipité de la solution par le chlorure de baryum.

Dans ces derniers temps, G. Krüss (1887) et Thorpe et Laurie (1887) ont entrepris une nouvelle détermination d'après la dernière méthode de Berzélius, décomposition de sels doubles. La moyenne de leurs résultats est $Au = 197,2$.

39. Osmium. — On ne possédait, jusqu'à ces derniers temps, qu'une seule analyse du chlorure double d'osmium et de potassium faite par Berzélius en 1828, qui donnait pour résultat $Os = 200$. Ce n'est qu'en 1888 que K. Seubert fit une nouvelle détermination plus précise, par l'analyse du chlorure double d'ammonium et d'osmium et par l'analyse du chlorure double de potassium et d'osmium; il obtint ainsi un nombre bien plus petit, que l'on peut considérer comme exact, $Os = 192$.

40. Palladium. — Pour le palladium la question en est actuellement au point où elle en était il y a quelques années pour l'osmium; toutes nos connaissances se réduisent à deux essais faits par Berzélius en 1828, sur l'analyse du chlorure double de palladium et de potassium.

Il ne faut donc pas accorder trop de confiance au résultat de cette analyse qui est $Pd = 106$. Dans ces derniers temps H. Keiser a déterminé la valeur $Pd = 106,7$.

41. Phosphore. — Pour obtenir le poids atomique de cet élément, Berzélius employa beaucoup de méthodes; aucune ne lui donna de résultat satisfaisant. Les méthodes employées par Jacquelin (1856) furent encore plus nombreuses, et les résultats obtenus plus divers encore. Des chiffres exacts, restés les meilleurs jusqu'ici, furent donnés par Schrötter, l'auteur de la découverte du phosphore rouge; il faisait brûler dans un appareil approprié, rempli d'oxygène, des poids connus de phosphore, qu'il transformait ainsi en anhydride phosphorique. Des recherches analogues ont été faites dans ces derniers temps par van der Plaats (1885) et ont donné les mêmes chiffres.

Pelouze (1845) et Dumas (1859) ont appliqué la méthode du titrage par l'argent au trichlorure de phosphore. Ici encore se présenta la difficulté d'obtenir un chlorure pur et complètement débarrassé d'oxychlorure. Les chiffres obtenus sont tous, à cause de cela, un peu trop élevés.

Le résultat des recherches de Schrötter est $P = 31,03$.

42. Platine. — La malechance qui poursuivit Berzélius dans la détermination des poids atomiques des métaux du groupe du platine, malgré la grande exactitude que présentent d'ordinaire ses déterminations, se retrouve aussi pour le platine. Les chiffres les plus anciens (1813 et 1826), obtenus par précipitation d'une solution de platine par le mercure et par l'analyse du chlorure de platine, sont beaucoup plus près de la vérité que le chiffre préféré par lui, qui repose sur l'analyse du chlorure double de potassium et de platine, $Pt = 197,2$. En 1881 Seubert indiqua une erreur assez considérable dans cette détermination, et fixa par l'analyse du chlorure double de platine et de potassium, et par celle du chlorure double de platine et d'ammonium, la valeur $Pt = 194,8$. Il est assez important de connaître ces faits, car dans les analyses

de corps azotés l'azote est souvent précipité à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, et calculé d'après le poids du résidu, grillé, qui est constitué par du platine. Les analyses faites d'après cette méthode jusqu'en 1881 contiennent donc une erreur de calcul qui fait paraître la quantité d'azote contenu plus petite qu'elle ne l'est en réalité.

43. Plomb. — Dans l'histoire des poids atomiques le plomb occupe une place à part, comme étant le premier corps simple sur lequel Berzélius effectua des recherches. Sa méthode consistait à traiter le plomb métallique par l'acide azotique et à transformer l'azotate au rouge en oxyde. Plus tard (1818) il analysa le chlorure de plomb, enfin (1830) il réduisit l'oxyde de plomb par l'hydrogène. Turner (1833) transforma le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate, Marignac (1838) et Dumas (1859) firent le titrage du chlorure de plomb par l'argent. Le chiffre actuellement employé est dû à Stas, qui, en deux séries d'expériences, transforma le plomb métallique en azotate et en sulfate. La moyenne de ses résultats donne $Pb = 206,91$.

44. Potassium. — A l'exception des très anciennes déterminations de Berzélius (1811) dans lesquelles du potassium métallique, pesé à l'état d'amalgame, était transformé en chlorure, on a toujours déterminé le poids atomique du potassium en même temps que celui du chlore par l'analyse du chlorate de potassium; les différents savants qui se sont occupés de ces recherches ont été nommés plus haut. Le chiffre actuellement en usage est celui de Stas, $K = 39,14$.

45. Rhodium. — Le chiffre que Berzélius (1828) obtint par l'analyse du chlorure double de rhodium et de sodium semble être un peu plus exact que les chiffres trouvés pour les autres métaux du groupe. De nouvelles déterminations de Jørgensen (1883), qui n'ont cependant qu'un caractère préliminaire, ne diffèrent que d'une unité; d'après ce dernier, $Rh = 103$.

46. Rubidium. — Comme premier fruit de l'analyse spectrale nouvellement découverte, R. Bunsen obtint les nouveaux métaux alcalins, le rubidium et le cæsium. La préparation à l'état de pureté de ce dernier présenta quelques difficultés, mais le rubidium fut immédiatement obtenu libre de toute impureté, et le chiffre obtenu par l'analyse du chlorure (1861) fut confirmé dans la suite par Piccard (1862) et Godeffroy (1875). La moyenne est $Rb = 85,4$.

47. Ruthénium. — Claus, qui a découvert ce métal et auquel nous devons toutes nos connaissances à son égard, a aussi déterminé son poids atomique par l'analyse du chlorure double de potassium et de ruthénium, K^2RuCl^5 . Il obtint $Ru = 103,8$. Dans ces derniers temps Joly a trouvé $Ru = 101,7$.

48. Samarium. — Ce corps simple a une existence encore moins certaine que celle des autres métaux des terres rares. Clève (1884) qui a transformé l'oxyde en sulfate, donne $Sm = 150$.

49. Scandium. — Celui-ci aussi appartient aux terres rares, mais son existence comme corps simple semble beaucoup plus probable que celle des autres dont il diffère par son faible poids atomique. Nilson (1880) qui l'a découvert en même temps que Clève, donne $Sc = 44,1$. Cette valeur a été déterminée par transformation de l'oxyde en sulfate.

50. Sélénium. — La détermination de son poids atomique a présenté des difficultés considérables. Berzélius (1818) qui employa une méthode peu pratique, la transformation de quantités déterminées de sélénium en tétrachlorure $SeCl_4$, accordait bien plus de confiance au chiffre ainsi obtenu qu'à celui que fournissent l'analyse du séléniure d'argent et celle du séléniat de baryum. Un travail de Sacc (1847) ne contient, en somme, qu'un énoncé d'essais qui n'aboutirent pas. Les travaux d'Erdmann et Marchand (1832) ne contiennent qu'une courte indication sur l'analyse du séléniure de mercure; enfin Dumas (1859) répéta les essais de Berzélius sur la formation du tétrachlorure.

Le chiffre actuellement en usage est déduit des recherches d'Ekman et Petterson (1876), dans lesquelles on transforme, d'une part, le sélénium en anhydride sélénieux, d'autre part le sélénite d'argent en chlorure d'argent. La moyenne est $Se = 79,1$.

51. Silicium. — Le poids atomique de ce corps simple a été connu avant que le corps même fût isolé. Berzélius (1810) puis Stromeyer (1811) préparaient du fer riche en silicium dont ils oxydaient des quantités déterminées. Le produit de l'oxydation était analysé, et déduction faite du fer dans la matière primitive, de l'oxyde de fer dans le produit d'oxydation, on obtenait le rapport entre le silicium et la silice. Plus tard, Berzélius étudia différents silicates naturels et artificiels, ainsi que le fluosilicate de baryum, mais sans résultats satisfaisants.

L'application de la méthode de titrage par l'argent conduisit enfin à de bons résultats. Après les premiers essais de Pelouze (1845), Dumas (1859) et Schiel (1861) ont appliqué la méthode, et ont obtenu les mêmes résultats. Dans ces derniers temps, Thorpe et Young (1887) ont décomposé par l'eau des quantités déterminées de tétrabromure de silicium, et pesé la silice résultante. Le résultat est $Si = 28,4$.

52. Sodium. — Berzélius (1811) détermina le poids atomique de ce corps simple comme celui du potassium (v. p. 29) en transformant le métal amalgamé en chlorure de sodium. Une valeur presque absolument exacte fut trouvée par Penny (1839), en transformant du chlorate de sodium en chlorure. Pelouze (1845), Dumas (1859) et Stas déterminèrent le rapport entre le chlorure de sodium et l'argent; les recherches de ce dernier donnèrent le chiffre le plus exact $Na = 23,06$.

53. Soufre. — La méthode d'après laquelle Berzélius (1811) détermina pour la première fois le poids atomique du soufre consistait à combiner des quantités égales de plomb, d'une part avec de l'oxygène, d'autre part avec du soufre; le chiffre obtenu n'était pas encore très exact. Plus tard (1818) il transforma du plomb en sulfate de plomb, expériences qui furent répétées par

Turner (1833). Erdmann et Marchand (1844) analysèrent le sulfure de mercure après avoir déterminé le poids atomique du mercure par l'analyse de l'oxyde. Berzélius, qui doutait de leurs résultats, transforma (1845) du chlorure d'argent en sulfure d'argent en le chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré. Struve (1851) décomposa le sulfate d'argent en le chauffant dans un courant d'hydrogène (il reste de l'argent métallique), et Dumas enfin (1859) transforma de l'argent en sulfure d'argent en le chauffant dans un courant de vapeur de soufre. Les résultats de la plupart des recherches donnent des valeurs voisines de $S = 32,00$. Mais il résulte des recherches très exactes de Stas (v. p. 16) que la véritable valeur est un peu plus élevée, $S = 32,06$.

54. Strontium. — Nous devons la première détermination du poids atomique de ce corps à Stromeyer (1816) qui analysa le carbonate et le chlorate. Pelouze (1845), Marignac (1858) et Dumas (1859) titrèrent par l'argent le chlore du chlorure de strontium, et obtinrent tous $Sr = 87,5$.

55. Tantale. — Le poids atomique de ce corps rare n'est pas encore connu avec beaucoup de certitude. Les anciennes recherches de Rose, Berzélius et Hermann ont fourni des résultats très peu exacts. Les meilleurs chiffres se déduisent des analyses du fluorure double de potassium et de tantale faites par Marignac (1865); elles donnent $Ta = 183$.

56. Tellure. — Berzélius (1812 et 1833) transforma du tellure en anhydride tellureux. Les chiffres furent presque confirmés par Hauer (1857) qui analysa le bromure double de potassium et de tellure. Wills (1879) répéta les déterminations d'après les deux méthodes, et obtint les mêmes résultats.

Malgré cette concordance, il faut cependant considérer le chiffre de 128 comme inexact. Si l'on considère les lignes et colonnes suivantes :

P = 31,0	As = 75,0	Sb = 120,3
S = 32,1	Se = 79,1	Te = 128
Cl = 35,45	Br = 79,96	I = 126,86

on trouve dans les trois groupes P, As, Sb; S, Se, Te et Cl, Br, I, qui comprennent chacun trois corps simples très voisins, le soufre entre le phosphore et le chlore, de même que le sélénium entre l'arsenic et le brome; mais avec le poids atomique 128 le tellure fait exception. Aussi, dans ces derniers temps B. Brauner (1883) a-t-il découvert une cause d'erreur dans les anciennes mesures, et obtenu, par transformation du tellure en anhydride tellureux et par la formation du sulfate $Te^2O^4SO^3$, le poids atomique $Te = 125$, correspondant aux analogies.

57. Thallium. — Les anciennes déterminations de Lamy (1862), par l'analyse du chlorure et du sulfate, ne donnent pas des chiffres bien exacts.

De moins bons résultats encore furent obtenus par Werther (1864) par l'analyse de l'iodure de thallium, et Heberling (1865) par la répétition des essais de Lamy. Les recherches de W. Crookes, faites avec toutes les précau-

tions possibles, mais malheureusement d'après une seule méthode (transformation du métal en azotate), ont donné $Tl = 204,1$.

58. Thorium. — Berzélius, qui a découvert le thorium, a déterminé son poids atomique (1829) par l'analyse du sulfate. Ces déterminations ont été reprises dans la suite par Chydenius (1863), Delafontaine (1863), Hermann (1864) et Clève (1874); ces derniers faisaient l'analyse en chauffant le sulfate au rouge; il reste de l'oxyde de thorium. Clève analysa en outre l'oxalate. Avec des matières très soigneusement purifiées, Nilson fit, d'abord seul (1882), ensuite avec Krüss (1887), l'analyse du sulfate de thorium; les deux séries d'essais conduisent à un chiffre un peu inférieur à celui des anciennes déterminations, c'est $Th = 232,4$.

59. Thulium. — Corps simple encore douteux; Clève (1880) lui donne le poids atomique suivant, déduit de l'analyse du sulfate, $Tu = 171$.

60. Titane. — Les anciennes déterminations de G. Rose datent de 1823 et 1829 et sont basées sur la transformation du sulfure de titane en bioxyde et sur l'analyse du chlorure de titane. Cette dernière méthode a été appliquée plus tard par Pierre (1847), Demoly (1849) et Thorpe (1883 et 1885); d'après les recherches très exactes de ce dernier, qui furent étendues au bromure de titane, on a $Ti = 48,1$.

61. Tungstène. — Le poids atomique du tungstène a été généralement déterminé par réduction du trioxyde à l'état de métal, ainsi que par transformation du métal en trioxyde.

Les expériences ont été faites par Berzélius (1823), Schneider (1850), Borch et Dumas (1859). Une analyse de l'hexachlorure de tungstène, faite par Roscoë (1872), conduit au même résultat.

D'autres déterminations, comme l'analyse du métatungstate de baryum, par Scheibler (1861) et celle du ferrotungstate de Zettnow (1867), présentent moins d'importance. La moyenne des bonnes déterminations est $W = 184,0$.

62. Uranium. — Jusqu'à l'année 1840 on employait comme poids atomique de l'uranium une valeur tout à fait erronée, déduite des essais d'Arfvedson (1825) et de Berzélius (1825); on considérait en effet le produit noir obtenu en réduisant par l'hydrogène les oxydes supérieurs de l'uranium comme de l'uranium métallique, jusqu'à ce que Peligot eût montré que c'était un composé oxygéné, UO^2 . En même temps ce dernier déterminait assez exactement le poids atomique par l'analyse de l'acétate d'urane. Des recherches postérieures d'Ebelmen (1842) et de Wertheim (1843) sont sans importance, mais les travaux très soignés de Cl. Zimmermann (1882 et 1886) méritent beaucoup d'attention.

Les méthodes appliquées n'étaient pas bien bonnes en elles-mêmes, mais le soin apporté à l'exécution permit d'obtenir de bons résultats. Une série de recherches consistait à réduire U^3O^8 en UO^2 , en le chauffant dans un courant d'hydrogène; l'autre à transformer l'acétate de sodium et d'uranium $UO^2Na(C^2H^3O^2)^3$ en biuranate de sodium $Na^2U^2O^7$ par grillage oxydant. La

valeur moyenne est $U = 239,4$. Il faut remarquer que l'urane est de tous les éléments celui qui possède le poids atomique le plus élevé.

63. Vanadium. — On a fait pour ce métal une erreur semblable à celle faite pour l'urane, mais elle n'a été découverte qu'en 1868, par Roscoë. Le corps primitivement considéré comme le métal est un oxyde VdO . Si l'on interprète, en tenant compte de ce fait, les anciennes analyses de l'acide vanadique et du chlorure de vanadyle faites par Berzélius (1831), on obtient des chiffres assez exacts. Nous devons la connaissance exacte du poids atomique de ce corps simple à des recherches très soignées de Roscoë (1868); d'une part, il réduisit l'acide vanadique en oxyde dans un courant d'hydrogène; d'autre part, il titra le chlorure de vanadyle par l'argent. La moyenne des deux séries de recherches est $Vd = 51,2$.

64. Ytterbium. — Marignac découvrit, en 1872, dans la substance terreuse jusque-là considérée comme de l'erbine, une terre parfaitement incolore, sans spectre d'absorption, à laquelle il donna le nom d'ytterbine. Immédiatement après, Delafontaine trouva le même corps dans l'allanite d'Amherst; Nilson aussi confirma bientôt l'existence de la nouvelle terre. Le poids atomique du métal est déterminé avec assez de concordance, $Yb = 173,2$.

65. Yttrium. — Cet élément n'a été distingué et séparé que peu à peu de ses compagnons, et l'on ne peut encore prétendre avec certitude que le corps appelé yttrium soit bien un corps simple. Delafontaine (1865) est le premier qui ait travaillé sur un corps à peu près pur. La méthode qu'il employa, ainsi que Bahr et Bunsen (1866), Clève et Höglund (1873) et Clève (1873), était la transformation de l'oxyde en sulfate. La moyenne des bonnes déterminations est $Y = 88,7$.

66. Zinc. — Les plus anciennes déterminations de Berzélius (1811) donnent un résultat très voisin de la vérité. Sa méthode consistait à transformer le métal en oxyde. En 1842, ce chiffre fut mis en doute à la suite d'essais très insuffisants de Jacquelin; bientôt après, Favre cherchait à démontrer l'exactitude d'une valeur supérieure par l'analyse de l'oxalate de zinc ainsi que par la dissolution du zinc dans de l'acide sulfurique étendu et combustion de l'hydrogène formé. Berzélius fit faire par Erdmann (1843) de nouveaux essais d'oxydation, qui confirmèrent à peu près ses chiffres primitifs. Les chiffres déterminés par Marignac dans ces derniers temps, par l'analyse du chlorure double de potassium et de zinc, sont encore plus proches de la valeur donnée par Berzélius. De plus, Baubigny (1883) par l'analyse du sulfate, van der Plaats (1885) par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique et la mesure de l'hydrogène dégagé, Ramsay et Reynolds (1887) de la même manière, ont trouvé des valeurs concordantes. La moyenne de toutes les déterminations est $Zn = 65,5$.

67. Zirconium. — La valeur de ce poids atomique n'a été déterminée que deux fois, d'abord par Berzélius (1825) par analyse du sulfate, ensuite par

Marignac (1860), par l'analyse du fluorure double de potassium et de zirconium. Ces dernières recherches donnent $Zr = 90,7$.

Dans le tableau suivant on trouvera les poids atomiques des corps simples connus jusqu'ici, en supposant $O = 16$, $H = 1,003$.

1. Aluminium Al = 27,1	34. Mercure Hg = 200,4
2. Antimoine Sb = 120,3	35. Molybdène Mo = 95,9
3. Argent Ag = 107,938	36. Nickel Ni = 59 (?)
4. Arsenic As = 75,0	37. Niobium Nb = 94,2
5. Azote N ou Az = 14,041	38. Or Au = 197,2
6. Baryum Ba = 137,0	39. Osmium Os = 192
7. Bismuth Bi = 208,0	40. Palladium Pd = 106
8. Bore B = 11,01	41. Phosphore P = 31,03
9. Brome Br = 79,963	42. Platine Pt = 194,8
10. Cæsium Cs = 132,9	43. Plomb Pb = 206,91
11. Cadmium Cd = 112,1	44. Potassium K = 39,14
12. Calcium Ca = 40,0	45. Rhodium Rh = 103
13. Carbone C = 12,00	46. Rubidium Rb = 85,4
14. Cérium Ce = 140,2	47. Ruthénium Ru = 103,8
15. Chlore Cl = 35,453	48. Samarium Sm = 150
16. Chrome Cr = 52,2	49. Scandium Sc = 44,1
17. Cobalt Co = 59 (?)	50. Sélénium Se = 79,1
18. Cuivre Cu = 63,3	51. Silicium Si = 28,4
19. Didyme } Pr = 143,6	52. Sodium Na = 23,06
	53. Soufre S = 32,06
	54. Strontium Sr = 87,5
20. Erbium Er = 166	55. Tantale Ta = 183
21. Etain Sn = 118,1	56. Tellure Te = 125
22. Fer Fe = 56,0	57. Thallium Tl = 204,1
23. Fluor Fl = 19,00	58. Thorium Th = 232,4
24. Gallium Ga = 69,9	59. Thulium Tu = 171
25. Germanium Ge = 72,3	60. Titane Ti = 48,1
26. Glucinium. Be ou Gl = 9,10	61. Tungstène W = 184,0
27. Indium In = 113,7	62. Uranium U = 239,4
28. Iode I = 126,86	63. Vanadium Vd = 51,2
29. Iridium Ir = 193,2	64. Ytterbium Yb = 173,2
30. Lanthane La = 138,5	65. Yttrium Y = 88,7
31. Lithium Li = 7,03	66. Zinc Zn = 65,5
32. Magnésium Mg = 24,38	67. Zirconium Zr = 90,7
33. Manganèse Mn = 55,0	

CHAPITRE IV

RELATIONS NUMÉRIQUES DES POIDS ATOMIQUES

On a cherché à tirer des conséquences générales de l'ensemble des chiffres donnés par la détermination des poids atomiques dans deux directions différentes. Toute une série d'idées, mise en avant par Prout (1815) et bientôt après par Meinecke (1817) découle de l'hypothèse philosophique d'une matière primordiale unique. On croyait avoir trouvé ce corps simple primordial dans l'hydrogène ; on était ainsi amené à conclure que, si tous les corps simples sont composés d'hydrogène, leurs poids atomiques doivent être des multiples de celui de l'hydrogène.

Cette hypothèse fut répandue en Angleterre par Th. Thomson, auteur d'un traité de chimie bien connu, et soutenue par quelques expériences tout à fait insuffisantes. Sur le continent, l'hypothèse n'eut point de succès, car Berzélius, s'appuyant sur ses déterminations, l'avait déclarée erronée ; et, quand, à l'instigation de l'Association britannique, Turner reprit l'étude de la question, il confirma l'exactitude des chiffres de Berzélius.

Mais, lorsqu'en 1841 l'erreur dans le poids atomique du carbone eut été découverte, et que les recherches de Dumas et Stas eurent prouvé que ce poids était aussi exactement que possible dans le rapport de 1 à 12 avec celui de l'hydrogène, quand Dumas eut trouvé que le poids atomique de l'oxygène était exactement seize fois plus grand que celui de l'hydrogène, et celui de l'azote exactement quatorze fois plus grand, il exprima aussitôt sa conviction qu'il devait y avoir là une loi générale.

Il s'adonna dans la suite à la recherche de cette loi et arriva à ce résultat que, si tous les poids atomiques ne sont pas des multiples entiers de celui de l'hydrogène, ils le sont du moins de la moitié de ce dernier. Il dut ensuite diminuer cette unité de moitié ; son opinion définitive était que tous les poids atomiques étaient des multiples du quart du poids atomique de l'hydrogène.

Cette restriction enlevait à l'hypothèse tout son intérêt, car pour beaucoup d'éléments l'exactitude des déterminations ne comporte pas l'unité donnée par Dumas et exclut ainsi la possibilité d'une vérification.

La même question fut examinée, en même temps, par J.-S. Stas. Ce savant étudia moins de corps simples que Dumas, mais dépassa de beaucoup ce dernier, son maître et son ancien collaborateur, par l'exactitude de ses déterminations, qui n'a été atteinte depuis par aucun autre savant. Comme résultat de ses recherches à ce sujet, Stas déclare l'hypothèse de Prout complètement inadmissible ; elle ne représente qu'une vague approximation de la vérité ; en fait, presque tous les poids atomiques déterminés par lui s'écartent de ceux exigés par l'hypothèse de quantités bien supérieures aux erreurs d'expérience.

Quoique la question soit définitivement réglée par ces travaux remarquables, elle a cependant été reprise de temps en temps. Cela tient à ce que les valeurs des poids atomiques se rapprochent réellement, ainsi qu'il a été dit plus haut, de multiples de l'atome d'hydrogène. Un regard sur le tableau de la page 34 permet de s'en assurer. Aussi y a-t-il toujours eu des gens qui considéraient les valeurs entières comme seules exactes. Il n'a pas encore été donné jusqu'ici d'explication pour les nombreuses exceptions ; on ne connaît, en effet, aucun phénomène capable de faire varier la masse d'un corps donné. Il ne reste donc plus qu'à prendre les chiffres tels que l'expérience nous les donne, et à laisser sans réponse la question de savoir quelle est la cause qui fait approcher ces nombres de multiples de l'hydrogène.

A côté de ces considérations, restées jusqu'ici sans résultat, d'autres, dirigées dans un autre sens, mais relatives au même sujet, ont été étudiées depuis que l'on connaît des relations stœchiométriques. Celles-ci, au contraire des précédentes, ont mis en évidence un certain nombre de règles bien définies. Nous allons les exposer dans les pages suivantes.

Lors de ses premières découvertes sur les rapports des masses dans la neutralisation d'un même acide par différentes bases, travaux qui ouvrent l'ère des recherches scientifiques sur les rapports pondéraux dans les combinaisons chimiques, J.-B. Richter (1798) eut, dès le début, l'idée que ces constantes, en dehors de leurs relations générales, étaient encore soumises à des lois particulières. Si on les range par ordre de

grandeur, ces valeurs numériques obéissent, d'après lui, à une loi, dont il donna, à diverses époques, des expressions différentes. L'acharnement que mit Richter à poursuivre cette idée lui fit perdre de vue son but principal, et retarda beaucoup le moment où fut généralement acceptée la loi fondamentale qu'il avait découverte. Les travaux ultérieurs lui ont cependant donné raison, car la relation qu'il poursuivait existe actuellement, quoique sous une forme différente de celle qu'il lui attribuait.

Les constantes de combinaison trouvées par Richter pour les acides et pour les bases et plus tard pour les métaux, subirent tout d'abord la généralisation mentionnée plus haut, qui conduisit à la théorie atomique. Bientôt après, une première relation fut indiquée par Døbereiner (1817) qui montra que le poids atomique du strontium (87,5) était la moyenne arithmétique de celui du calcium (40,0) et de celui du baryum (137,0). D'après les chiffres plus précis mis entre parenthèses, cela n'a pas lieu très exactement, le chiffre calculé est 88,5 au lieu de 87,5. L'approximation est cependant remarquable, d'autant plus que de pareilles relations se répètent souvent.

Plusieurs triades analogues ont été trouvées, et plus tard Lensen (1857) chercha même à grouper par triades tous les corps simples.

Les idées de Pettenkofer (1850), qui considère les poids atomiques de corps analogues comme termes d'une progression arithmétique, se rapprochent davantage de celles de Richter. Ces idées furent ensuite développées de manières très différentes par Kremers, Gladstone et surtout Dumas.

Enfin, l'idée qui devait être la plus fructueuse fut développée tout d'abord par Newlands¹ (1864), mais il l'énonça sous une forme peu convenable, et ne réussit pas à la faire accepter. Newlands ne considérait pas seulement les corps simples rapprochés par leurs analogies, mais il rangeait tous les éléments d'après la grandeur de leurs poids atomiques. Il se trouva qu'à des intervalles sensiblement égaux il y avait dans cette rangée des éléments analogues ; ainsi, en comptant à partir d'un terme quelconque, on trouvait, en général, au huitième rang, l'élément qui présentait les plus grandes analogies avec celui qui avait servi de point de départ. Newlands nomma cette relation la loi des octaves, mais ne put l'établir complètement.

Lothar Meyer et D. Mendelejeff eurent plus de succès (1869), et arrivèrent simultanément à des résultats qui peuvent s'exprimer ainsi : *Les propriétés des corps simples sont des fonctions périodiques de leurs*

¹ Une tentative analogue avait été faite par Béguyer de Chancourtois. (Trad.)

poids atomiques. Si donc on range tous les corps simples d'après la grandeur de leurs poids atomiques, les propriétés des corps changeront de terme en terme, mais de façon qu'après un certain nombre de termes on retrouve les mêmes propriétés ou des propriétés analogues.

Cette idée rencontra tout d'abord bien des difficultés. Les unes provenaient de ce qu'à ce moment-là on n'avait pas encore choisi systématiquement les poids atomiques vrais parmi ceux qui étaient possibles. Si, par exemple, on avait trouvé que le carbone se combine à l'oxygène dans les rapports 12 : 16 et 12 : 32, on pouvait admettre dès l'abord que dans le premier cas il y avait un atome de carbone pour un d'oxygène, dans le second un de carbone pour deux d'oxygène. On aurait pu tout aussi bien prendre le poids atomique du carbone égal à 6 et écrire ces deux combinaisons C²O et CO, ou bien poser C = 24, et écrire CO² et CO¹. Les points de repère, que l'on a acquis avec le temps, pour la détermination de la valeur à prendre, sont très divers ; on les exposera plus loin, chacun en détail. Qu'il nous suffise de dire ici qu'au moment où Meyer et Mendeleïeff développaient leurs considérations ces points de repère étaient connus en grande partie, mais ne donnaient pas toujours de résultats concordants. En fait, la relation dont nous nous occupons en ce moment a souvent servi à choisir entre les différentes valeurs possibles.

A côté de cette difficulté il y en avait encore une autre qui provenait des déterminations erronées de quelques valeurs numériques. Ici il s'agissait le plus souvent d'invertir l'ordre de deux éléments voisins ; on a déjà montré, plus haut quelques cas particuliers où cela a permis de corriger certaines valeurs. Mendeleïeff fut le plus énergique et le plus heureux, dans cette direction.

Le tableau des corps simples que donne Lothar Meyer est représenté ci-dessous.

Li	Gl	B	C	Az	O	Fl	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	—
Cs	Ba	La, Di, Ce	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os, Ir, Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—
—	—	—	Th	—	U	—	—

Les corps simples sont rangés dans ce tableau dans l'ordre croissant des poids atomiques, de gauche à droite, le premier terme de chaque ligne suivant le terme extrême de droite de la ligne immédiatement supérieure.

Mendeleïeff préfère un autre arrangement.

Dans son tableau, les valeurs croissent de haut en bas. Il se distingue de celui de Meyer non seulement par une rotation de 90 degrés, mais aussi parce qu'au lieu de huit lignes il y en a quinze qui mettent encore mieux en évidence les diverses relations.

R ² O I	Li	K	Rb	Cs	—	—
RO II	Gl	Ca	Sr	Ba	—	—
R ² O ³ III	B	Sc	Y	La	Yb	—
RO ² IV	C	Ti	Zr	Ce	—	Th
R ² O ⁵ V (III)	Az	V	Nb	Di	Ta	—
RO ³ VI (II)	O	Cr	Mo	—	W	U
R ² O ⁷ VII (I)	Fl	Mn	—	—	—	—
VIII	—	{ Fe	{ Ru	{ Os		
		{ Co	{ Rh	{ Ir		
		{ Ni	{ Pd	{ Pt		
R ² O I	Na	Cu	Ag	—	Au	—
RO II	Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
R ² O ³ III	Al	Ga	In	—	Tl	—
RO ² IV	Si	Ge	Sn	—	Pb	—
R ² O ⁵ V (III)	P	As	Sb	—	Bi	—
RO ³ IV (II)	S	Se	Te	—	—	—
R ² O ⁷ VII (I)	Cl	Br	I	—	—	—

Le contenu des deux tableaux est le même ; les termes correspondants des différentes divisions, chez L. Meyer des colonnes verticales, chez Mendeleïeff des lignes horizontales, sont semblables. D'après le tableau de L. Meyer, on voit que la périodicité des propriétés est double, chaque terme présentant la plus grande analogie, non pas avec le terme qui le suit, mais avec celui qui est à deux rangs de distance. Mendeleïeff a rendu la périodicité simple en doublant le nombre des lignes.

C'est dans les propriétés chimiques générales, surtout dans la faculté de former des acides ou des bases, que les analogies sont le plus frappantes. Si l'on prend le tableau de Mendeleïeff on voit que la première ligne comprend les métaux alcalins à caractère très fortement basique, la seconde les métaux alcalino-terreux, à caractère basique fortement prononcé également. Ensuite viennent les métaux terreux, dont les oxydes sont faiblement basiques ; puis les corps du groupe du carbone, dont les oxydes sont, en partie, des acides faibles ; on peut remarquer que dans la même ligne les propriétés acides diminuent avec l'accroissement du poids atomique. Les termes de la sixième ligne présentent un caractère acide très net qui devient frappant chez ceux de la septième.

La même régularité se retrouve dans la partie inférieure du tableau. Les éléments intermédiaires des groupes du fer et du platine ne

peuvent pas se classer simplement ; ils se distinguent par leur tendance à former différentes séries de combinaisons.

Une régularité très remarquable se présente dans la valence des corps simples qui est indiquée dans le tableau de Mendeleïeff en chiffres romains. La valence va d'abord en augmentant, de 1 à 4 ; ensuite les corps simples présentent deux valences différentes : l'une, qui va en croissant, relative au chlore, à l'oxygène, etc., l'autre, tout aussi régulièrement décroissante, relative à l'hydrogène.

D'autres variations régulières dans les propriétés physiques des corps et de leurs combinaisons seront étudiées plus loin.

Les deux tableaux contiennent bon nombre de cases vides. Elles appartiennent à des corps simples qu'on n'a pas encore découverts. Mendeleïeff s'est servi des régularités étudiées plus haut pour déterminer les propriétés de corps inconnus, d'après celles des corps voisins dans le cadre schématique. Il a pu ainsi donner une description assez approfondie du scandium, du gallium et du germanium et de leurs combinaisons : ces corps n'étaient pas encore connus au moment de ses recherches, et il a remporté ce grand triomphe scientifique de voir ces prévisions presque complètement réalisées, lors de la découverte ultérieure de ces corps simples.

Il faut reconnaître que le « système périodique » des corps simples n'est aucunement parfait. Souvent, dans les tableaux précédents on voit éloignés l'un de l'autre des corps qu'un observateur non prévenu considérerait comme analogues d'après leur mode de combinaison (par exemple le cuivre et le mercure) ; d'autres, au contraire, sont rapprochés qui paraissent très dissemblables, comme par exemple le sodium, le cuivre, l'argent et l'or. Il faut espérer que de nouvelles considérations et des faits nouveaux permettront d'écarter ces difficultés. Il ne faut donc pas considérer le « système périodique » comme une conclusion, mais bien comme le point de départ de toute une série d'idées près productives.

Une remarque générale pour terminer ce livre. Du fait qu'une réaction chimique ne change rien à la masse des corps qui y prennent part, il résulte que la masse d'un corps composé est égale à la somme des masses des composants. Les propriétés qui sont ainsi indépendantes de l'état de combinaison chimique et dont la valeur numérique dans la combinaison est égale à la somme des valeurs numériques propres à chaque corps composant seront appelées à l'avenir propriétés *additives*. On a conclu de l'existence de ces propriétés que les combinaisons chimiques contiennent intactes les particules des corps qui les composent, le groupement de ces particules étant seul changé ; les propriétés additives forment donc le fondement de la théorie atomique.

LIVRE II

STOECHIOMÉTRIE DES CORPS GAZEUX

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GAZ

La matière à l'état gazeux est caractérisée par la faculté de remplir complètement tout l'espace libre qui lui est offert, aussi bien que par l'absence de forme propre. Sous cet état, la matière occupe un plus grand volume et obéit à des lois plus simples que dans les autres états.

Une masse de gaz donnée occupe un volume déterminé v si elle est à une pression déterminée p et à une température déterminée t . Nous pouvons donc poser d'une manière générale

$$v = f(p, t),$$

$f(p, t)$ étant une fonction de p et de t , dont la forme est à déterminer.

L'influence de la pression se fait sentir en ce sens que, la pression croissant, le volume diminue et cela en raison inverse de la pression. Cette loi a été découverte par R. Boyle (1662); actuellement on la nomme plus généralement du nom de ce savant. Autrefois on l'appelait loi de Mariotte, mais ce savant ne l'a communiquée qu'en 1679. L'expression algébrique de la loi sera :

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p} \quad \text{ou} \quad vp = v'p'$$

v et p , v' et p' étant des valeurs correspondantes du volume et de la pression d'une même masse gazeuse, à une température donnée.

Ainsi donc, à une température donnée, le produit du volume par la pression est constant.

Cette loi est vraie pour tous les gaz, quelle que soit leur nature chimique ; nous pouvons donc en conclure que la cause de cette loi est elle-même indépendante de la nature chimique du gaz.

On retrouve la même indépendance de la nature chimique dans l'action de la température sur le volume des gaz. La loi qui régit cette action a été découverte simultanément (1802) par Gay-Lussac et Dalton, et porte en général le nom du premier de ces physiciens. D'après cette loi, tous les gaz, pour une même variation de température, se dilatent dans le même rapport.

Si l'on prend comme unité le volume occupé par une certaine masse de gaz à une pression déterminée et à la température de la glace fondante, le volume devient égal à 1,367 à la température de l'eau bouillante. On partage cet intervalle de température en 100 parties, de telle façon qu'à chaque partie corresponde un accroissement égal (c'est-à-dire 0,00367) du volume, et on appelle les degrés de température ainsi déterminés « degrés centigrades ». On les compte positivement au-dessus de la température de la glace fondante, négativement au dessous. L'augmentation de volume par degré est, d'après ce que nous avons dit, la même pour tous les gaz ; elle est de 0,00367 ou $\frac{1}{273}$ du volume à 0° et porte le nom de *coefficient de dilatation*.

L'expression algébrique de cette relation est :

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

v étant le volume à t° , v_0 le volume à 0°, α le coefficient de dilatation.

Si l'on chauffe le gaz sans le laisser se dilater, sa pression augmente. On peut facilement calculer cette augmentation en appliquant la loi de Boyle. Si l'on conçoit que le gaz se dilate d'abord sous l'influence de la chaleur, de v_0 à v , et qu'ensuite on le comprime à la température t , de v à v_0 , la pression p_0 à 0° doit être à la pression p à t° , dans le rapport inverse des volumes correspondants, c'est-à-dire :

$$\frac{p_0}{p} = \frac{v_0}{v} \quad \text{ou} \quad p = p_0 \frac{v}{v_0}$$

En se reportant à l'égalité précédente, on voit que

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

Donc à volume constant la pression varie de la même manière que le volume à pression constante. L'augmentation de pression correspondant à un degré ou *coefficient d'expansion*¹ est donc égale au coefficient de dilatation.

Si enfin on fait varier à la fois le volume et la pression, leur produit, qui est constant pour une température déterminée, varie avec la température de la même manière que chacun de ces facteurs lorsque l'autre est constant. La relation générale sera donc :

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

Quand on connaît le volume, la température et la pression d'un gaz, cette relation permet de calculer le volume de ce gaz ramené aux conditions normales de température et de pression. Ces dernières valeurs ont été déterminées par une convention : la température normale, ou le zéro, est la température de la glace fondante ; la pression normale est celle d'une colonne de mercure ayant 76 centimètres de haut, équivalant à 1 033 grammes par centimètre carré. A cet effet on écrit la relation de la manière suivante :

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

forme sous laquelle nous nous en servons souvent.

On peut donner à la relation générale des gaz $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ une forme plus simple en s'appuyant sur les considérations suivantes : Comme à partir de 0° pour chaque élévation de température d'un degré tout gaz se dilate de 0,00367 ou $\frac{1}{273}$ de son volume à 0°, il aura doublé de volume à 273°. Si par contre on refroidit un gaz au-dessous de 0° pour chaque abaissement de température d'un degré, le gaz se contracte de $\frac{1}{273}$ de son volume à 0° ; à - 273° son volume sera donc réduit à zéro. Il est vrai qu'on ne peut pas atteindre la température de

¹ Cette expression n'est pas employée généralement en français ; on appelle le coefficient considéré coefficient d'augmentation de pression, ou, très improprement, coefficient de dilatation à volume constant. (Trad.)

— 273°; d'autre part il est fort douteux que la loi de dilatation des gaz soit valable jusqu'à cette température. Supposons cependant que cela soit; on peut alors prendre cette température de — 273° comme nouvelle origine des degrés; il suffira d'ajouter 273 à chacun des anciens degrés. Appelons ces nouvelles températures *températures absolues*, et désignons-les par T; d'après la définition $T = t + 273$ ou $t = T - 273$. Remplaçons t par cette valeur dans l'égalité

$$pv = p_0v_0 (1 + \alpha t).$$

Nous obtenons, α étant égal à $\frac{1}{273}$,

$$pv = p_0v_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273} \right)$$

ou

$$pv = \frac{p_0v_0}{273} T.$$

Si enfin on pose la constante $\frac{p_0v_0}{273} = R$, on arrive à l'expression très simple

$$pv = RT,$$

c'est-à-dire que le produit de la pression d'un gaz par son volume est proportionnel à sa température absolue.

Les lois relatives aux gaz qui viennent d'être énoncées sont loin d'être aussi exactes que les lois fondamentales données dans le premier livre. Tandis que les autres ont supporté toutes les vérifications, et doivent être considérées comme rigoureusement exactes, dans la limite des moyens dont nous disposons, il n'en est pas de même pour les lois des gaz. Il faut les considérer comme des lois limites dont les gaz se rapprochent plus ou moins, mais qu'ils ne suivent jamais complètement.

Les premières recherches relatives à cette question ont été faites par Despretz (1825), après que van Marum et Ørsted eurent communiqué quelques observations isolées à ce sujet. Despretz conclut que les gaz voisins de leur point de liquéfaction se compriment plus que ne l'indique la loi de Boyle.

Arago et Dulong, qui firent en 1829 des expériences sur l'air, avec un meilleur outillage, ne purent trouver d'irrégularité jusqu'à une pression de 27 atmosphères. Ils n'étudièrent point d'autres gaz. Pouillet compara l'acide carbonique,

le protoxyde d'azote, le méthane et l'éthylène à l'air, et trouva pour tous un écart de même sens ; ces gaz se laissaient comprimer plus facilement que ne l'indiquait la loi de Boyle. Les deux derniers gaz n'étaient pas encore connus à l'état liquide. Enfin, des recherches très remarquables ont été faites par Regnault. Il en résulte qu'en général aucun gaz ne suit exactement la loi de Boyle. En dehors des exemples déjà connus de compressibilité trop grande, il trouva pour l'hydrogène un écart de signe contraire : c'était, d'après l'expression de Regnault, un gaz « plus que parfait ».

Bientôt après, on reconnut que cette propriété, si bizarre qu'elle paraisse, appartenait à tous les gaz soumis à de très fortes pressions et suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction. Natterer découvrit ce fait dans ses recherches sur la liquéfaction des gaz dits permanents, oxygène, azote et air.

L'écart observé par Regnault pour l'hydrogène n'est donc pas une propriété particulière de ce gaz, mais appartient à tous les gaz à différentes pressions.

Malgré l'intérêt des résultats de Natterer, qui invitait à poursuivre ces recherches, il se passa près de vingt ans avant qu'on recommençât des recherches suivies sur ce sujet. En 1870 seulement Cailletet et, presque en même temps, Amagat reprirent cette étude. Ce dernier savant surtout a beaucoup étendu nos connaissances sur cette question.

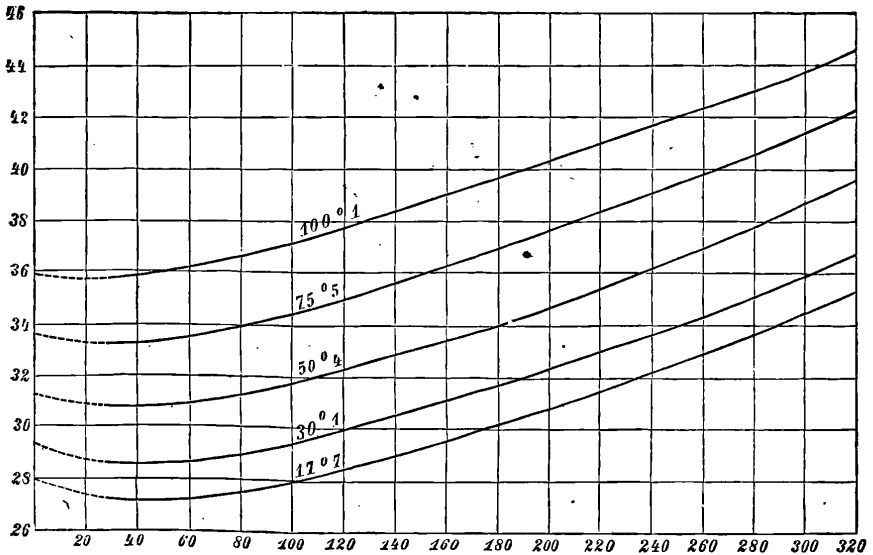


FIG. 1. — Azote.

Les figures suivantes (fig. 1, 2, 3, 4, 5) donnent les résultats des expériences d'Amagat. Les pressions sont portées en abscisses, et les produits pv en ordonnées. Si les gaz obéissaient exactement à la loi de Boyle, le produit pv serait constant et la courbe correspondante se réduirait à une droite parallèle à l'axe des abscisses. Comme on le voit, aucun gaz ne répond à ce cas simple. La plupart des gaz présentent, aux basses pressions, une diminution du produit pv ; ils se laissent comprimer plus que la loi ne l'indique. Pour les fortes

pressions, au contraire, le produit pv augmente, sans exception, et tous les gaz se comportent comme l'hydrogène.

Cela indique donc que les écarts des gaz de la loi simple sont provoqués par deux circonstances différentes, dont l'une entraîne une diminution pour les pressions faibles, l'autre une augmentation pour les pressions élevées. On montrera plus loin, en s'appuyant sur la théorie moléculaire, comment on peut se représenter la cause de ces écarts.

Les expériences faites en vue de déterminer la compressibilité des gaz aux faibles pressions n'ont point donné de résultats concordants. Il semble cepen-

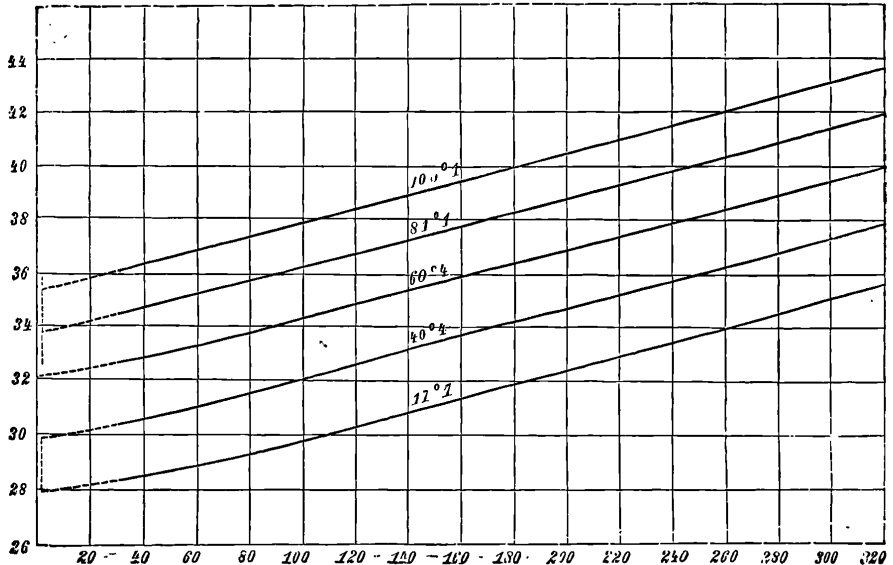


Fig. 2. — Hydrogène.

nant qu'aux très faibles pressions les gaz se rapprochent de plus en plus de l'état de gaz parfaits, c'est-à-dire obéissent de mieux en mieux à la loi de Boyle.

Les écarts que présentent les gaz avec les lois simples n'ont pas lieu seulement pour les variations de pressions, mais aussi pour les variations de température. En premier lieu le coefficient de dilatation déterminé par Gay-Lussac et Dalton est un peu trop élevé. Quand Rudberg eut rectifié sa valeur, Magnus étudia plusieurs gaz et trouva des différences sensibles. Comme dans le cas précédent, les écarts sont plus grands pour les gaz proches de leur point de liquéfaction, les coefficients de ces gaz étant plus élevés que ceux des gaz normaux. D'après cela les écarts avec la loi de Boyle diminuent à mesure que la température augmente.

Si on ne laisse pas le gaz se dilater, sa pression augmente. La mesure de cette augmentation de pression, ou du coefficient d'expansion, n'est également constante que pour un cas limite idéal et présente pour les différents gaz des écarts du même ordre de grandeur que ceux qui ont lieu pour le coefficient de dilatation.

On a déjà fait ressortir que les divergences étaient plus grandes pour les gaz voisins de leur point de liquéfaction. Des écarts encore plus sensibles

se présenteront évidemment si les corps en question sont liquides à la température ordinaire, et ne prennent l'état gazeux qu'à des températures plus élevées. Si le plus souvent ces écarts restent compris dans des limites assez étroites, ils sont cependant très grands pour quelques corps. Nous avons

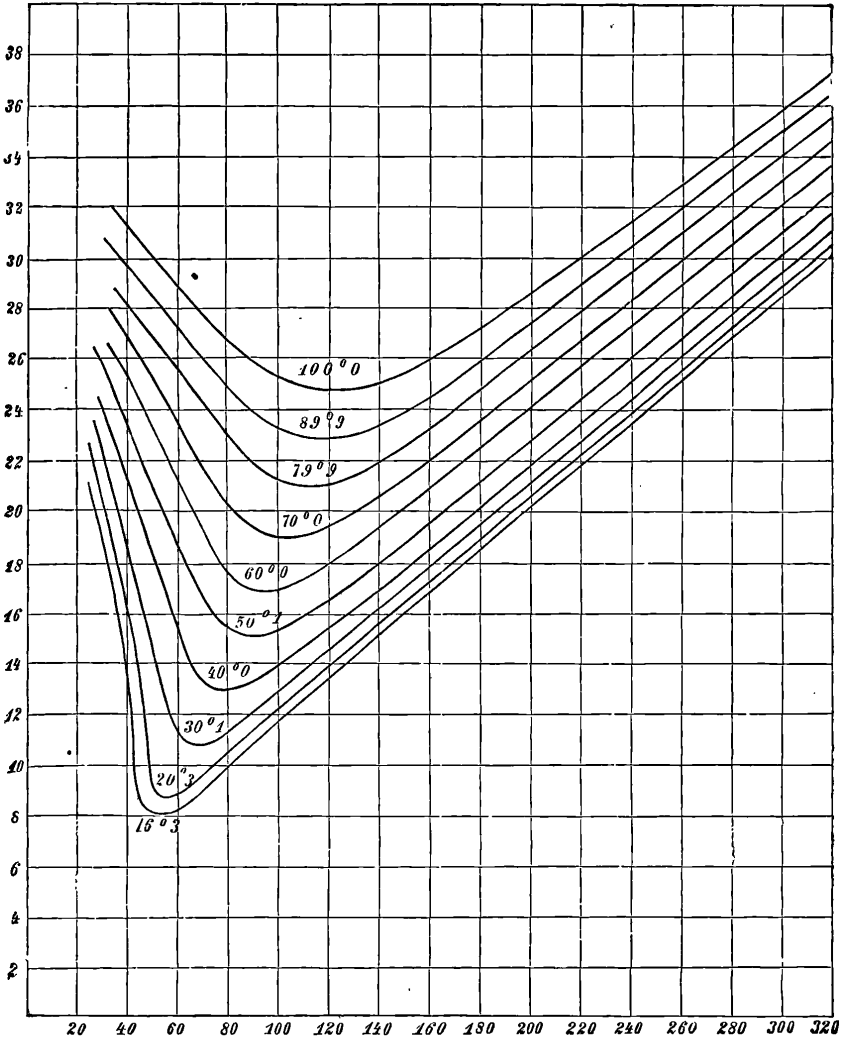


FIG. 3. — Éthylène.

alors tout lieu de supposer que de pareils cas indiquent des conditions particulières tenant à la constitution chimique des corps en question. Ainsi, l'acide acétique a une densité très variable avec la température et la pression en comparaison de celle des gaz parfaits. Ce n'est que lorsque la température est très élevée que la vapeur d'acide acétique se comporte comme un gaz parfait.

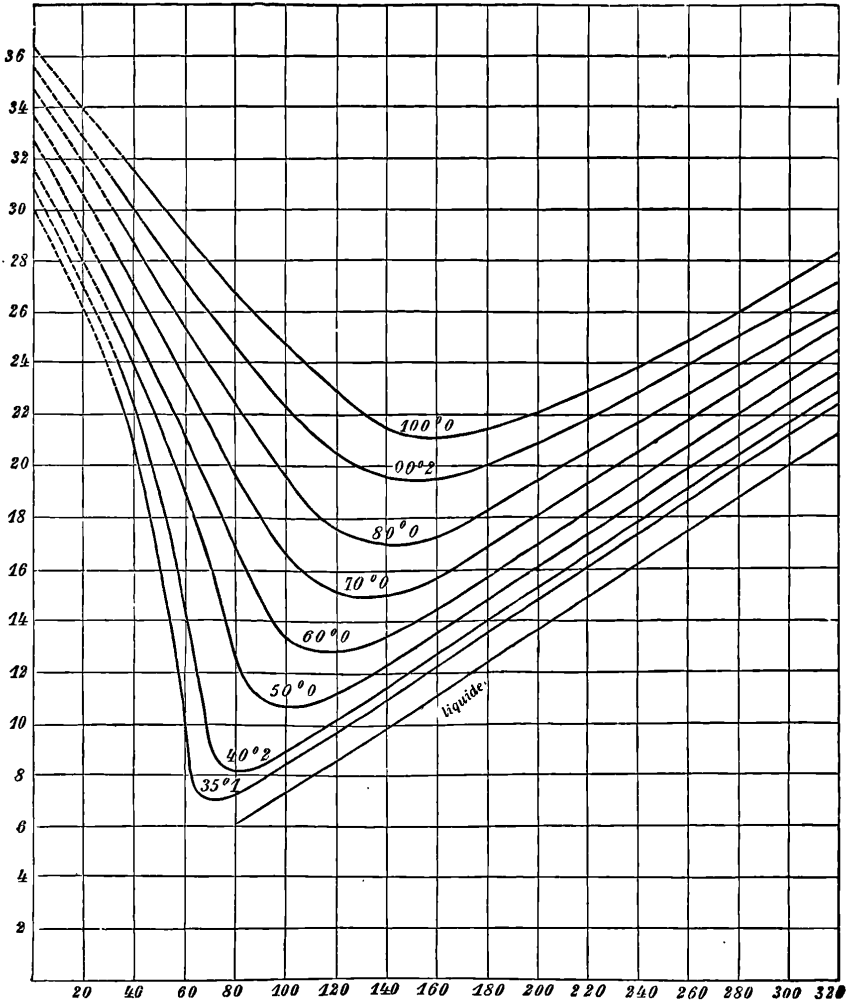


FIG. 4. — Acide carbonique.

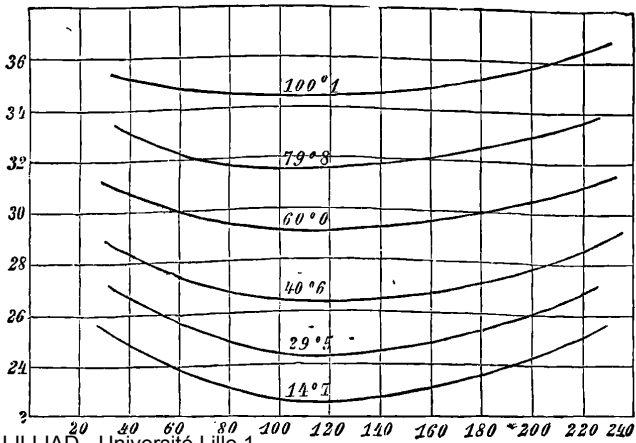


FIG. 5. — Méthane.

CHAPITRE II

POIDS ET VOLUME SPÉCIFIQUES DES GAZ

Si l'on soumet des volumes égaux de gaz différents, primitivement à la même température et la même pression, à des variations communes quelconques de ces deux facteurs, il résulte des lois précédentes que les volumes resteront égaux. Par conséquent les masses et les poids de volumes égaux des gaz différents seront toujours dans le même rapport, dans des circonstances identiques de température et de pression, quelles que soient les valeurs de ces dernières.

C'est sur ce fait que s'appuie le concept de la densité d'un gaz. Cette densité est le rapport des poids de volumes égaux du gaz en question et d'un gaz pris comme étalon, mesurés dans des conditions identiques.

Comme gaz de comparaison on emploie généralement, en physique, l'air atmosphérique. Ce choix est assez malheureux, car la composition de l'air, qui est un mélange, n'est pas constante et par conséquent le poids d'un même volume d'air peut varier.

Pour le chimiste il est bien préférable de prendre pour unité un gaz pur. L'oxygène qui sert aussi d'élément de comparaison dans la détermination des poids atomiques doit être préféré.

Le poids d'un centimètre cube d'oxygène à 0 degré et 76 centimètres de mercure est, d'après les pesées très exactes de Regnault, 0,001430 gramme. Ce poids varie avec la température et la pression d'après la formule :

$$G = 0,001430 \frac{p}{76 (1 + \alpha t)}$$

la pression étant exprimée en centimètres de mercure et la température en degrés centigrades; α est le coefficient de dilatation 0,00367. Le poids de V centimètres cubes d'oxygène est GV .

Il est utile pour beaucoup de calculs de connaître le volume d'un gramme d'oxygène. Ce *volume spécifique* de l'oxygène est à 0 degré et 76 ccm. égal à $\frac{1}{0,001430}$ ou 699,4 ccm. et varie avec la température et la pression d'après la formule :

$$\Phi = 699,4 \frac{76 (1 + \alpha t)}{p}.$$

Enfin nous nous servirons souvent plus tard du volume de 32 grammes d'oxygène (double du poids atomique); il est égal à

$$22381 \frac{76 (1 + \alpha t)}{p} \text{ cent. cubes.}$$

Pour transformer les anciennes données rapportées encore à l'air, il faut remarquer qu'un centimètre cube d'air de composition moyenne pèse 0,001293 et que son volume spécifique est 773,3, ces deux nombres étant calculés à 0 degré et 76 centimètres de mercure.

Pour d'autres températures et pressions il faut faire intervenir les facteurs indiqués à propos de l'oxygène.

La connaissance des densités des différents gaz a pour le chimiste un intérêt tout particulier; on a trouvé différentes méthodes pour les obtenir. Elles reviennent toutes à déterminer pour une quantité de gaz donnée son poids et son volume à une température et à une pression déterminées. Si l'on calcule ensuite combien pèse un volume égal de gaz normal dans les mêmes conditions, le rapport des deux poids donne la densité cherchée. Soient G le poids du gaz étudié, V son volume à la pression p et la température t ; le poids du même volume d'air est alors

$$g = 0,001293 \frac{p \cdot V}{76 (1 + 0,00367 \cdot t)}$$

et le poids spécifique cherché $d = \frac{G}{g}$ a pour valeur :

$$d = \frac{G \cdot 76 (1 + 0,00367 \cdot t)}{0,001293 \cdot p \cdot V} = \frac{G (1 + 0,00367 \cdot t)}{0,0000170 \cdot p \cdot V}$$

Cette égalité s'applique à toutes les méthodes de détermination de densité des gaz ; son emploi suppose que les pressions sont exprimées en centimètres de mercure, les volumes en centimètres cubes, les poids en grammes et les températures en degrés centigrades. Les méthodes ne diffèrent que par les moyens employés pour obtenir ces quatre quantités.

S'il s'agit de déterminations exactes pour des gaz que l'on peut étudier à basses températures, on se sert de deux ballons égaux, de grandeur suffisante, fermés par des robinets ; au moyen de masses additionnelles, on les rend égaux en poids et en volume extérieur.

L'un des ballons est fermé, en général après y avoir fait le vide ; il sert à tarer l'autre que l'on pèse successivement vide et rempli du gaz étudié. La nécessité d'une tare de même volume extérieur provient de la poussée, due à l'air, dans lequel on pèse les récipients, poussée qui est, en général, du même ordre de grandeur que le poids du gaz, et qui est variable, d'ailleurs, avec l'état de l'atmosphère. Mais, si ces circonstances influent également, comme cela a été indiqué, sur les deux plateaux de la balance, elles n'ont plus d'influence sur le résultat de la pesée. Dans les pesées du ballon d'essai vide, puis rempli de gaz, par suite de la compression qui a lieu dans le premier cas, le volume et, par conséquent, la poussée sont un peu diminués ; il faut tenir compte de cette circonstance dans des pesées très exactes.

Les difficultés qui se présentent dans ces expériences proviennent de la nécessité de peser très exactement le grand récipient à air ; les déterminations exactes de volume, de pression et de température sont bien plus faciles à réaliser. Aussi peut-on souvent arriver au résultat plus commodément, et par suite plus exactement en pesant le gaz non pas à l'état gazeux, mais à l'état solide ou liquide. Cela ne suppose en rien que l'on puisse amener facilement le gaz à cet état ; la méthode est applicable toutes les fois qu'on peut dégager le gaz de combinaisons chimiques, solides ou liquides, ou le transformer en de telles combinaisons. Par exemple, pour trouver le poids spécifique de l'oxygène, Buff pesait une cornue contenant du chlorate de potassium, faisait dégager de l'oxygène dont il déterminait le volume, la pression et la température ; ensuite il pesait à nouveau la cornue. La différence des deux pesées donne le poids de l'oxygène mesuré. Inversement Marchand entraînait au moyen d'un gaz indifférent (acide carbonique) l'oxygène dont il avait déterminé le volume, la température et la pression, sur du cuivre au rouge, qui se combinait complètement avec l'oxygène pour former de l'oxyde de cuivre ; l'augmentation de poids lui donnait le poids de l'oxygène.

On voit facilement comment on peut appliquer ces méthodes à d'autres cas.

Dans les cas où la précision peut être moindre, ou bien où l'on dispose seulement de faibles quantités de gaz, on diminue sensiblement

l'échelle des expériences. Le chimiste se trouve souvent dans le cas de déterminer la densité de gaz qui sont, à la température ordinaire, des corps solides ou liquides, gaz qu'on désigne souvent sous le nom de vapeurs. On se sert pour cela de petits ballons d'une capacité de 200 à 500 cc. environ, dans lesquels on met un peu du corps à étudier. On soumet ensuite ces ballons à une température sensiblement supérieure (d'environ 30° à 50°) au point d'ébullition du corps, cela provoque un dégagement rapide de la vapeur qui entraîne avec elle l'air contenu dans le ballon. Aussitôt que le dégagement de vapeur à l'orifice (aussi étroit que possible) a cessé, on ferme cet orifice à la lampe et on note la température ambiante et la hauteur barométrique. Le poids est donné par la différence des pesées du ballon vide et rempli de vapeur (il faut tenir compte de la poussée); on obtient le volume en pesant le ballon vide, puis rempli d'eau à 4 degrés; la différence de poids en grammes est égale au volume intérieur en centimètres cubes. Il ne faut pas oublier qu'à la température de l'observation, le ballon avait un volume un peu plus grand, car il était dilaté par la chaleur; l'augmentation, qui est pour le verre d'environ 0,00003 par degré, n'est donc pas considérable (Dumas).

On peut éviter la pesée du ballon avant et après l'expérience, en déterminant le poids de la vapeur contenue d'une autre manière. S'il s'agit par exemple de la densité de la vapeur d'iode, il suffit de laver, après l'expérience, le ballon avec une dissolution d'iodure de potassium et de titrer la solution par l'hyposulfite de sodium, pour obtenir des déterminations très exactes. De pareilles méthodes auxiliaires n'ont cependant guère été employées jusqu'ici.

Pour les températures très élevées où le verre ne suffit plus, on se sert de ballons de porcelaine, que l'on ferme au chalumeau oxyhydrique. Comme dans ces circonstances la température est très difficile à déterminer, on s'en dispense en faisant un essai parallèle, dans les mêmes circonstances, avec l'air et en déterminant son poids, ce qui se fait toujours mieux par mesure volumétrique que par pesée. Si l'on préfère la pesée, on emploie au lieu de l'air un gaz lourd, dont on connaît la densité, pour rendre insensibles les erreurs de pesée (Deville et Troost). La vapeur d'iode dont on s'était servi primitivement n'est pas utilisable, sa densité n'étant pas constante à haute température.

La méthode de Gay-Lussac est, jusqu'à un certain point, l'inverse de celle-ci, qui a été donnée par Dumas. Dans la méthode de Gay-Lussac, on ne détermine pas le poids d'un certain volume de vapeur, mais le volume occupé par un poids de vapeur donné. L'application de

cette méthode suppose que le corps en question peut être pesé à l'état solide ou liquide.

Voici comment on procède : on introduit une quantité déterminée du corps dans un tube de verre fermé à la partie supérieure, divisé en centimètres cubes, rempli de mercure et placé sur une cuve à mercure. Ce tube doit être entouré d'un appareil qui permette de lui donner une température bien constante et facile à déterminer. Le corps introduit se transforme en vapeur qui déplace le mercure et dont on lit le volume sur la division. Dans cette méthode il faut remarquer que la pression de la vapeur égale la hauteur barométrique moins la hauteur de la colonne de mercure restant dans le tube ; il faut aussi réduire la hauteur de cette dernière à 0 degré ; le coefficient de dilatation du mercure est 0,000182.

L'emploi de tubes plus longs et d'un manchon de vapeur, indiqué par Hoffmann, constitue une amélioration sensible de cette méthode, assez peu commode dans sa forme primitive.

On peut ranger dans la même catégorie un procédé très pratique, dû à V. Meyer. Il consiste à chauffer un vase cylindrique à long col à une température uniforme suffisamment élevée. La partie supérieure du récipient est mise ensuite en communication avec un tube gradué en centimètres cubes ; on laisse alors tomber dans la partie inférieure un poids connu du corps à vaporiser. Ce dernier, prenant l'état gazeux déplace un volume égal au sien de l'air qui occupait l'appareil ; cet air pénètre dans le tube gradué, et d'après les lectures faites sur ce tube on détermine son poids de la manière habituelle. Cette méthode a le grand avantage de s'appliquer à toutes les températures pour lesquelles on peut avoir des récipients ; de plus, on n'a pas besoin de connaître la température de l'enceinte de vapeur ; il suffit qu'elle soit constante pendant la durée de l'expérience.

Dans certains cas, il peut être utile de connaître la température de l'enceinte de vapeur ; pour cela, V. Meyer chasse l'air contenu dans le tube par un courant de gaz chlorhydrique, et le reçoit sur l'eau. Soit v' le volume de l'air chassé à la température ambiante t' , et v le volume de l'enceinte de vapeur, on a sa température, d'après la loi de Gay-Lussac :

$$\frac{v'}{v} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$$

$$t = \frac{v - v' + 0,00367 t' v}{0,00367 v'}$$

D'autres méthodes, commodes dans certains cas particuliers, ont été fréquemment décrites, mais elles ne sont pas d'un usage général, et nous les passerons sous silence.

CHAPITRE III

LOIS DE GAY-LUSSAC ET HYPOTHÈSE D'AVOGADRO

On savait déjà au siècle dernier que les volumes d'oxygène et d'hydrogène qui se combinent pour former de l'eau sont entre eux dans le rapport de 1 à 2; mais ce n'est qu'en 1805 que Gay-Lussac et de Humboldt vérifièrent, avec le degré de précision que l'on pouvait obtenir à cette époque, que le rapport avait exactement cette valeur simple. Trois ans plus tard, Gay-Lussac démontrait dans un travail resté célèbre que ce fait était un cas particulier d'une loi générale qu'on pouvait exprimer ainsi :

Lorsque des corps gazeux se combinent chimiquement, leurs volumes sont dans un rapport rationnel simple; si le produit de la combinaison est aussi un corps gazeux, son volume est dans un rapport rationnel avec le volume des gaz composants. On suppose évidemment que les déterminations de volume se font dans des conditions identiques de température et de pression.

Cette loi permet donc de calculer les densités des combinaisons gazeuses, en connaissant celles des corps qui les composent, ainsi que le rapport des volumes des composants. Ainsi deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène donnent deux volumes de vapeur d'eau. La densité de l'hydrogène par rapport à l'air est 0,0693; c'est-à-dire que le même volume qui, rempli d'air, pèse 1 gramme, rempli d'hydrogène pèsera 0^{re},0693. Pour l'oxygène, la densité est 1,1056. Nous avons alors le calcul suivant :

2 vol. hydrogène pèsent.	0,1386 grammes.
1 vol. oxygène pèse	1,1056 »
<hr/>	
2 vol. de vapeur d'eau pèsent.	1,2442 grammes.
1 vol. de vapeur d'eau pèse . .	0,6221 »

L'expérience donne 0,623, chiffre presque identique à celui que fournit la théorie.

Si l'on remarque maintenant que les gaz se combinent suivant des poids qui sont dans le rapport de leurs poids atomiques ou de leurs multiples, et suivant des volumes qui sont dans des rapports simples, on en déduit que les poids de volumes égaux des gaz, ou leurs densités sont dans le rapport de leurs poids atomiques ou de leurs multiples.

Ceci nous conduit donc à choisir les poids atomiques de façon que leurs facteurs rationnels s'identifient avec ceux des volumes dans les combinaisons chimiques. Alors les poids de volumes égaux des différents gaz se comportent comme les poids des atomes de ces gaz. Pour que ceci ait lieu, il faut que dans des volumes égaux de différents gaz il y ait le même nombre d'atomes.

Cette idée est confirmée par les propriétés générales des gaz. Le fait que les gaz se comportent tous de même, quelle que soit leur nature chimique, sous l'influence des variations de température et de pression, porte à conclure que leur constitution mécanique est identique ; ceci est évidemment le cas si tous contiennent pour un même volume un même nombre d'atomes et si les atomes de différents gaz sont également éloignés, dans les mêmes conditions de température et de pression.

Mais il se présente une difficulté qui renverse complètement cette théorie si simple.

Lorsque du chlore et de l'hydrogène se combinent pour donner du gaz chlorhydrique, le volume ne change pas, c'est-à-dire que 1 litre de chlore et 1 litre d'hydrogène donnent 2 litres d'acide chlorhydrique ; soit N le nombre des atomes de chlore contenus dans 1 litre ; par hypothèse, le nombre des atomes d'hydrogène compris dans le même volume sera N aussi ; le nombre d'atomes de gaz chlorhydrique ne peut être que N , puisqu'un atome de chlore et un atome d'hydrogène s'unissent pour donner un atome de gaz chlorhydrique.

Le volume du gaz chlorhydrique résultant de la combinaison doit donc aussi être de 1 litre ; or l'expérience montre qu'il y en a deux. Et cependant le gaz chlorhydrique obéit aux lois de Boyle et de Gay-Lussac ; il a donc la même constitution mécanique que les gaz simples.

Dans cette conclusion, qui semble irréfutable, on a fait cependant une supposition tacite, que l'on ne peut admettre sans discussion. On a supposé en effet que, dans la constitution mécanique des gaz, les atomes intervenaient comme tels. Comme nous supposons la matière

composée de particules très petites, il faut le supposer aussi pour les gaz. Nous devons aussi admettre pour ces derniers que ces particules très petites sont indépendantes les unes des autres, le gaz ne formant pas un tout cohérent, mais remplissant tout espace libre, prenant toutes les formes, passant à travers toutes les ouvertures, etc. Il n'y a pas loin de là à considérer les atomes comme étant ces particules très petites, mais cela n'est pas nécessaire. Les particules gazeuses peuvent aussi être composées d'un certain nombre d'atomes, réunis en groupes; cette manière de voir est une conséquence presque forcée de faits bien connus.

On peut mélanger de l'oxygène et de l'hydrogène sans qu'ils se combinent; cela n'a lieu qu'à très haute température, mais alors avec beaucoup d'énergie. Si les gaz étaient composés d'atomes isolés, ce serait inexplicable, car il n'y a point de raison pour que ces atomes, obéissant à leurs affinités, ne se combinent pas pour donner de l'eau.

Mais si l'oxygène et l'hydrogène gazeux sont formés de groupes d'atomes unis entre eux, il faut que cette combinaison soit détruite avant qu'il puisse s'en former une autre; on comprend très bien qu'une pareille transposition ne puisse avoir lieu que sous l'influence d'une très haute température.

Si l'on admet maintenant que dans les gaz les atomes se réunissent en groupes égaux, que nous appellerons molécules, les considérations développées plus haut sur la constitution mécanique des gaz ne se rapportent plus aux atomes, mais aux molécules. Nous devons alors admettre que dans les mêmes conditions les molécules des différents gaz sont également éloignées les unes des autres, de façon que des volumes égaux contiennent un nombre égal de molécules.

Cette supposition aplanit complètement la difficulté qui se présentait avec le gaz chlorhydrique. Supposons que les molécules des gaz en question sont composées de deux atomes. Si dans chaque litre de chlore ou d'hydrogène il y a N de ces molécules, il y aura en tout $2N$ atomes de chlore et $2N$ atomes d'hydrogène qui par leur combinaison donnent $2N$ molécules de gaz chlorhydrique (en supposant qu'une molécule de ce dernier se compose de 1 atome de chlore et de 1 d'hydrogène); cette quantité doit occuper le volume de 2 litres, ainsi que le montre l'expérience.

Cette hypothèse, que nous devons à Avogadro (1811), permet donc d'expliquer la loi des volumes des combinaisons gazeuses en s'appuyant sur la théorie atomique, comme nous l'avons fait pour les lois des rapports pondéraux. Il a été nécessaire d'introduire un nouveau concept, celui de la molécule. Ce concept s'est montré dans la suite très

utile et l'hypothèse moléculaire n'a pas moins servi au progrès de la science que l'hypothèse atomique.

Si l'on exprime la loi de Gay-Lussac en tenant compte de ce qui précède, elle prend la forme suivante : *Les densités des corps gazeux sont dans le rapport de leurs poids moléculaires.*

Le nombre qui caractérise le rapport entre la densité et le poids moléculaire dépend évidemment de l'unité prise pour point de départ. Les valeurs des poids moléculaires sont données par les poids atomiques ; le mieux est donc de choisir l'unité de densité de façon que ce rapport égale 1, c'est-à-dire que les densités soient égales aux poids moléculaires. Le gaz normal correspondant doit donc avoir un poids moléculaire égal à l'unité, c'est-à-dire qu'il doit être trente-deux fois plus léger que l'unité dont le poids moléculaire est 32 ($= 2 \times 16$). Un centimètre cube d'oxygène pèse 0,001430.

Un centimètre cube de ce gaz normal hypothétique pèserait donc 0,00004469 gramme. La formule de la densité gazeuse devient alors

$$M = \frac{G.76 (1 + 0,00367t)}{0,00004469 p.v}$$

on peut aussi lui donner la forme suivante

$$M = 1700000 \frac{G (1 + 0,00367t)}{pv}$$

Comme 1 centimètre cube d'air pèse 0,001293, les poids moléculaires calculés d'après cette formule sont dans le rapport de $\frac{0,001293}{0,00004469}$, c'est-à-dire 28,94 fois plus grands que les densités rapportées à l'air ; on obtient donc les poids moléculaires en multipliant ces dernières par 28,94.

Dans le tableau suivant on a réuni les densités gazeuses des corps simples :

	Poids atomique	Poids moléculaire	Rapport
1. Oxygène	16	32	2
2. Hydrogène	1	2.005	2.01
3. Azote	14.04	28.11	2.01
4. Chlore	35.45	70.9	2.00 ×
5. Brome	79.96	159.9	2.00 ×
6. Iode	126.86	253.0	2.00
7. Soufre	32.06	65	2.06
8. Selenium	79.1	160	2.03
9. Tellure	125	254	2.03
10. Phosphore	31.0	129	4.02

	Poids atomique	Poids moléculaire	Rapport
11. Arsenic	75.0	304	4.05
12. Mercure	200	202	1.01
13. Cadmium	112	114	1.02
14. Zinc	65.4	68	1.04
15. Potassium	39.1	37.7	0.96
16. Sodium	23.0	25.5	1.11

Comme on le voit d'après ce tableau les poids atomique et moléculaire sont dans des rapports simples¹.

Pour la plupart des corps simples étudiés, ce rapport est 2, c'est-à-dire qu'on admet que les molécules de ces corps à l'état gazeux se composent de deux atomes. Pour le phosphore et l'arsenic on a pris, pour des raisons d'ordre chimique, un poids atomique quatre fois plus petit que le poids moléculaire; leurs molécules sont donc formées de quatre atomes. Pour les cinq derniers éléments, tous métalliques, le poids moléculaire et le poids atomique sont égaux; leurs molécules ne contiennent qu'un atome.

Ce ne sont évidemment là que des hypothèses. Mais elles permettent de représenter toutes les relations volumétriques des combinaisons gazeuses de ces corps simples dans leur ensemble et d'une manière très satisfaisante.

Ceci apparaît surtout si on compare les densités des combinaisons gazeuses données par le calcul avec celles que fournit l'expérience. Ce calcul se fait en supposant que les molécules des corps composés doivent en général être représentées par les plus simples des formules chimiques possibles. Alors le poids moléculaire est égal à la somme des poids atomiques des corps contenus dans la combinaison. Comme en général les densités des gaz ou des vapeurs en question sont prises par rapport à l'air, on a calculé dans le tableau suivant les densités théoriques en divisant le poids moléculaire par 28,94.

	Poids moléculaire	Densité (air = 1)	
		Calculée	Observée
Eau	H ² O	18	0,623
Ammoniaque	AzH ³	17,04	0,589
Protoxyde d'azote	Az ² O	44,08	1,524
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,264
Peroxyde de chlore	ClO ²	67,46	2,34
			2,37

¹ Les différences des nombres de la dernière colonne avec des nombres entiers proviennent de ce que les gaz et les vapeurs étudiés ne suivent pas exactement les lois de Boyle et de Gay-Lussac.

		Poids moléculaire	Densité (air = 1)	
			Calculée	Observée
Chlorure de nitrosyle	AzOCl	65,54	2,27	2,33
Acide iodhydrique	HI	129,0	4,42	4,44
Acide sulfhydrique	H ² S	34,0	1,18	1,19
Anhydride sulfureux	SO ²	64,0	2,22	2,25
Chlorure de soufre	S ² Cl ²	134,9	4,68	4,70
Acide selenhydrique	H ² Se	81,1	2,77	2,80
Phosphure d'hydrogène	PH ³	34,0	1,18	1,17
Trichlorure de phosphore	PCl ³	137,4	4,76	4,88
Oxychlorure	» POCl ³	153,4	5,33	5,33
Sulfochlorure	» PSCl ³	169,4	5,88	5,90
Pentasulfure	» P ² S ⁵	222,3	7,72	7,67
Arseniure d'hydrogène	AsH ³	78,0	2,70	2,70
Anhydride arsénieux	As ⁴ O ⁶	396,0	13,72	13,78
Trichlorure d'arsenic	AsCl ³	181,4	6,27	6,30
Chlorure mercurique	HgCl ²	271,3	9,39	9,80
Bromure	» HgBr ²	360,3	13,40	12,16
Iodure	» HgI ²	454,1	15,70	15,60
Bromure de cadmium	CdBr ²	172,0	9,40	9,30

Les deux dernières colonnes peuvent être regardées comme identiques, dans les limites des erreurs d'expérience, ce qui confirme les suppositions qu'on a faites plus haut.

La loi peut encore être généralisée. Si les hypothèses faites sont exactes, la densité gazeuse de toutes les combinaisons, même quand elles contiennent des éléments non volatils, doit être proportionnelle au poids moléculaire, qui est la somme des poids atomiques des éléments constituants, ou, si cette densité est prise par rapport à l'air, égale à $\frac{1}{28,94}$ du poids moléculaire; cela se vérifie dans la réalité.

		Poids moléculaire	Densité (air = 1)	
			Observée	Calculée
Méthane	CH ⁴	16,0	0,555	0,554
Anhydride carbonique	CO ²	44,0	1,529	1,524
Chlorure de silicium	SiCl ⁴	169,0	5,94	5,87
Trichlorure de bore	BCl ³	117,5	4,02	4,06
Chlorure d'aluminium	AlCl ³	133,5	4,80	4,60
Chlorure de gallium	GaCl ³	176,4	6,13	6,08
Chlorure d'indium	InCl ³	184,7	6,44	6,36
Oxychlorure de chrome	CrOCl ²	155,3	5,55	5,38
Chlorure de fer	FeCl ²	127	4,32	4,38
Chlorure de zinc	ZnCl ²	136,3	4,61	4,70
Chlorure de cuivre	Cu ² Cl ²	197,6	6,93	6,84
Chlorure de plomb	PbCl ²	277,8	9,60	9,64
Chlorure de bismuth	BiCl ³	314,5	11,40	10,95

		Poids moléculaire	Densité (air = 1)	
			Observée	Calculée
Chlorure de thallium	TlCl	239,6	8,80	8,50
Chlorure d'antimoine	SbCl ³	226,8	7,80	7,90
Chlorure de niobium	NbCl ⁵	271,7	9,60	9,40
Chlorure de vanadium	VdCl ⁴	193,1	6,69	6,69
Chlorure de tantale	TaCl ⁵	359,6	126,9	12,40
Chlorure de molybdène	MoCl ⁵	273,4	9,41	9,42
Chlorure de tungstène	TuCl ⁶	361,5	12,70	12,50
Chlorure d'uranium	UCl ⁴	381,0	13,30	13,20
Chlorure stanneux	SnCl ²	189,0	6,66	6,53
Chlorure stannique	SnCl ⁴	260,0	9,20	8,98
Chlorure de titane	TiCl ⁴	190,0	6,84	6,58
Chlorure de zirconium	ZrCl ⁴	232,6	8,15	8,02
Sulfure de germanium	GeS	104,3	3,54	3,60
Chlorure de »	GeCl ⁴	214,2	7,44	7,40
Iodure de »	GeI ⁴	579,7	20,50	20,00
Iodure de potassium	KI	157,9	5,85	5,75
Chlorure de thorium	ThCl ⁴	374,3	12,42	12,93

Ici encore, les valeurs calculées et observées présentent une concordance très suffisante. Il faut tenir compte de ce que beaucoup de combinaisons ne deviennent gazeuses qu'à très haute température et que certaines d'entre elles se décomposent facilement, ce qui explique certains écarts un peu considérables.

C'est sur la considération des densités gazeuses que l'on s'est appuyé pour choisir les valeurs données plus haut (page 34) aux poids atomiques. Si l'on choisissait par exemple, pour le phosphore, le poids atomique $2 \times 31 = 62$, pour donner à sa vapeur la formule P^2 , le phosphore d'hydrogène aurait la formule PH^6 , son poids moléculaire serait 68 et sa densité 2,35. Mais l'expérience donne une valeur moitié moindre, ce qui démontre donc que le poids moléculaire du phosphore d'hydrogène est 34, et que le poids atomique du phosphore n'est pas plus de 31. Il en est de même pour l'arsenic et le chlorure d'arsenic.

Pour les métaux, mercure, cadmium, zinc, potassium et sodium, il en est autrement. On ne peut déterminer d'après leur densité gazeuse qu'une valeur minima de leur poids atomique ; on ne peut pas déterminer par ce moyen une valeur maxima. Les lois seraient tout aussi bien vérifiées si l'on donnait au mercure le poids atomique 100 et à la vapeur de mercure la formule Hg^2 . Ici interviennent d'autres lois que nous étudierons dans la suite.

Si l'on jette un coup d'œil sur le caractère des relations qui existent entre le volume et la constitution chimiques des combinaisons gazeuses, nous voyons qu'elles sont de tout autre nature que les relations des masses des combinaisons chimiques. Les propriétés volumétriques des

gaz sont en quelque sorte complètement indépendantes de leur constitution chimique. Si je prends par exemple un volume déterminé d'hydrogène, et que je le transforme en vapeur d'eau, ce volume ne changera pas. Je puis me représenter l'eau H^2O transformée, par une combinaison avec l'éthylène C^2H^4 , en alcool C^2H^6O : le volume occupé primitivement n'aura pas varié. Si j'ajoute encore une fois de l'éthylène, il se formera de l'alcool butylique $C^4H^{10}O$: le volume n'aura toujours pas varié..., etc. Des propriétés, qui restent ainsi invariables pour des groupes de corps déterminés, indépendantes de la nature chimique et du nombre d'éléments de ces complexes, sont dites *colligatives* ¹.

Le volume des corps gazeux est une de ces propriétés colligatives.

De même que nous avons expliqué l'existence des propriétés additives au moyen de la théorie atomique, en supposant que dans les combinaisons les corps composants existent à l'état de particules très-petites, nous expliquons la présence de propriétés colligatives en supposant des groupes d'atomes indépendants qui déterminent certaines relations par leur nombre seulement, et non par leur nature et leur constitution chimique. Les propriétés colligatives nous conduisent par conséquent à la théorie moléculaire ; toute propriété de ce genre peut être utilisée pour résoudre, au moins relativement, les questions sur le nombre ou la grandeur de molécules donnés.

¹ Cette dénomination a été proposée par mon honorable collègue M. Wundt.

CHAPITRE IV

DENSITÉS DE VAPEUR ANORMALES

Dans les considérations qui précèdent on ne s'est occupé que de déterminations concordant avec l'hypothèse d'Avogadro, d'après laquelle des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules. On a cependant découvert un certain nombre de corps qui font exception à cette loi. Mais on a pu, pour tous les cas, démontrer que ces exceptions ne sont qu'apparentes, de sorte que, au lieu d'infirmes la théorie, elles ne font que la confirmer.

Un des exemples les plus connus nous est donné par le chlorure d'ammonium. Ce corps a pour formule AzH^4Cl , pour poids moléculaire 58,5 ; sa densité de vapeur devrait donc être 1,85 ; en réalité elle est un peu plus grande que la moitié de ce chiffre, c'est-à-dire de 1,01. La cause de cette anomalie réside en ce que la vapeur du sel ammoniac ne se compose pas de molécules de AzH^4Cl , mais, en majeure partie, d'un mélange de AzH^3 et de HCl . Le nombre de molécules et le volume sont donc doublés, la densité réduite de moitié.

La démonstration de ce fait que la vapeur de chlorure d'ammonium n'est en réalité qu'un mélange de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique a été donnée en premier lieu par Pebal (1862). Il a montré que, si l'on fait diffuser cette vapeur, l'ammoniac plus léger passe le premier, tandis que l'acide chlorhydrique plus lourd ne passe qu'en second lieu ; le papier de tournesol permet de déceler successivement leur présence. Quelques objections faites à la valeur de la démonstration ont été levées dans la suite. De la même manière, c'est-à-dire en appliquant la méthode de la diffusion, on a démontré, pour beaucoup d'autres corps qui présentaient des densités de vapeur anormales, la présence des pro-

duits de décomposition ; il n'y a plus de doute que ces densités anormales aient pour cause de pareils dédoublements.

Dans certains cas le fait a pu être démontré autrement. Ainsi le pentachlorure de phosphore devrait présenter à cause de son poids moléculaire 208,3 une densité de 7,2 ; on n'obtient cependant que des densités plus faibles, qui varient fortement avec la température et la pression et peuvent s'abaisser à 3,6. On vérifie facilement que cela provient d'un dédoublement en PCl_3 et Cl_2 d'après la couleur de la vapeur. La vapeur du pentachlorure non décomposée est peu ou pas colorée, tandis que le chlore est vert. On constate que la vapeur du pentachlorure est également verdâtre, d'autant plus colorée que sa densité est plus faible, ce qui correspond à un accroissement de la proportion de chlore libre.

De même que pour les combinaisons on a pu expliquer les écarts de la loi générale par une décomposition progressive en corps plus simples avec augmentation du nombre de molécules, on a pu interpréter d'une façon analogue certaines propriétés remarquables des corps simples.

Dumas avait trouvé la densité de vapeur de soufre égale à 6,6 à la température de 500 degrés, tandis que les analogies indiquaient pour la vapeur de soufre une densité de 2,2 correspondant à la formule S_2 et au poids moléculaire 64. Lorsque plus tard les essais furent repris par Bineau et surtout par Deville et Troost aux températures élevées, on constata qu'à 800 degrés la densité prend la valeur normale 2,2 et ne varie plus au-delà de cette température. Nous devons admettre pour expliquer ce fait qu'aux basses températures les atomes se groupent par six et plus pour donner des molécules complexes qui se décomposent en molécules plus simples aux températures élevées ¹.

Les variations de la densité de la vapeur d'iode, étudiées par V. Meyer (1880) sont encore plus remarquables. Jusqu'à 500 degrés environ la densité est 8,8 correspondant au poids moléculaire 254 et à la formule I_2 . Si l'on élève la température, la valeur de la densité diminue de plus en plus et à de très hautes températures (environ 1500°) et sous de basses pressions, on arrive à la valeur 4,6 qui correspond sensiblement à la formule I (Crafts et Meier, 1881).

Si l'on admettait que les plus petites particules libres de la vapeur

¹ Dans ces derniers temps (1888) ces faits ont été étudiés d'une manière approfondie par H. Biltz. Ce savant regarde comme probable que la grande augmentation de densité aux basses températures ne provient pas de la formation de molécules complexes, mais de l'approche du point de liquéfaction. Mais il n'existe pas d'exemple que de si grandes variations proviennent de cette cause ; les chiffres donnés par Biltz indiquent plutôt l'existence de molécules S_n , avec $n \geq 6$.

d'iode fussent des atomes I, cette diminution de la densité serait une inexplicable exception. D'après les considérations présentées plus haut (v. p. 55) les molécules d'iode doivent se composer de deux atomes : nous pouvons alors considérer le phénomène comme un dédoublement de molécules I^2 en molécules I.

De semblables particularités ont aussi été observées pour le brome et le chlore, mais à un degré bien moindre.



CHAPITRE V

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

La remarquable simplicité des propriétés mécaniques des gaz, en ce qui concerne les changements produits par les variations de température et de pression, conduit à essayer de les obtenir comme des conséquences nécessaires d'une théorie rigoureuse. De pareils essais ont été tentés depuis longtemps. Déjà en 1738 D. Bernouilli avait établi une théorie analogue à celle dont on se sert actuellement. Mais ce n'est que dans ces derniers temps, surtout par les travaux de Clausius et de Maxwell, que ce cercle d'idées a été élargi et étendu à des phénomènes divers.

Le phénomène qui a servi de point de départ est la tendance des gaz à occuper le plus grand espace possible, qui leur permet de remplir d'une manière uniforme tout l'espace qui leur est offert. Tant qu'on admettait, par analogie avec l'attraction due à la pesanteur, une force répulsive entre les molécules gazeuses, on n'arrivait pas à une représentation concluante. Ce n'est que lorsque l'on abandonna le concept auxiliaire de la force pour ne considérer la propriété en question que comme une simple manifestation du mouvement que l'on put établir une hypothèse acceptable.

D'après cette hypothèse un gaz se compose d'un grand nombre de particules, qui ne sont pas au repos, mais se meuvent très rapidement dans la masse gazeuse. Il en résulte que, aussitôt qu'un gaz trouve devant lui un espace libre, les molécules qui se meuvent dans ce sens remplissent très rapidement cet espace. Par suite de ce mouvement continu, on a dans tout l'espace occupé par le gaz une répartition uniforme des molécules; la densité est partout la même.

Comme les mouvements se produisent dans tous les sens, les molécules viennent choquer constamment les parois du récipient qui contient le gaz et sont réfléchies à l'intérieur. Par ces chocs continus le gaz exerce une certaine pression sur son enveloppe; cette pression varie avec le nombre de molécules, ainsi qu'avec leur masse et leur vitesse.

Pour calculer cette pression, représentons-nous l'espace limité par un cube dont le côté serait l . Soit n le nombre des molécules compris dans cet espace; nous supposons toutes ces molécules de même espèce, chacune d'elles ayant une masse m et une vitesse c . Les mouvements, ayant lieu également dans toutes les directions.

Considérons maintenant une molécule se déplaçant avec une vitesse c dans une certaine direction. D'après les lois de la mécanique nous pouvons décomposer cette vitesse suivant trois axes rectangulaires en u , v et w , avec la relation $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$.

Prenons ces trois axes parallèles aux côtés du cube. L'action exercée par une molécule qui vient frapper la paroi obliquement, avec une vitesse c se réduit à l'action de la composante perpendiculaire à cette face. Si nous considérons d'abord la composante u , cette action est égale à $2mu$, car, au moment du choc, la molécule perd une quantité de mouvement mu , puis la réaction d'élasticité de la paroi communique à la molécule une quantité de mouvement égale et de sens contraire.

Cette action d'un choc a lieu pendant l'unité de temps sur les deux faces parallèles du cube $\frac{u}{l}$ fois, c'est-à-dire autant de fois que l'éloignement l des faces du cube est contenu dans l'espace que parcourt la molécule pendant l'unité de temps. L'action totale d'une molécule pendant l'unité de temps sera $\frac{2mu^2}{l}$.

On fait le même raisonnement pour les autres composantes du mouvement; l'action totale d'une molécule pendant l'unité de temps sur les six faces du cube sera donc $\frac{2m}{l}(u^2 + v^2 + w^2)$ ou $\frac{2mc^2}{l}$; l'action de n molécules sera $\frac{2mnc^2}{l}$. Pour en conclure la pression p par unité de surface, il faut diviser l'expression précédente par la surface totale du cube $6l^2$; on a donc $p = \frac{2mnc^2}{6l^3}$; or l^3 est le volume du cube considéré V :

$$pV = \frac{1}{3} mnc^2.$$

Voilà la relation fondamentale établie d'après l'hypothèse faite plus haut sur la constitution mécanique des gaz. Dans cette égalité le deuxième membre est un produit de termes constants : le produit pV de la pression par le volume, dans un pareil système mécanique, doit donc être constant : c'est ce qui constitue la loi de Boyle.

Le produit mn de l'égalité précédente étant le produit de la masse d'une molécule par le nombre des molécules est égal à la masse totale du gaz. Le produit d'une masse en mouvement par le demi-carré de sa vitesse $m \frac{c^2}{2}$ est dit la force vive de cette masse.

Nous pouvons écrire l'égalité précédente

$$pv = \frac{2}{3} mn \frac{c^2}{2}$$

ce qui peut s'énoncer : le produit de la pression d'un gaz par son volume est égal aux deux tiers de la force vive de ses molécules. Si nous considérons différents gaz dans des conditions identiques de température, de volume et de pression, la force vive totale de leurs molécules est la même.

Cela a lieu évidemment pour toute valeur de la force vive. Si maintenant on fait varier la température d'un gaz, cela fera varier la pression ou le volume, ou, d'une manière générale, leur produit. Comme des deux facteurs de la force vive, la masse et la vitesse, le premier est constant, on voit que la variation de la température d'un gaz doit faire varier la vitesse de translation de ses molécules; cette dernière, ou plutôt son carré est donc une mesure de la température.

Deux gaz sont en équilibre de température lorsque, si on les met en contact, leurs volume et pression respectifs ne varient pas. Si l'on se demande dans quelles conditions deux systèmes mécaniques, du genre de ceux que nous étudions, dans lesquels les masses des particules en mouvement sont différentes, n'agissent pas l'un sur l'autre lorsqu'ils sont en contact, le calcul apprend que cela a lieu lorsque les forces vives des masses en mouvement sont égales. mc^2

Ainsi, pour les différents gaz, à d'égales variations de la température correspondent d'égales variations de la force vive des molécules. Comme d'autre part le produit pv est toujours proportionnel à la force vive, il s'ensuit que, pour les différents gaz, d'égales variations de la température produisent des variations proportionnelles des produits pv . C'est la loi de dilatation des gaz dans sa plus grande généralité; elle se présente donc aussi comme la conséquence de notre hypothèse mécanique.

Enfin le principe d'Avogadro, d'après lequel des volumes égaux de gaz contiennent, dans des circonstances identiques, un même nombre de molécules, se déduit aussi de notre hypothèse. Si p_1 et v_1 sont la pression et le volume d'un gaz, p_2 et v_2 la pression et le volume d'un autre gaz, et si, de plus, $p_1 = p_2$ et $v_1 = v_2$, on a $p_1 v_1 = p_2 v_2$. Or on a vu plus haut que $pv = \frac{2}{3} mn \frac{c^2}{2}$; nous avons donc en simplifiant

$$m_1 n_1 \frac{c_1^2}{2} = m_2 n_2 \frac{c_2^2}{2}.$$

D'après le principe mentionné plus haut, deux gaz ont la même température lorsque les forces vives de leurs molécules sont égales, c'est-à-dire lorsque $m_1 \frac{c_1^2}{2} = m_2 \frac{c_2^2}{2}$.

Si on divise l'égalité précédente par celle-ci, on a $n_1 = n_2$, c'est-à-dire que, si dans des circonstances identiques de température et de pression les volumes de deux gaz sont égaux, il en est de même du nombre de molécules contenues dans chacun d'eux. Nous arrivons ainsi, par une voie absolument indépendante, quoique hypothétique, à la conclusion que nous avons considérée comme l'expression la plus probable des faits chimiques.

Enfin les relations précédemment établies peuvent être utilisées pour déterminer les vitesses avec lesquelles les molécules des différents gaz se déplacent dans l'espace, pour produire les pressions qu'on observe expérimentalement.

L'égalité $pv = \frac{1}{3} mnc^2$ donne, quand on la résout par rapport à c :

$$c = \sqrt{\frac{3pv}{mn}}.$$

Considérons 1 gramme d'oxygène à 0 degré et 76 centimètres de pression ; il faut d'abord poser la masse $mn = 1$; d'autre part le volume de 1 gramme d'oxygène dans les circonstances données est $v = 699,4$. La pression par millimètre carré est 1 033 grammes. L'intensité de la pesanteur est 980,5 (c'est-à-dire que la pesanteur donne à la masse d'un gramme une accélération de 980,5 centimètres par seconde) ; il faut donc multiplier cette grandeur par 980,5. Si l'on effectue le calcul, on trouve :

$$c = 46103$$

Une molécule d'oxygène se déplace donc dans les circonstances données

avec une vitesse de 46 103 centimètres, c'est-à-dire près d'un demi-kilomètre par seconde.

Dans la formule $c = \sqrt{\frac{3pv}{mn}}$, le terme $\frac{mn}{v}$ a une signification simple. C'est la masse divisée par le volume, c'est-à-dire le poids spécifique rapporté à l'eau. Si nous le posons égal à s la formule devient $c = \sqrt{\frac{3p}{s}}$; les vitesses moléculaires des gaz varient en raison inverse de leurs poids spécifiques.

L'observation directe de ces vitesses est difficile, sinon impossible, à réaliser. Si l'on fait passer différents gaz par des orifices étroits en mince paroi, des considérations de mécanique générale, indépendantes de toute hypothèse sur la constitution des gaz, nous apprennent que la vitesse d'écoulement est inversement proportionnelle à la racine carrée du poids spécifique. La vérification expérimentale de cette relation n'est donc que la confirmation d'un principe de mécanique générale. Il est cependant digne de remarque que la théorie cinétique des gaz conduite au même résultat, si l'on considère la vitesse d'écoulement comme produite par la vitesse propre des molécules.

En présence de cette très grande vitesse on peut se demander comment il se fait que, si l'on produit des gaz odorants dans un coin d'une chambre, ils mettent un temps sensible à se propager dans tout l'espace. De fait, cette question a été posée comme une objection décisive contre la théorie cinétique des gaz.

La réponse à cette question fut donnée par Clausius qui fit remarquer que si dans leur trajectoire les molécules gazeuses possèdent bien cette vitesse, il est vraisemblable que les trajectoires qu'elles peuvent parcourir librement sans rencontrer d'autres molécules sont très courtes. La trajectoire réelle d'une molécule n'est donc pas une seule ligne droite, mais une ligne brisée, composée de segments de droites, ligne très irrégulière, ce qui fait que malgré leur grande rapidité les molécules s'éloignent peu en général de leur point de départ.

Une deuxième question est de savoir si l'on peut admettre pour toutes les molécules d'un gaz des vitesses égales. Par de pareils chocs continuels, certaines molécules doivent évidemment avoir une vitesse plus grande, d'autres une vitesse plus petite; en général, on doit avoir dans un gaz, à un instant donné, toutes les vitesses possibles.

Cette objection est fondée. Mais les déductions faites plus haut sont toujours valables, si l'on détermine la vitesse c de façon que la force vive totale des molécules, en les supposant animées toutes de la même vitesse c , soit égale à la force vive totale réelle. Au lieu de l'expression « force vive » il faudrait, en toute rigueur, mettre dans les déductions qui précèdent l'expression « force vive moyenne ». Cela ne change évidemment rien aux résultats généraux.

C. Maxwell a calculé la répartition des vitesses dans un système du genre de celui que nous considérons, lorsque l'équilibre s'établit. L'expression s'obtient par un calcul très compliqué et a pour expression :

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}$$

dans laquelle y représente la probabilité pour qu'une molécule ait la vitesse α , si la vitesse la plus probable est égale à l'unité ; π est le rapport connu de la circonférence à son diamètre, et e la base des logarithmes naturels.

Ce résultat, que les diverses molécules d'un gaz doivent avoir des vitesses différentes, si abstrait qu'il paraisse (la mesure de ces diverses vitesses ne nous étant pas accessible), a cependant une grande importance pour la compréhension de beaucoup de phénomènes chimiques. Il nous apprend que les molécules d'un gaz homogène (de même que celles d'un liquide) ne se trouvent pas toutes dans le même état, mais dans des états très différents. S'il faut par exemple un certain état pour déterminer une certaine action chimique, il n'y aura en général qu'une partie des molécules qui sera dans cet état, et il faut un certain temps pour que toutes les molécules y arrivent. Or c'est ce que nous apprend l'expérience journalière : les phénomènes chimiques ont lieu pendant des temps plus ou moins longs, quoique, dans certains cas, ce temps soit assez petit pour que ces réactions nous paraissent instantanées.

Ces considérations permettent de représenter d'une façon plus exacte la constitution d'un gaz dans l'hypothèse cinétique. Les molécules se meuvent dans tous les sens avec des vitesses très différentes et se choquent constamment les unes les autres. Dans des circonstances données on peut évidemment admettre une longueur de trajectoire moyenne qu'une molécule peut parcourir avant d'en rencontrer une autre. Une molécule rencontrera l'autre d'autant plus rarement que les molécules sont plus éloignées les unes des autres et d'autant plus souvent que son diamètre et celui des autres molécules est plus grand. Le libre parcours moyen L sera donc directement proportionnel au volume correspondant à chaque molécule, c'est-à-dire proportionnel à $\frac{1}{n}$, n désignant le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume. Il est en outre inversement proportionnel à la section ζ^2 des molécules, si nous désignons par ζ la distance minima à laquelle peuvent s'approcher les centres de gravité de deux molécules. •

L'expression exacte est donnée par O.-E. Meyer sous la forme

$$L = \frac{1}{\pi n \zeta^2 \sqrt{2}}.$$

Il est vrai que n et ζ nous sont également inconnus. Mais on peut, en partant du phénomène qui nous avait amené plus haut à la recherche de la lon-

gueur du libre parcours moyen de la vitesse avec laquelle un gaz se répand dans un autre, ou vitesse de diffusion, tirer certaines conclusions sur la valeur de cette grandeur. La théorie de ces phénomènes, aussi bien que celle du frottement et de la conductibilité calorifique dans les gaz, n'a pas encore été établie complètement, malgré de très nombreuses tentatives. On est cependant arrivé à ce point que les longueurs moyennes trouvées d'après les différentes méthodes sont sensiblement concordantes.

Ces longueurs sont très faibles ; pour l'air par exemple, on a

$$L = 0,00001 \text{ centimètre,}$$

c'est-à-dire une longueur plus petite que celle que le microscope permet de percevoir.

Si l'on a déterminé L , on peut, d'après l'égalité précédente, calculer $n\zeta^2$, somme des sections des molécules comprises dans l'unité de volume. On trouve ainsi que la somme des sections des molécules contenues dans 1 centimètre cube d'air est de plus de 1,5 mètre carré.

Cela tient au nombre immense et à la petitesse des molécules, car plus une masse de densité donnée est partagée en petites parties, plus sa section totale est grande.

On a enfin pu calculer les dimensions mêmes des molécules. On indiquera plus loin la marche suivie ; qu'il nous suffise ici de donner le résultat, d'après lequel le diamètre d'une molécule est généralement compris en 10^{-7} et 10^{-8} centimètres.

Si les molécules d'une masse gazeuse donnée occupent un volume appréciable cette circonstance doit influencer sur l'exactitude de la loi de Boyle. Si, par exemple, le diamètre d'une molécule qui se meut perpendiculairement à deux parois planes est un centième de l'éloignement de ces parois, le nombre des chocs sera évidemment plus grand que si la molécule n'avait pas de dimensions, car la molécule, au lieu de parcourir chaque fois la distance des deux parois ne parcourt que cette distance diminuée de son propre diamètre. Par suite, pour des volumes décroissants, la pression augmentera plus rapidement que ne l'indique la loi de Boyle. On peut facilement introduire dans l'expression de la loi la correction correspondante. Si l'on appelle β l'espace occupé par les molécules, la loi de Boyle ne se rapporte évidemment pas au volume total du gaz, mais à l'espace $v - \beta$ compris entre les molécules, et nous obtenons au lieu de l'expression $pv = RT$ l'expression plus exacte

$$p(v - \beta) = RT.$$

Ce terme de correction β a d'autant plus d'influence que le volume occupé par le gaz est plus petit et ne peut donc être observé exactement qu'aux fortes pressions. Il explique les écarts que Regnault avait remarqués pour l'hydrogène, et qui se présentent, d'après les travaux de Natterer et Amagat (v. p. 45), pour tous les gaz fortement comprimés. Budde (1874) a calculé que pour l'hydrogène, par exemple, sous une pression de 100 centimètres de mercure, $\beta = 0,00082$. Van der Waals a ensuite montré que par suite du mouvement des molécules, β ne représente pas le volume moléculaire lui-même, mais le quadruple de sa valeur.

D'après les calculs présentés plus haut (v. p. 68) la somme des sections des molécules d'hydrogène contenues dans 1 centimètre cube est, sous une pression de 76 centimètres, 9 500 centimètres carrés.

Si l'on appelle x le côté d'une molécule supposée cubique, $x \times 9\,500$ doit être égal au volume total des molécules, c'est-à-dire à $\frac{76}{100} \times 0,00082$.

On tire de là $x = 1,5 \times 10^{-8}$, valeur qui est bien comprise dans les limites indiquées plus haut.

En dehors des écarts de la loi de Boyle aux hautes pressions, qui font que les volumes réels sont plus grands que les volumes observés, tous les gaz, sauf l'hydrogène, en présentent d'autres, qui ont lieu aux pressions moyennes et sont de sens contraire aux précédents : les volumes observés sont trop petits. Pour l'expliquer, on admet que les actions réciproques des molécules qui provoquent la cohésion dans les solides et les liquides, ont lieu aussi dans les gaz et neutralisent une partie de la pression due aux mouvements moléculaires. Van der Waals (1879) a développé une théorie d'après laquelle cette action réciproque est inversement proportionnelle au carré du volume ; il faut donc ajouter à la pression extérieure une quantité $\frac{a}{v^2}$ et l'équation des gaz avec ces deux corrections devient :

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

Cette égalité trouve sa principale application dans l'étude du passage de l'état gazeux à l'état liquide et sera examinée plus loin d'une manière plus complète.

CHAPITRE VI

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Si l'on chauffe un gaz, une quantité donnée de ce gaz exige une quantité de chaleur déterminée, pour une certaine élévation de température. On appelle le rapport de ces deux dernières quantités, rapportées à l'unité de masse du gaz, la chaleur spécifique de ce gaz. Si l'on désigne la variation de température par dt , la quantité de chaleur fournie par dQ , la chaleur spécifique est $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt}$, m représentant la masse du gaz.

On sait qu'on mesure les quantités de chaleur en prenant pour unité la calorie, quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme d'eau pour élever sa température de 1 degré centigrade.

On trouve que la chaleur spécifique de l'air est 0,2376 quand l'on dispose l'expérience de façon à chauffer, dans un système tubulaire, de l'air à une température élevée quelconque, et à lui faire abandonner ensuite sa chaleur à un calorimètre, tout en le maintenant à pression constante.

Mais c'est un fait d'expérience bien connu que, si l'on comprime une certaine masse d'air, elle s'échauffe. La chaleur fournie est nulle, la variation de température est finie; le quotient $\frac{dQ}{dt}$ et, par suite, la chaleur spécifique s'annulent. Si l'on dilate une masse d'air, elle se refroidit. Si l'on fournit assez de chaleur pour que la température reste constante, dQ est fini, dt est nul, la chaleur spécifique est infinie. Si donc nous faisons varier le volume d'un gaz, le concept de la chaleur spécifique n'est plus déterminé; celle-ci peut prendre une valeur

quelconque. D'autre part, Gay-Lussac (1807) a fait l'expérience suivante. On comprimait de l'air dans un ballon et on faisait le vide dans un autre. Si on mettait les deux ballons en communication après les avoir placés dans un calorimètre, de façon que l'air comprimé pût se dilater, on constatait que la température du calorimètre n'avait pas varié.

J.-R. Mayer (1842) expliqua le premier ces deux faits contradictoires en apparence. A la question : D'où provient la chaleur qui se dégage lorsque l'on comprime un gaz, et que devient celle qui disparaît lorsqu'on le dilate? il répondit : Le travail employé à comprimer le gaz se transforme en chaleur, et le travail que, dans sa dilatation, le gaz produit en repoussant l'air ambiant, ne pouvant résulter de rien, provient de la chaleur prise au gaz. Si dans la dilatation il n'y a point de résistance extérieure à vaincre, il n'y a pas de travail à produire, donc pas de chaleur à dépenser (expérience de Gay-Lussac).

Le travail et la chaleur apparaissent ici comme deux modifications d'un même agent, de même que le phosphore jaune et le phosphore rouge, de même que le diamant et le charbon amorphe. Cet agent lui-même a été considéré par Mayer comme ne pouvant être ni produit ni détruit, ne pouvant se modifier que dans son mode d'action, et non dans sa quantité.

Mayer avait appelé cet agent « force ». Ce mot ayant un autre sens en mécanique que celui que lui donnait Mayer, cela pourrait entraîner des confusions. Aussi lui donne-t-on actuellement le nom d'*énergie*, et le principe exprimé par Mayer n'est autre que celui de la *conservation de l'énergie*.

Ce principe est déduit de l'expérience et possède la plus grande généralité, comme celui de la conservation de la matière. De même que l'ignorance de ce dernier a permis les vaines recherches des alchimistes sur la pierre philosophale et la création de l'or, l'ignorance du premier a conduit au problème également insoluble du mouvement perpétuel. Le fait qu'on ait considéré comme possible le problème de faire du travail avec rien prouve que le principe de l'énergie n'est aucunement, comme on l'a soutenu, une nécessité du raisonnement. Mais il est avec celui de la conservation de la matière la plus grande et la plus étendue des généralisations dans lesquelles les sciences naturelles ont pu comprendre tous les phénomènes accessibles à l'expérimentation.

On reviendra fréquemment plus loin sur les vérifications de ce principe qui sont très nombreuses et n'ont jamais présenté d'exceptions. Rappelons seulement les recherches de Joule (1843), qui sont des exemples excellents et qui ont permis de déterminer la relation

qui existe entre les deux formes de l'énergie, le travail et la chaleur.

Par travail on entend en mécanique le produit d'une force par la projection sur la direction de cette force du chemin parcouru par le point d'application. Si nous prenons comme unité pratique¹ de force l'action de la pesanteur sur 1 gramme de matière, le travail produit par m grammes se déplaçant verticalement de haut en bas de l centimètres sera égal à ml unités. Joule s'est servi du travail d'un pareil poids pour faire frotter l'une contre l'autre deux plaques de fer, dans un récipient rempli d'eau. Comme celles-ci ne subissent pas de transformation permanente, tout le travail fourni se transforme en chaleur, qu'on mesure en quantité par l'élévation de température de l'eau et le poids de celle-ci. Si l'on compare maintenant la quantité de chaleur trouvée au travail dépensé, on trouve, comme le montre Joule, que le rapport de ces deux quantités est constant et ne dépend aucunement de la façon dont la chaleur est transformée en travail, ni des autres circonstances de l'expérience.

La valeur moyenne des déterminations, souvent reprises dans la suite, de ce rapport est : 1 calorie = 42,350 grammes-centimètres, c'est-à-dire que, si le produit de la hauteur de chute par le poids tombant est 42,350 centimètres-grammes, ce travail élèvera la température de 1 gramme d'eau de 1 degré centigrade. On nomme ce chiffre *l'équivalent mécanique de la chaleur*.

Mayer a déterminé cette grandeur de la façon suivante. La chaleur spécifique de l'air est, lorsqu'on l'échauffe à pression constante, égale à 0,2375, c'est-à-dire que la température de 1 gramme d'air est élevée de 1 degré par 0,2375 calorie. Dans des essais qu'on décrira plus loin, on a trouvé que la chaleur spécifique de l'air à volume constant est beaucoup plus faible, 0,1683 seulement. Comme l'air, dans les deux cas, s'échauffe également, et que d'après l'expérience de Gay-Lussac (v. p. 71) sa température ne varie pas lorsqu'il se dilate sans fournir de travail, la différence de 0,0692 calorie par degré ne peut être que la chaleur correspondant au travail fait par l'air, lorsqu'il se dilate sous la pression atmosphérique. Ce travail peut s'évaluer ainsi :

Figurons-nous 1 gramme d'air dans un tuyau cylindrique de 1 centimètre carré de section ; il occupera à 0 degré un volume de 773,3 centimètres cubes. Une élévation de température de 1 degré le fera dilater de $\frac{1}{273}$ de son volume, c'est-à-dire de 2,830 centimètres. Un piston qui séparerait cette masse d'air

¹ L'unité absolue de force est la force qui imprime à l'unité de masse (gramme-masse), pendant l'unité de temps (seconde), l'unité d'accélération (1 centimètre par seconde). C'est la dyne. L'unité employée ici est 980,5 fois plus grande, 1 gramme recevant par le fait de la pesanteur une accélération de 980^{cm},5 par seconde.

de l'atmosphère se déplacerait donc de 2,830 centimètres. La pression atmosphérique par centimètre carré est de 1,033 gramme; le travail produit est donc $2,830 \times 1,033$, et est équivalent à une quantité de chaleur de 0,0692 calorie. Si l'on divise le travail par la chaleur, on a 42,380 pour l'équivalent mécanique de la chaleur, valeur qui concorde mieux avec celle donnée plus haut que ne pourrait le faire espérer l'exactitude des nombres employés.

Il est utile dans beaucoup de questions de connaître le travail que produit un gaz en se dilatant à température constante. En général un pareil travail est représenté par le produit de la pression par la variation de volume $p\Delta v$ (Δv étant la variation du volume); le calcul est un peu plus difficile quand la pression ne reste pas constante.

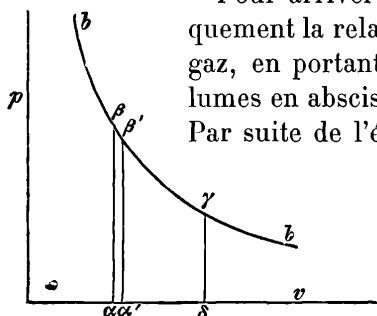


FIG. 6.

Pour arriver au résultat nous représenterons graphiquement la relation entre le volume et la pression des gaz, en portant les pressions en ordonnées, et les volumes en abscisses sur deux axes rectangulaires (fig. 6).

Par suite de l'équation des gaz $pv = RT$, la courbe bb sera telle que pour chaque point le produit des deux coordonnées soit constant. La géométrie analytique nous apprend que la courbe correspondante est une hyperbole équilatère.

Le travail produit par la variation de volume Δv , c'est-à-dire $p\Delta v$, est représenté par l'élément de surface $\alpha\alpha'\beta$. Le travail total produit par la dilatation entre deux limites β et γ est égal à la somme des éléments de surface $p\Delta v$ et aussi au trapèze curviligne $\alpha\beta\gamma\delta$. Le calcul du travail revient donc à ce qu'on appelle la quadrature de l'hyperbole.

Le problème ne peut être résolu d'une manière élémentaire; qu'il nous suffise de donner le résultat d'une manière générale. Si un gaz se dilate à la température T du volume v_1 au volume v_2 , la pression étant liée au volume par l'égalité $pv = RT$, le travail produit a pour expression :

$$T_1 = RT \log \frac{v_1}{v_2}, \quad \text{par unité de poids.}$$

\log représentant un logarithme naturel, c'est-à-dire à base $e = 2,71828$. (On peut obtenir les logarithmes naturels en partant des logarithmes vulgaires ou décimaux, en multipliant ces derniers par 2,30219.)

Si nous revenons maintenant à la question de la chaleur spécifique des gaz, nous voyons que nous ne pouvons en parler qu'à la condition

de déterminer exactement, s'il y a un travail extérieur produit, et quel est ce travail. Le cas le plus simple serait évidemment celui où on éviterait tout travail extérieur, par exemple en enfermant le gaz dans un récipient de volume invariable et déterminant alors la chaleur spécifique. Mais ce cas, théoriquement si simple, n'a pu être réalisé jusqu'ici.

En effet, l'enveloppe dans laquelle le gaz doit être enfermé et qui participe à son échauffement et à son refroidissement, influe très notablement sur l'échange thermique (car elle doit être assez résistante pour supporter les variations de pression dues aux variations de température); si bien que l'action propre du gaz est très difficile à évaluer.

Aussi fait-on ces déterminations en étudiant les variations de température à pression extérieure constante. On obtient ainsi la chaleur spécifique sous pression constante que nous désignerons par C_p . De nombreuses expériences pour déterminer ce chiffre ont été faites par Regnault; leurs résultats seront donnés plus bas. Plus tard, E. Wiedemann a répété quelques-unes de ces expériences et étudié les variations des chaleurs spécifiques de beaucoup de gaz, notamment des composés carbonés, avec la température.

Pour déterminer d'après ces chiffres la chaleur spécifique à volume constant C_v , il faut en déduire le travail extérieur. Le calcul se présente sous la forme la plus simple lorsque l'on considère des masses de gaz correspondant au poids moléculaire exprimé en grammes, c'est-à-dire 32 grammes d'oxygène, 2 grammes d'hydrogène, etc.

Alors tous les gaz occupent le même volume, c'est-à-dire $32 \times 699,4 = 22\,380$ centimètres cubes à 0 degré et 76 centimètres cubes de hauteur barométrique, et se dilatent, pour une élévation de température de 1 degré, du $\frac{1}{273}$ de ce volume ou de 81,98 centimètres cubes. Le travail extérieur est alors $81,98 \times 10,33 = 84,676$ grammes-centimètres; exprimé en calories, il est quarante-deux mille trois cent cinquante fois plus petit. Ce dernier chiffre est presque exactement la moitié du précédent. Le travail extérieur produit par les différents gaz pour l'élévation de température de 0 degré à 1 degré est donc, en mesures calorimétriques, de deux calories, si l'on considère des quantités des différents gaz égales à leurs poids moléculaires exprimés en grammes.

Les chaleurs spécifiques des gaz à pression constante sont généralement rapportées à l'unité de volume. Pour trouver le travail extérieur correspondant à ces valeurs, il faut diviser la valeur deux calories trouvée plus haut par le poids moléculaire du gaz; si l'on retranche le

nombre ainsi obtenu de la chaleur spécifique à pression constante, on obtient la chaleur spécifique à volume constant.

Il nous sera plus commode d'employer les capacités calorifiques rapportées aux poids moléculaires des différents gaz, ou *chaleurs moléculaires*. On les obtient en multipliant par le poids moléculaire la chaleur spécifique rapportée à l'unité de volume.

Les chaleurs moléculaires à volume constant sont de deux unités plus petites que celles à pression constante. Dans le tableau suivant sont données les valeurs déterminées par Regnault.

Nom	Formules	Poids moléculaire	Chaleur moléculaire	
			à pression constante	à volume constant
Oxygène	O ²	32	6,96	4,95
Azote	Az ²	28	6,82	4,82
Hydrogène	H ²	2	6,82	4,82
Chlore	Cl ²	71	8,59	6,59
Brome	Br ²	160	8,87	6,87
Bioxyde d'azote.	AzO	30	6,95	4,95
Oxyde de carbone.	CO	28	6,86	4,86
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	6,76	4,76
Acide carbonique.	CO ²	44	9,56	7,56
Protoxyde d'azote.	Az ² O	44	9,97	7,97
Eau	H ² O	18	8,66	6,66
Acide sulfureux.	SO ²	64	9,82	7,82
Hydrogène sulfuré	H ² S	34	8,20	6,20
Sulfure de carbone	CS ²	76	11,88	9,88
Méthane.	CH ⁴	16	9,42	7,42
Chloroforme.	CHCl ³	119,5	18,55	16,55
Ethylène.	C ² H ⁴	28	11,95	9,94
Gaz ammoniac	AzH ³	17	8,60	6,60
Benzine	C ⁶ H ⁶	78	29,05	27,05
Térébenthine.	C ¹⁰ H ¹⁶	136	68,30	66,30
Alcool méthylique	CH ⁴ O	32	14,55	12,55
Alcool éthylique	C ² H ⁶ O	46	20,70	18,70
Ether	C ⁴ H ¹⁰ O	74	35,20	33,20
Sulfure d'éthyle.	C ⁴ H ¹⁰ S	90	35,80	33,80
Chlorure d'éthyle.	C ² H ⁵ Cl	64,5	17,55	15,55
Bromure d'éthyle.	C ² H ⁵ Br	109	20,20	18,20
Chlorure d'éthylène.	C ² H ⁴ Cl ²	99	22,50	20,50
Acétone	C ⁴ H ⁶ O	70	23,75	21,75
Acétate d'éthyle.	C ⁴ H ⁸ O ²	88	35,00	33,00
Chlorure de silicium	SiCl ⁴	169	22,30	20,30
Chlorure de phosphore	PCl ³	137,5	18,35	16,35
Chlorure d'arsenic	AsCl ³	181,5	20,20	18,20
Chlorure de titane	TiCl ⁴	190	24,61	22,61
Chlorure d'étain.	SrCl ⁵	260	24,15	22,15

En considérant le tableau précédent, on remarque quelques particularités. Ainsi les chaleurs moléculaires des gaz O^2, Az^2, H^2, AzO, CO et HCl , qui sont tous diatomiques, sont sensiblement égales. Cependant Cl^2 et Br^2 , quoique aussi diatomiques, présentent des valeurs sensiblement plus élevées. De même il y a une certaine concordance pour les gaz triatomiques, mais aussi avec des exceptions. On ne peut pas s'attendre à des régularités bien marquées; les chaleurs spécifiques des vapeurs considérées, varient très fortement et très différemment avec la température, présentent par suite des valeurs différentes suivant la température à laquelle elles sont prises.

Les chaleurs moléculaires à volume constant ont été obtenues par soustraction du travail extérieur. On peut les déterminer expérimentalement par un moyen détourné, qui permet de mesurer le rapport des deux chaleurs spécifiques.

Les recherches relatives à cette question ont eu pour point de départ un désaccord inexplicable entre un résultat du calcul qui paraissait indiscutable et l'expérience.

La théorie des mouvements vibratoires dans les milieux élastiques conduit, ainsi que l'a montré Newton à la formule $u = \sqrt{\frac{p}{d}}$ pour la vitesse du son dans un gaz, u étant la vitesse, p la pression, et d la densité: la vitesse du son est égale à la racine carrée du rapport de la pression à la densité. Pour l'air dans les circonstances normales $p = 1,033$ gramme en unités pratiques, ou $1,033 \times 980,5$ en unités absolues, et $d = 0,001293$. Si l'on effectue le calcul on obtient en nombres ronds 28 000 centimètres, tandis que l'expérience donne 33 100 centimètres.

Un tel désaccord entre les résultats de l'analyse mécanique et de l'expérience indique toujours une erreur dans les prémisses. Laplace la trouva. Newton s'était servi, pour introduire la relation entre la pression et la densité, de la loi de Boyle, qui veut que ces deux quantités soient proportionnelles. Laplace montra que cette supposition n'était pas justifiée. Dans les compressions et dilatations rapides que l'air subit par le fait du mouvement vibratoire du son, les mêmes échauffements et refroidissements qui ont été indiqués page 70 entrent en ligne de compte; par suite, la pression croît plus rapidement que la densité, et diminue aussi plus rapidement qu'elle. Il faut donc multiplier le rapport de la pression à la densité par une quantité qui exprime cette influence.

Cette quantité peut être déterminée ainsi. Figurons-nous un gramme d'air dans les conditions normales, contenu dans un récipient terminé par un tube

cylindrique d'un centimètre carré de section ; dans le cylindre peut se mouvoir sans frottement un piston. Nous poussons le piston dans le cylindre d'un nombre Δ de centimètres ; nous produisons alors un travail $p\Delta$, et dégageons une quantité de chaleur $\frac{p\Delta}{E}$, E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Cette quantité de chaleur élève la température de l'air de $\frac{p\Delta}{EC_v}$, C_v étant la chaleur spécifique à volume constant. La pression aurait crû, s'il n'y avait pas eu de dégagement de chaleur, de p à $p \left(1 + \frac{\Delta}{v}\right)$; mais à cause de l'élévation de température elle croît en outre de p à $p(1 + \alpha t)$, ou comme $t = \frac{p\Delta}{EC_v}$ à $p \left(1 + \frac{\alpha p\Delta}{EC_v}\right)$; le rapport des deux variations est

$$\frac{p\Delta\alpha}{EC_v} : \frac{\Delta}{v} = \frac{pv\alpha}{EC_v}.$$

Si l'on produit ensuite une deuxième compression, la température et, par suite, la pression ne croîtront pas de la même quantité qu'auparavant, mais d'une quantité plus grande, le travail augmentant avec la pression qui est devenue plus forte ; si donc l'on diminue le volume de quantités égales, la pression ne s'augmente pas de quantités égales, mais de quantités qui restent dans un rapport constant avec la pression à laquelle elles correspondent. Cette relation s'exprime par la formule

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k = \frac{p_2}{p_1}.$$

La valeur de k est l'excès de l'augmentation de pression due à la chaleur de compression sur celle que donnerait la loi de Boyle, soit $1 + \frac{EC_v}{pv\alpha}$. Nous pouvons écrire

$$k = \frac{C_v + \frac{pv\alpha}{E}}{C_v}.$$

Or $\frac{pv\alpha}{E}$ n'est autre chose que l'équivalent calorifique du travail extérieur que le gaz produit par dilatation pour une élévation de température de 1 degré. La somme de la chaleur spécifique à volume constant et de ce travail n'est autre chose que la chaleur spécifique à pression constante C_p . On a donc

$$k = \frac{C_p}{C_v}.$$

Des phénomènes comme ceux qui ont été décrits plus haut, dans lesquels on ne fournit ni n'enlève de chaleur, sont dits adiabatiques ; dans ces phénomènes, la pression ne reste pas inversement proportionnelle au volume, mais elle est inversement proportionnelle à la puissance k du volume. Si l'on fait des déterminations de pressions dans des phénomènes adiabatiques, on peut en tirer le rapport des chaleurs spécifiques $k = \frac{C_p}{C_v}$. C'est jusqu'ici le seul moyen d'arriver expérimentalement à la détermination de la chaleur spécifique à volume constant.

Comme phénomène adiabatique on peut tout d'abord prendre les variations de pression de l'air dues aux mouvements vibratoires du son ; la quantité k est alors la correction, reconnue nécessaire plus haut, au rapport de la pression à la densité ; il faut donc prendre pour la vitesse du son, non la formule $v = \sqrt{\frac{p}{d}}$, mais la formule $v = \sqrt{k \frac{p}{d}}$. Ainsi le carré du rapport de la vitesse du son calculée d'après l'ancienne formule à la vitesse réelle est précisément égal au rapport des chaleurs spécifiques. Les chiffres indiqués plus haut donnent pour l'air $k = 1,40$. C'est à l'aide de ce chiffre qu'a été calculée la chaleur spécifique de l'air à volume constant, ce qui a aussi permis d'établir la concordance entre l'équivalent mécanique de la chaleur déduit de cette valeur et le résultat de l'expérience.

Pour rendre la méthode de la vitesse du son applicable à d'autres gaz, Kundt (1866) a imaginé le dispositif suivant : on détermine dans des tuyaux les longueurs d'onde de sons déterminés au moyen des figures que forment des poudres légères introduites dans ces tuyaux. Soient l la longueur d'onde, et n le nombre de vibrations du son considéré : nl est alors la vitesse du son. Le nombre de vibrations n'a pas besoin d'être déterminé directement, car, si l'on produit avec cet appareil des ondes dans l'air, il suffit de diviser la vitesse du son dans l'air par leur longueur pour obtenir le nombre de vibrations.

Une autre méthode, appliquée en premier lieu par Gay-Lussac et Welter, consiste à comprimer faiblement de l'air dans un grand ballon, en déterminant exactement l'excès de pression sur l'air atmosphérique. On établit alors brusquement, au moyen d'un grand robinet, la communication avec l'extérieur, et on la ferme aussitôt. Le liquide manométrique, qui s'était mis à la même hauteur dans les deux branches pendant l'ouverture du robinet, après quelques instants, s'élève dans la branche extérieure et s'arrête en indiquant une pression un peu inférieure à la pression initiale. Cela provient de ce que, lors de sa dilatation brusque, l'air se refroidit d'une quantité correspondante au travail de dilatation. Lorsqu'il reprend, après fermeture du robinet, sa température initiale, celle du milieu ambiant, la pression croît en consé-

quence. Le calcul de ces expériences se fait d'après la formule de la page 77, à laquelle on donne la forme

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log v_2 - \log v_1}$$

Mais les recherches, basées sur cette méthode, sont plus pénibles et moins précises que celles basées sur la vitesse du son, à cause de la difficulté qu'il y a à maintenir le phénomène rigoureusement adiabatique.

Si l'on calcule d'après ces valeurs de k les chaleurs moléculaires à volume constant, en partant de celles à pression constante, on trouve généralement des valeurs plus faibles que celles calculées page 75 d'après le travail extérieur produit. Cela provient de ce que, pour les gaz composés, la supposition que nous avons faite n'est pas valable: même pour une dilatation sans travail extérieur il se produit pour ces gaz une certaine absorption de travail due à l'action réciproque des molécules les unes sur les autres.

Pour terminer, nous allons étudier les relations entre la théorie cinétique des gaz et les déterminations expérimentales des chaleurs spécifiques. Comme le produit de la pression par le volume est égal aux deux tiers de la force vive des molécules en mouvement et que celle-ci augmente avec la température, on peut facilement calculer l'accroissement d'énergie d'un gaz pour une élévation de température de 1 degré; cet accroissement est $\frac{3}{2} \alpha p v$, α représentant le coefficient d'expansion $\frac{1}{273}$.

Le produit $\alpha p v$ a été calculé plus haut (p. 75); pour le poids moléculaire en grammes d'un gaz quelconque on a trouvé 2 calories. D'après la théorie cinétique des gaz, l'énergie nécessaire pour élever la température d'un gaz de 1 degré à volume constant est donc de 3 calories. C'est la plus petite chaleur moléculaire qu'un gaz pourrait avoir à volume constant; 5 calories seraient la plus petite à pression constante. En fait, tous les chiffres trouvés sont supérieurs.

Si maintenant un gaz, l'oxygène par exemple, emploie 4,93 calories pour s'échauffer à volume constant, l'excédent 1,93 calories doit servir à produire un certain travail à l'intérieur des molécules. Dans la façon dont on se représente la constitution interne de la plupart des gaz il faut donc supposer un travail intramoléculaire; ces systèmes diatomiques doivent, par suite de leurs chocs continuels, prendre, en outre du mouvement de translation, un mouvement de rotation autour de

leur centre de gravité commun, mouvement dont l'énergie n'entre pas en ligne de compte pour la pression. Il faut aussi s'attendre à ce que, pour une température croissante, par suite du mouvement de rotation plus rapide, la distance des atomes dans la molécule augmente, ce qui exige aussi une dépense d'énergie.

Toutes ces considérations tombent pour un gaz dont les molécules se composent d'atomes isolés. Dans la vapeur de mercure, on admet, pour des raisons d'ordre chimique, l'existence de pareilles molécules mono-atomiques ; cette vapeur devrait donc avoir une chaleur moléculaire de 3 calories à volume constant et de 5 calories à pression constante, et le rapport des deux devrait être 1,67. On n'a déterminé aucune des deux chaleurs spécifiques elles-mêmes, mais Kundt et Warburg (1876) ont mesuré, d'après la méthode des tuyaux sonores, le rapport des chaleurs spécifiques, et ont trouvé 1,66. C'est une confirmation satisfaisante de la conclusion tirée des considérations chimiques exposées plus haut.

Des recherches théoriques pour déterminer l'énergie nécessaire au travail intramoléculaire dans les molécules composées ont été faites en grand nombre, mais sans succès. Ces relations ne dépendent pas seulement du nombre des atomes, mais leur nature a aussi une grande importance, car nous avons vu que les chaleurs moléculaires du gaz qui contiennent le même nombre d'atomes par molécule sont différentes. Jusqu'ici on n'a pas encore pu exprimer ce caractère particulier par des chiffres.

LIVRE III

PROPRIÉTÉS DES LIQUIDES

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES LIQUIDES

A l'état liquide, la matière perd la propriété de remplir d'une manière uniforme l'espace qu'on lui offre. Les liquides possèdent, au contraire des gaz, un volume déterminé, qui, il est vrai, varie avec la pression et la température, mais de quantités relativement très faibles. De même que les gaz, les liquides n'ont pas une forme propre, mais prennent à chaque instant celle qui est déterminée par l'ensemble des forces qui agissent sur eux.

En ce qui concerne l'influence de la pression, nous ne trouvons rien de l'uniformité observée pour les gaz. La compressibilité, définie comme la variation de l'unité de volume sous l'unité de pression, est très faible ; pour l'eau, par exemple, elle est de 48 millièmes pour une atmosphère. Pour les autres liquides elle est généralement un peu plus grande, et pour tous elle dépend au plus haut degré de la température. Il n'y a guère de généralités à dire sur cette grandeur, sa détermination étant encore très entachée d'erreurs à cause de l'extrême difficulté qu'on rencontre à calculer exactement la variation de volume des récipients dans lesquels a lieu la compression.

La dilatation des liquides par la chaleur dépend aussi beaucoup de leur nature, et n'a pu être mise, jusqu'ici, sous forme de considérations

stœchiométriques. En général, on représente l'influence de la température sur le volume par une formule de la forme

$$V = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 \dots),$$

dans laquelle V est le volume à t° , V_0 le volume à 0° , et a , b , c ... des constantes déterminées empiriquement. De pareilles formules n'ont aucune signification théorique et servent uniquement à calculer les volumes correspondant à des températures pour lesquelles il n'a pas été fait de déterminations directes. On peut les remplacer par des courbes dont les abscisses sont les températures, et les ordonnées, les volumes (ou mieux les accroissements de volume).

Mendeleeff a proposé, en 1884, une formule qui permet de déterminer la dilatation des liquides, avec une certaine exactitude, au moyen d'une seule constante. Elle est de la forme $V = \frac{V_0}{1 + Kt}$ et s'accorde bien avec les observations faites.

Mais les écarts sont en général plus grands que ne le permettraient les erreurs d'expérience. Aussi Mendeleeff veut-il qu'on considère sa formule comme une loi limite, analogue aux lois des gaz, loi à laquelle obéirait un liquide idéal, mais dont les liquides réels s'écartent plus ou moins, suivant les circonstances. On n'a pas encore fait de recherches sur la relation possible du coefficient K , « module de dilatation, » avec la composition chimique des liquides.

La dilatation thermique de l'eau présente une particularité intéressante. Ainsi que l'a montré Rumford (1802), elle se contracte lorsque la température s'élève au-dessus de 0° , occupe un volume minimum à 4 degrés et se dilate ensuite comme tous les liquides, la variation de volume pour une même variation de température étant d'autant plus grande que la température est plus élevée. De 0° à 100° degrés la dilatation est environ 4 0/0 du volume à 0, dont 1 0/0 de 0° à 50 degrés et 3 0/0 de 50 à 100° degrés.

On peut se demander ce que doit devenir l'hypothèse de la structure moléculaire de la matière pour s'appliquer à l'état liquide. Il est évident qu'il n'y a pas à songer à une indépendance complète des molécules, comme dans les gaz. Les molécules liquides forment un tout agrégé par des forces internes, dont les molécules isolées ne peuvent en général pas se séparer. C'est ce qui détermine le volume propre des liquides. D'autre part, les molécules ont une liberté de mouvement suffisante, pour que chaque molécule ne soit pas immobilisée

à l'endroit qu'elle occupe, mais puisse se déplacer par rapport aux autres sans travail sensible ; de là provient la faculté qu'ont les liquides de modifier leur forme extérieure sous l'influence des forces auxquelles ils sont soumis, par exemple de remplir, sous l'action de la pesanteur, la partie inférieure des récipients dans lesquels ils sont contenus, et de présenter une surface plane. On peut donc admettre que les molécules des liquides possèdent un mouvement de translation et de rotation, mais que ce mouvement est beaucoup plus limité que dans les gaz.

Comme les différents liquides se comportent différemment sous l'action de la température et de la pression extérieure, il faut en conclure que leur volume n'est pas régi par des lois générales, indépendantes de la nature chimique des molécules, mais par des relations variables qui dépendent de la nature et des actions réciproques des molécules et que nous avons coutume de considérer comme des forces attractives. Le volume des liquides n'est pas une propriété colligative comme celle des gaz. Nous verrons plus tard que c'est au contraire une propriété d'un caractère essentiellement additif.

CHAPITRE II

RELATIONS ENTRE L'ÉTAT GAZEUX ET L'ÉTAT LIQUIDE

Si l'on soumet une masse gazeuse, maintenue à une température constante, à des pressions toujours croissantes, il peut se présenter deux cas. Dans le premier, le volume diminue d'abord un peu plus rapidement que la pression n'augmente, puis il varie de la même manière et enfin plus lentement ; plus la pression augmente, plus la variation de volume devient lente, jusqu'à ce que ses variations deviennent de même ordre que celles observées pour les liquides.

Dans le deuxième cas, le phénomène commence de la même manière avec une compressibilité plus grande que celle qui correspondrait à la loi de Boyle. Mais les écarts, au lieu de diminuer lorsque la pression croît, augmentent, et pour une pression déterminée le gaz perd son homogénéité et se sépare en deux parties, dont l'une devient liquide et l'autre reste gazeuse. A partir de ce moment, on ne peut plus augmenter la pression en diminuant le volume ; toute diminution de volume entraîne une liquéfaction partielle de la masse gazeuse restante, sa pression ne variant pas. Ce n'est que lorsque le volume est devenu suffisamment petit pour que toute la partie gazeuse se soit liquéfiée, que la pression augmente (mais alors très rapidement), lorsque l'on pousse plus loin la compression. Si, au contraire, nous partons d'un liquide très fortement comprimé et que nous augmentions son volume, la pression diminue d'abord très rapidement, jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur déterminée. Le liquide se sépare alors en deux parties hétérogènes, l'une liquide, l'autre gazeuse ; la pression reste constante jusqu'à ce que tout le liquide se soit transformé en gaz. Si l'on augmente encore

le volume, la pression diminue pour suivre après quelques instants la loi de Boyle.

Un liquide ne peut donc en général exister comme tel que s'il se trouve sous une pression supérieure, ou au plus égale, à celle sous laquelle il se transforme en vapeur. Cette pression est dite *tension de vapeur* du liquide considéré. Elle dépend de sa nature chimique et surtout de sa température. Lorsque la température croît, la tension de vapeur d'un liquide prend toutes les valeurs depuis zéro jusqu'à un certain maximum qui, en général, varie de 30 à 100 atmosphères et dépend de la nature du liquide. Si un liquide est sous une pression plus haute que la plus forte des tensions de vapeur, il n'y a pas de séparation de vapeur, même pour les plus hautes températures accessibles : le liquide reste homogène et se dilate d'une manière continue.

La plus petite des pressions pour lesquelles ce phénomène a lieu est dite *pression critique*.

Suivant la valeur de la température, on observe l'un ou l'autre des deux cas cités plus haut ; le gaz se laisse comprimer d'une façon continue ou se liquéfie pour une pression déterminée. Si l'on prend un gaz liquéfiable, et qu'on augmente sa température, sa tension de vapeur ou pression pour laquelle il y a liquéfaction partielle, augmente. Mais cette pression ne peut croître indéfiniment, car, une fois qu'elle a atteint la valeur de la pression critique, il n'y a plus, quelle que soit la température, de séparation en partie liquide et partie gazeuse. La plus basse température pour laquelle peut s'obtenir ce phénomène, c'est-à-dire la température pour laquelle la tension de vapeur est égale à la pression critique, est dite *température critique*.

On peut enfin faire un raisonnement analogue pour le volume. Si l'on se représente une certaine masse liquide enfermée dans un espace plus grand, cet espace sera occupé en partie par le liquide, en partie par sa vapeur. Si l'on chauffe le récipient, le liquide se dilatera avec transformation partielle en vapeur, jusqu'à ce que, la température croissant toujours, tout le liquide soit transformé en vapeur. Si l'on diminue l'espace libre et qu'on répète l'expérience, la température de la vaporisation complète sera plus élevée ; si l'on continue à diminuer l'espace offert, on arrivera à la fin à lui donner juste le volume que le liquide occupe à sa température critique, sans qu'il reste d'espace libre pour la vapeur. Ce volume que le liquide occupe à sa température critique et sous sa pression critique est dit le *volume critique*.

La découverte de ces importantes relations, qui étendent notablement nos connaissances sur la nature de l'aggrégation des molécules, est due à Andrews (1869).

Il est donc possible, d'après les faits exposés plus haut, de passer d'un corps indubitablement gazeux à un liquide, et inversement, sans qu'il y ait, dans ce passage, aucune transformation discontinue. Si nous partons d'un gaz et que nous l'échauffons jusqu'au-dessus de sa température critique, nous pouvons le comprimer sans liquéfaction. Si nous avons dépassé la pression critique et que nous refroidissons en maintenant la pression, il n'y aura pas de séparation en liquide et vapeur, et, lorsque l'on supprimera la pression, il n'y aura que du liquide. Inversement nous pouvons, partant d'un liquide, le chauffer sous une pression supérieure à la pression critique jusqu'au-dessus de la température critique, sans qu'il y ait séparation ; si nous augmentons alors le volume, la substance se dilate sans séparation et nous avons un gaz devant nous. L'état liquide et l'état gazeux ne sont donc que les termes limites d'une série continué d'états possibles et ne sont aucunement en opposition fondamentale.

Ces relations apparaissent très nettement dans les diagrammes qu'Andrews a donnés pour l'acide carbonique, premier gaz pour lequel ont été observés les phénomènes en question.

Dans la figure ci-contre, les pressions (en atmosphères) sont portées en ordonnées, les volumes en abscisses, chaque courbe correspondant à une température déterminée. La dernière courbe vers la droite, relative à l'acide carbonique à la température de $48^{\circ},1$, présente les caractères des courbes obtenues pour l'air ; lorsque la pression croît, le volume diminue d'une façon continue. Les courbes suivantes, à $35^{\circ},5$ et $32^{\circ},5$, présentent entre 80 et 85 atmosphères une diminution du volume plus rapide que pour les autres pressions ; mais, à chaque pression, correspond encore un volume déterminé. A $31^{\circ},1$ nous sommes à la limite ; vers 75 atmosphères environ la courbe des volumes s'infléchit brusquement, la tangente au point d'inflexion étant horizontale : nous avons atteint l'état critique. Si la compression a lieu à une température plus basse la courbe des

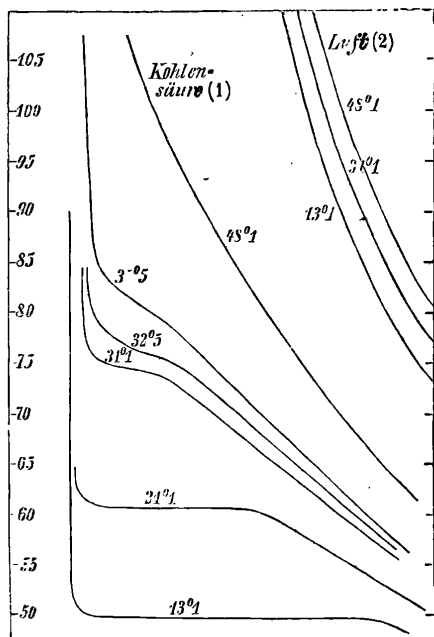


FIG. 7. — (1) Acide carbonique. (2) Air.

Si la compression a lieu à une température plus basse la courbe des

volumes devient une droite horizontale à partir de l'endroit où la liquéfaction commence pour tourner brusquement et devenir verticale lorsque la totalité du gaz est liquéfiée, le liquide ainsi formé ne variant guère de volume lorsque la pression augmente. A une température encore plus basse (13°,1) la liquéfaction commence plus tôt et finit plus tard, la partie horizontale de la courbe s'allonge.

En partant de ces relations on peut distinguer nettement les deux concepts de gaz et de vapeur : un corps tel que l'air est une vapeur au-dessous de sa température critique, car il peut être liquéfié par compression ; au-dessus de sa température critique, c'est un gaz proprement dit, car la liquéfaction par compression est impossible. Ceci explique pourquoi Natterer, malgré l'emploi de pressions énormes, ne put arriver à liquéfier l'air et l'hydrogène : la température critique de ces corps est, en effet, bien inférieure à la température ordinaire.

Ce fut Faraday (1829) qui s'occupa le premier de liquéfier les corps connus jusque-là à l'état gazeux. Il liquéfia l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, le cyanogène, l'ammoniac et le chlore, en les maintenant sous de fortes pressions à basse température. Plus tard Thilorier (1835) parvint à liquéfier l'acide carbonique en grandes quantités ; on put alors se servir de l'acide carbonique liquide, ou plutôt de l'acide carbonique mélangé avec de l'éther pour la production de températures très basses, d'environ 100 degrés. Faraday se servit plus tard (1845) de ce moyen et obtint l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le protoxyde d'azote, le cyanogène et l'ammoniac, aussi bien solides que liquides, tandis que l'acide chlorhydrique, l'arséniure d'hydrogène, l'éthylène, le fluorure de silicium, le fluorure de bore et le chlore ne purent être obtenus qu'à l'état liquide. L'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et le gaz d'éclairage ne présentèrent aucun indice de liquéfaction.

Lorsque les travaux d'Andrews eurent montré l'influence décisive de la température sur le phénomène de la liquéfaction, la voie était tout indiquée pour liquéfier les gaz jusque-là réputés permanents. Pictet (1877) produisit des refroidissements très considérables en refroidissant d'abord fortement, au moyen de l'acide sulfureux liquide bouillant dans le vide, de l'acide carbonique qu'il faisait évaporer ensuite dans le vide. De l'oxygène produit dans une épaisse cornue en fer forgé par la décomposition du chlorate de potasse, et que sa propre tension comprimait à quelques centaines d'atmosphères, se liquéfia à la température ainsi obtenue (—140°).

Cailletet liquéfia en même temps (1877) les gaz dits permanents, en se servant, pour abaisser la température, du travail absorbé par une détente brusque. Pour calculer les variations de température correspondantes, reportons-nous à la relation trouvée plus haut pour les transformations adiabatiques :

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k,$$

Comme pour les deux états du gaz désignés par les indices 1 et 2 les égalités

$$\begin{aligned} p_1 v_1 &= RT_1 \\ p_2 v_2 &= RT_2 \end{aligned}$$

doivent être satisfaites; on a

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

Mais d'après la relation précédente

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{k}}$$

d'où

$$\frac{p_1^{\frac{k-1}{k}}}{p_2^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{ou} \quad \frac{p_1^{k-1}}{p_2^{k-1}} = \frac{T_1^k}{T_2^k}.$$

Pour l'air $k = 1,41$; on a le tableau de valeurs suivant, en prenant 0 degré comme température initiale et 1 atmosphère comme pression finale.

Pressions en atmosphères	Températures	
	absolucs	centigrades
100	71.5	-- 201°5
200	58.5	-- 214°5
300	52.0	-- 221°0
400	47.9	-- 225°1
500	44.8	-- 228°2

Ce sont donc des températures très basses que l'on peut obtenir au moyen de tensions initiales assez fortes. Il est vrai qu'on ne les atteint jamais complètement, la masse gazeuse qui doit être petite, à cause de la grandeur des pressions s'échauffant rapidement par les parois. La liquéfaction, dans ces

circonstances, ne s'observe que par la présence d'un brouillard qui se forme au moment de la détente et disparaît au bout de quelques instants.

On a fait remarquer plus haut que, dans certains cas, des liquides pouvaient exister sous des pressions inférieures à la tension de vapeur correspondant à la température considérée. De même, des vapeurs peuvent se produire sous des pressions supérieures à la tension de vapeur qui correspond à la température considérée. Les deux phénomènes ne sont possibles que si, d'une part, il n'y a pas de vapeur dans le liquide et, d'autre part, s'il n'y a pas de liquide au contact de la vapeur. Aussitôt que ces conditions ne sont plus réalisées, la séparation en liquide et vapeur, qui correspond aux circonstances ordinaires, a lieu d'une manière d'autant plus énergique que la limite habituelle a été dépassée davantage.

Le premier cas peut être facilement observé lorsqu'on introduit des gouttes d'eau dans de l'huile de lin chauffée. On peut alors élever la température de cette dernière jusqu'à 145 degrés sans qu'il y ait formation de vapeur ; avec des gouttelettes d'eau dans un mélange d'huile de lin et d'huile de girofle, Dufour (1863) put arriver jusqu'à 175 degrés, ce qui correspond à une tension de vapeur de 8 à 9 atmosphères.

On peut de même maintenir de la vapeur sous une pression supérieure à celle qui correspond à la température. On y arrive en refroidissant par dilatation de l'air saturé de vapeur d'eau. Dans l'air ordinaire, contenant des poussières, il se forme aussitôt un brouillard, comme on peut le voir en humectant les parois d'un grand ballon de verre et raréfiant l'air par aspiration. Mais, si l'on a purgé l'air des corpuscules, soit en le filtrant, soit en le laissant reposer longtemps, de légers abaissements de température ne font plus apparaître de brouillard. Ces phénomènes jouent un rôle important dans la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique et l'origine des orages.

Les deux phénomènes sont des exemples d'un principe général d'après lequel la séparation de parties hétérogènes d'un ensemble homogène n'a pas lieu nécessairement quand on se trouve dans les conditions où les parties hétérogènes peuvent exister. Il faut, en outre de la réalisation de ces conditions, une certaine excitation pour provoquer la séparation de la partie hétérogène, excitation qui peut être de différentes natures. Un mouvement matériel brusque suffit quelquefois pour produire l'excitation ; mais le moyen le plus sûr, et qui suffit dans tous les cas, est toujours la présence d'une quantité, si petite qu'elle soit, du corps hétérogène qui peut se séparer.

On a en général considéré de pareils états comme contraires, jusqu'à un certain point, aux lois de la nature, et on les a désignés sous les noms de surchauffage, sursaturation, etc... Ils sont cependant très généraux et se présentent toutes les fois que, d'un corps ou mélange de corps, qui se trouve dans un état homogène, peut se séparer une partie hétérogène; par exemple, quand d'un liquide se séparent des gaz, des solides, ou encore d'autres liquides, insolubles dans le premier; — ou bien quand, d'un gaz, se séparent des liquides ou des solides. Le nom d'états instables qu'on applique parfois à de pareils cas est aussi inexact; ces états ne sont réellement pas instables, puisqu'ils ne se transforment aucunement en d'autres pour une variation très petite. Il faut plutôt les comparer à l'équilibre stable que présente, par exemple, un cylindre assez haut placé sur sa base : le système est évidemment stable, mais une variation un peu plus forte lui fera prendre facilement une autre position plus stable que la précédente. Il est bien évident que l'action particulière d'une quantité très petite du corps hétérogène n'a pas d'analogie dans la représentation précédente.

La théorie cinétique moléculaire, qui nous a permis de mettre en lumière les propriétés essentielles des gaz, peut ici aussi figurer clairement les phénomènes précédemment décrits. On a déjà fait remarquer qu'il faut admettre dans les gaz l'existence d'attractions réciproques des molécules. Ces attractions s'ajoutent à la pression extérieure et varient d'après l'hypothèse de van der Waals en raison inverse du carré du volume. Donc, plus le volume est petit, plus la « pression interne » du gaz devient grande, et, pour une diminution suffisamment grande, cette pression interne peut atteindre une valeur égale ou même supérieure à celle de la pression que le gaz exerce à l'extérieur par suite de la force vive de ses molécules. La conséquence est donc un état dans lequel une pression extérieure n'est plus nécessaire pour maintenir le volume : le gaz s'est liquéfié.

La condition pour qu'un pareil état puisse se former dépend évidemment du rapport qui existe entre la pression interne et la force vive des molécules. Si cette dernière est très grande, c'est-à-dire si la température est élevée, aucune diminution de volume réalisable ne pourra conduire à une pression intérieure suffisante pour contre-balancer la pression due à l'énergie du mouvement moléculaire, et le gaz n'est pas liquéfiable. La plus haute température à laquelle on puisse obtenir l'équilibre des deux pressions est la température critique. En-dessous d'elle peuvent avoir lieu tous les phénomènes décrits plus haut qui conduisent à la liquéfaction.

Un liquide est donc un système moléculaire dans lequel la force vive moyenne d'une molécule ne peut plus vaincre la pression intérieure produite par l'attraction moléculaire réciproque. Mais toutes

les molécules n'ont pas cette force vive moyenne ; il y en a qui possèdent une énergie plus grande, et d'autres une plus faible. Les premières peuvent donc, lorsqu'elles atteignent la surface libre du liquide la traverser et se mouvoir ensuite dans l'espace libre comme des molécules gazeuses. C'est le phénomène de l'évaporation. Le nombre des molécules qui traversent l'unité de surface libre ne dépend que de la température. Les molécules qui se meuvent à la façon des molécules gazeuses s'éloignent, lorsque l'espace au-dessus du liquide est indéfini ; en même temps le liquide doit se refroidir ; car il n'y a que les molécules à plus grande force vive, c'est-à-dire à plus haute température, qui s'éloignent. Si on le maintient, en lui fournissant de la chaleur, à une température constante, toutes les molécules prennent bientôt la forme gazeuse : le liquide s'évapore complètement, avec une vitesse qui dépend du nombre de molécules capables de traverser la surface.

Si au contraire l'espace libre au-dessus du liquide est limité, les molécules gazeuses, après avoir choqué les parois, reviendront vers la surface du liquide et seront absorbées par ce dernier. Il se formera un état d'équilibre lorsque le nombre des molécules émises par la surface sera égal à celui des molécules absorbées. Le premier nombre ne dépend que de la température, le deuxième du nombre et de la vitesse des molécules gazeuses contenues dans l'unité de volume. Ces deux dernières circonstances déterminent la pression de la partie gazeuse : il y aura donc équilibre lorsque la vapeur au-dessus du liquide exercera une certaine pression qui n'est fonction que de la température et varie dans le même sens que celle-ci.

L'exactitude de l'hypothèse moléculaire apparaît encore mieux que dans ces considérations plutôt qualitatives, si l'on applique la formule des gaz modifiée par van der Waals (p. 69).

Nous avons

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

En effectuant et ordonnant par rapport à v , il vient :

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

L'équation est donc du troisième degré par rapport à v et a , par suite, suivant les valeurs des constantes, ou trois racines réelles, ou une réelle et deux

imaginaires. Ce qui veut dire que pour chaque valeur de p et de T il y a ou bien un ou bien trois volumes correspondants. Le premier cas se rapporte évidemment à l'état gazeux, où à chaque température et pression correspond un volume déterminé. Pour les températures où le corps peut exister aussi bien comme liquide que comme gaz, il y a évidemment deux volumes, l'un gazeux, l'autre liquide; on ne connaît pas de troisième volume. Si l'on construit maintenant des courbes avec des valeurs correspondantes de pression et de volume, en portant les unes comme ordonnées, les autres comme abscisses, on obtient des courbes telles que celles représentées figure 8. Si on les compare avec celles qui ont été observées en réalité, par exemple celles d'Andrews pour l'acide carbonique (p. 86), on trouve qu'au-dessous de la température critique, au lieu de la ligne sinueuse $AB\alpha\beta\gamma CD$ que donne la formule, on a la ligne brisée $AB\beta CD$. La partie moyenne $B\beta C$ ne représente pas les volumes d'un corps homogène, mais ceux d'un mélange de liquide et de gaz.

Les points anguleux en B et C n'existent pas nécessairement. Nous avons vu (p. 88) qu'un liquide peut exister sous une pression inférieure à sa tension de vapeur. Cela veut dire qu'on peut prolonger la courbe de C en γ . De même une vapeur peut exister sous une pression supérieure à sa tension; il faut donc aussi prolonger la courbe AB vers B α . Ce fait rend très plausible la supposition qu'en réalité la vraie courbe des états a le tracé continu indiqué sur la figure. Le troisième volume, en γ , ne sera sans doute jamais accessible à l'expérience, car sur le trajet $\gamma\beta\alpha$ le volume croîtrait avec la pression, et inversement; nous aurions donc affaire à des états réellement instables, dont la réalisation paraît impossible.

La formule conduit à un résultat très remarquable en ce qui concerne le point critique. Dans cet état le volume liquide est égal au volume gazeux, et tous deux sont devenus égaux au troisième volume inconnu. Les trois racines de l'équation (p. 91) sont donc égales. Or, pour une équation de la forme $v^3 - qv + rv - s = 0$ la racine triple φ satisfait aux relations

$$\varphi = \frac{q}{3} \quad \varphi^2 = \frac{r}{3} \quad \text{et} \quad \varphi^3 =$$

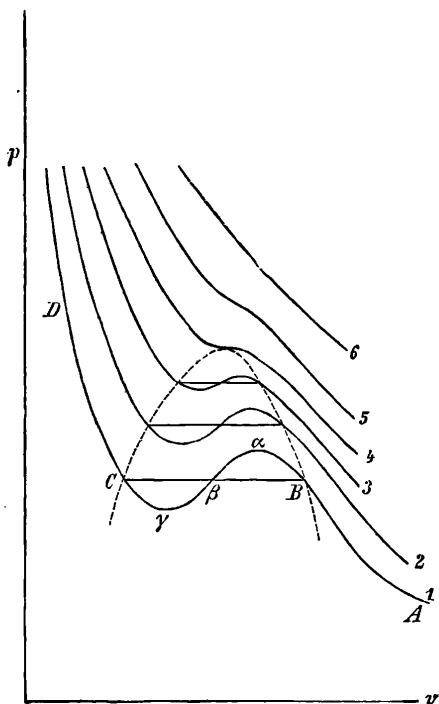


FIG. 8.

Nous avons donc

$$3\varphi = b + \frac{RT}{p}; \quad 3\varphi^2 = \frac{a}{p} \quad \text{et} \quad \varphi^3 = \frac{ab}{p}$$

et, si nous désignons les valeurs particulières que prennent p et T dans ce cas par π et θ , nous avons

$$\begin{aligned} \text{le volume critique} & \quad \varphi = 3b \\ \text{la pression critique} & \quad \pi = \frac{a}{27b^2} \\ \text{la température critique} & \quad \theta = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \end{aligned}$$

Ces égalités sont très remarquables. Les quantités a et b introduites comme termes de correction dans l'équation des gaz peuvent se déduire des courbes qui représentent les écarts des lois de Boyle et de Gay-Lussac avec une approximation suffisante. Si on les a calculées, on peut en déduire les constantes critiques : pression, volume et température, sans faire une seule observation immédiate.

Il était naturel de comparer ce résultat à l'expérience. Van der Waals montra que les observations de Regnault sur la compressibilité de l'acide carbonique conduisaient à une température critique de 32°,5; Andrews, par détermination directe, avait trouvé 31 degrés. Une pareille concordance est une remarquable confirmation de la théorie.

Dans d'autres cas aussi on a trouvé une concordance analogue et, inversement, là où les constantes critiques avaient été déterminées par l'expérience, on a pu représenter assez exactement les écarts des lois des gaz.

Les méthodes pour la détermination expérimentale des constantes critiques sont encore peu perfectionnées. Le moyen le plus commode pour déterminer la température critique consiste à enfermer le liquide à étudier dans un tube de verre résistant, de façon qu'il occupe les deux tiers environ de l'espace intérieur, et à l'échauffer lentement. Lorsque la température s'élève, on voit le ménisque qui limite le liquide, à sa partie supérieure, s'aplatir et devenir de plus en plus indécis; lorsqu'on atteint la température critique, il disparaît et l'on remarque dans l'intérieur du tube une sorte d'ondulation, généralement colorée en rouge brun par la diffraction. Si l'on refroidit lentement, on voit apparaître, à la température critique, dans le tube qui semblait vide, un brouillard coloré qui s'étend rapidement dans tout le tube; il disparaît au bout de quelques instants et l'on retrouve dans la partie inférieure du tube le liquide séparé par un ménisque très net de la partie gazeuse supérieure.

La mesure des pressions et volumes critiques est bien plus pénible. Il faut, à cet effet, introduire le liquide dans un tube assez étroit, fermé à sa partie supérieure et contenant à sa partie inférieure du mercure que l'on met en communication avec un manomètre et un appareil à compression. Le manomètre est généralement à azote, Amagat ayant déterminé avec une très grande précision la compressibilité de ce gaz aux pressions élevées.

Dans le tableau suivant on a réuni un certain nombre de constantes critiques.

	ϑ	π	100000 ρ	10000 a	10000 b
Ether	190°C.	36.9	1733	324	57
Sulfure de carbone. . .	272°	74.7	1015	219	33
Anhydride sulfureux. .	155°	78.9	744	123	24
Alcool	234°	62.1	1112	236	37
Chlorure d'éthyle . . .	183°	55.6	1190	227	40
Benzine.	281°	49.5	1534	438	51
Acétone.	233°	52.2	1329	273	44
Acétate d'éthyle	240°	42.6	1654	348	53
Chloroforme	260°	54.9	1333	287	44
Formiate d'éthyle . . .	230°	48.7	1429	304	48
Acétate de méthyle . .	230°	57.6	1198	248	39
Diéthylamine.	220°	38.7	1744	355	58
Oxyde azoteux	36°4	37.1	582	74.2	19.4

CHAPITRE III

POINTS D'ÉBULLITION

Le point d'ébullition d'un liquide volatil est la température à laquelle il peut former des bulles de vapeur, c'est-à-dire à laquelle sa tension de vapeur commence à dépasser la pression extérieure.

Cette température dépend de la pression extérieure et peut varier de plusieurs degrés par suite des changements de la pression atmosphérique.

La connaissance d'une tension de vapeur et de la température correspondante ne suffit pas à déterminer complètement les tensions de vapeurs saturées d'un liquide. Il est vrai que, pour tous les liquides, les tensions de vapeur ont la propriété de croître avec la température ; mais cet accroissement est variable avec chaque cas et on n'a pas encore pu trouver de loi générale.

Nous allons indiquer brièvement les essais qui s'y rattachent.

Le premier essai est dû à Dalton (1801) ; ce physicien donna comme règle que des liquides de points d'ébullition différents avaient les mêmes tensions de vapeur pour des températures éloignées d'un même nombre de degrés de leurs points d'ébullition. Ainsi, par exemple, l'eau bout à 100 degrés, l'éther à 35 degrés, c'est-à-dire qu'ils ont tous deux à ces températures une tension de vapeur de 76 centimètres ; à 80 degrés, c'est-à-dire à 20 degrés au-dessous du point d'ébullition, l'eau a une tension de vapeur de 35,5 centimètres ; l'éther à la température correspondante 15 degrés a une tension de 35,4 centimètres. Les chiffres s'accordent parfaitement et, de fait, Dalton avait déduit sa « loi » de la comparaison de l'éther et de l'eau. L'alcool, par contre, qui bout à 78 degrés a, à 58 degrés, une pression de 33 centimètres, donc notablement plus faible et c'est ce qui a lieu pour le plupart des corps.

La règle de Dühring, établie après celle de Dalton, s'accorde beaucoup mieux avec l'expérience.

Elle consiste à introduire dans la formule de Dalton un facteur dépendant de la nature du liquide. Si l'on passe de températures d'égale tension à d'autres températures de même tension, les différences de température, au lieu d'être constantes, sont proportionnelles. En d'autres termes, la « loi » de Dalton serait exacte, si l'on se servait pour chaque liquide d'une échelle de graduation spéciale, qui serait proportionnelle à la graduation centésimale.

La formule de Dühring est, si l'on prend l'eau comme liquide de comparaison :

$$t' = \theta + q(t - 100).$$

Ici 100 est la température d'ébullition de l'eau et θ celle du corps étudié, à la pression normale de 76 centimètres de mercure ; t et t' sont leurs points d'ébullition sous une autre pression quelconque ; q est un facteur qui, suivant la nature du liquide, varie entre 0,5 et 2,3. On calcule q par la formule :

$$q = \frac{t' - \theta}{t - 100}.$$

Malheureusement la formule de Dühring n'est elle-même pas très exacte quoiqu'elle soit évidemment bien plus approchée que celle de Dalton. Une approximation plus grande est donnée par la formule de Winkelmann (1880), dans laquelle le facteur q n'est pas constant, mais variable, en ce sens qu'il est fonction du rapport qui existe entre la densité de vapeur, observée expérimentalement sous la pression considérée, à la densité théorique.

La formule s'accorde très bien avec l'expérience dans les limites où elle a été vérifiée ; comme d'autre part elle n'est pas sans exceptions et que jusqu'ici elle n'a pas reçu de sanction théorique, nous ne l'approfondirons pas davantage.

Il a été encore moins facile d'établir des formules générales des tensions de vapeurs que d'établir la relation qui existe entre les tensions des différents corps.

On a fait, il est vrai, des propositions sans nombre dans ce sens, mais aucune n'a donné de résultats satisfaisants. La cause en est probablement dans le fait qu'on considérait l'état de la vapeur comme déterminant la tension, tandis qu'il faut plutôt considérer la tension de vapeur comme fonction de la nature du liquide : les vapeurs peuvent exister aussi à des pressions inférieures ou supérieures à la tension correspondant à la température de l'expérience. Le fait qu'une certaine pression s'établit à une température donnée est causé par la présence du liquide et déterminé numériquement par la nature de ce liquide.

Par suite du manque de relations générales dans cet ordre d'idées,

la chimie est réduite à former empiriquement des relations numériques. De pareilles relations ont d'abord été établies par H. Kopp (1842) : *Pour des combinaisons organiques analogues, à d'égales différences de constitution chimique correspondent d'égales différences des températures d'ébullition.* L'éther éthylique d'un acide, par exemple, bout, en moyenne, 19 degrés plus haut que l'éther méthylique ; l'acide lui-même bout 45 degrés au-dessus de son éther éthylique, etc.

Cette remarque avait aussitôt excité un grand intérêt et provoqué un nombre assez grand de recherches, faites en but d'établir des lois générales au lieu de s'en tenir à la sage réserve de H. Kopp. Toutes ces recherches ont été sans résultat, et il devait en être ainsi car leurs auteurs considéraient les points d'ébullition comme des grandeurs comparables entre elles, sans se demander s'il ne fallait pas considérer, au lieu de températures correspondant à des tensions égales, des températures correspondant à des tensions différentes dépendant de la nature des corps étudiés. De plus, les relations entre les points d'ébullition sous une pression déterminée, disparaissent aussitôt que l'on passe à une autre pression.

Les études postérieures n'ont guère dépassé le principe général établi par Kopp ; bien plus, il a fallu le soumettre à des restrictions. D'après ce principe, des corps métamères devraient avoir même point d'ébullition, ce qui n'a pas lieu exactement. En particulier, les différences de constitution (inconnues au temps où Kopp établit son principe) des corps isomères de même fonction chimique, correspondent à des différences dans le point d'ébullition. Tel est le cas des alcools et acides primaires, secondaires et tertiaires ; des isomères dits de position dans les dérivés de la benzine, etc. Il est vrai qu'ici aussi les différences sont de nature régulière, en ce sens qu'en général les alcools primaires bouillent à une température plus élevée que les secondaires, ceux-ci à une température plus élevée que les tertiaires ; de même, dans l'autre groupe, les combinaisons para ont en général un point d'ébullition plus élevé que les combinaisons méta et ortho, mais de pareilles régularités sont d'un caractère trop restreint et souffrent trop d'exceptions pour que nous insistions plus longuement sur ce sujet.

La théorie de van der Waals a apporté un éclaircissement remarquable sur le point, indiqué plus haut, de savoir si on a le droit de comparer les températures d'ébullition sous la même pression.

Si l'on remplace dans l'égalité générale :

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

les pression, volume et température, mesurés en unités ordinaires, par des fractions de leurs valeurs critiques, c'est-à-dire si l'on pose $p = \varepsilon\pi$, $v = n\varphi$, et $T = m\theta$, et qu'on remplace π , φ et θ par leurs valeurs données page 96 on a :

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m$$

Dans cette égalité tout ce qui dépend de la nature propre du corps disparaît : elle est donc valable pour tous les corps, de même que l'équation des gaz s'applique à tous les gaz. *Les équations caractéristiques de tous les corps gazeux et liquides deviennent donc les mêmes lorsqu'on exprime la pression, le volume et la température en fonction des coefficients critiques.*

Il est vrai qu'il faut immédiatement poser une restriction. La formule de van der Waals n'a été établie que pour le cas où le volume du corps est au moins quatre fois plus grand que la quantité b , hypothèse qui n'est généralement pas exacte dans le cas des liquides. Il ne faut donc pas, dans ce cas, considérer cette relation générale comme *nécessaire*, bien qu'elle puisse avoir lieu en réalité. Pour les vapeurs, par contre, la relation doit subsister.

De fait, van der Waals a montré, pour l'éther et l'acide sulfureux gazeux dont les constantes critiques sont connues, qu'à d'égales fractions des températures critiques correspondent comme tensions de vapeur des fractions égales des pressions critiques.

La formule de van der Waals ne concorde pas avec celle de Dühring ; mais, si l'on considère les points d'ébullition sous des fractions égales de la pression critique, et non sous la même pression, la formule de Dühring devient identique à celle de van der Waals.

CHAPITRE IV

RELATIONS VOLUMÉTRIQUES DES CORPS LIQUIDES

Pour exprimer la relation entre le volume et la masse ou le poids on se sert en général du poids spécifique d donné par le rapport $d = \frac{g}{v}$, g étant le poids et v le volume. Le poids spécifique est donc le poids de l'unité de volume. Mais le volume est variable avec la pression et la température, et le concept du poids spécifique se rapporte par conséquent à une quantité variable de la substance considérée.

On ne peut donc utiliser cette grandeur pour établir des relations ayant rapport à la composition élémentaire des différentes substances. Nous employons de préférence l'inverse du poids spécifique, le *volume spécifique* $\varphi = \frac{v}{g}$, volume de l'unité de poids ; comme en chimie on ne compare pas des quantités égales entre elles, mais des quantités proportionnelles aux poids moléculaires des corps, on multiplie le volume spécifique par le poids moléculaire m , et on obtient ainsi le volume moléculaire $\mu = m\varphi = \frac{mv}{g} = \frac{m}{d}$. Si l'on exprime le poids moléculaire en grammes, on obtient le volume moléculaire en centimètres cubes. Comme on a coutume de donner le poids spécifique des corps d , on se sert pour calculer le volume moléculaire de la dernière des formules données plus haut, $\mu = \frac{m}{d}$.

L'expression « volume moléculaire » n'indique pas le volume occupé *en réalité* par la molécule ; nous ne sommes pas encore en état d'avoir une idée

exacte de ce dernier. Les volumes moléculaires sont des volumes qui contiennent, dans des circonstances données, un même nombre de molécules des différents corps que l'on compare.

Les premières relations entre les volumes moléculaires furent découvertes par H. Kopp (1872) à la même époque où il découvrit les relations entre les points d'ébullition; il les énonça sous une forme analogue : *A d'égales différences dans la constitution correspondent des différences égales dans les volumes moléculaires.* Mais il est bien évident que les volumes moléculaires des combinaisons organiques, surtout considérées ici, dépendent à un haut degré de la température, et, avant de comparer quoi que ce soit, il fallait déterminer la température à laquelle aurait lieu la comparaison. Kopp trouva bientôt que l'on obtenait des résultats beaucoup plus simples lorsque, au lieu de comparer les liquides à la même température (à 0° par exemple), on les compare à leur point d'ébullition, c'est-à-dire à des températures différentes.

La première découverte de ces relations a conduit à une longue série de recherches expérimentales très précises, qui, en partie, confirment et étendent les premières observations, et en partie les restreignent. En principe, le volume moléculaire au point d'ébullition apparaît comme une propriété additive; le volume moléculaire d'une combinaison est la somme des volumes moléculaires des corps combinés. Pour d'autres températures ces relations n'apparaissent pas aussi clairement.

Dans des combinaisons analogues, le volume moléculaire varie, pour chaque groupement CH², d'environ 22 unités. La relation a été vérifiée pour les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers, les acides, les aldéhydes et les acétones.

Des liquides isomères ont même volume moléculaire, comme on le voit, en particulier, en comparant des éthers et des acides isomériques.

Un atome d'oxygène peut se substituer à deux d'hydrogène sans changer le volume moléculaire. Cette relation a été établie uniquement par la comparaison des corps gras et des composés aromatiques.

Les règles indiquées plus haut amènent facilement l'esprit à donner aux corps simples, carbone, hydrogène et oxygène, qui constituent les combinaisons considérées jusqu'ici, des volumes atomiques déterminés dont la somme serait égale au volume moléculaire de la combinaison. Mais cela n'est pas absolument réalisable, les écarts devenant trop considérables. La propriété considérée n'est donc pas purement additive. Kopp montra la relation qui existe entre les écarts et les différentes manières dont l'oxygène entre dans la combinaison. Lorsque

l'oxygène est doublement lié au même atome de carbone (oxygène du groupe carbonyle), le volume moléculaire est plus grand que s'il n'existe qu'une liaison simple entre le carbone et l'oxygène (oxygène du groupe oxhydryle). Si l'on attribue à l'oxygène, suivant sa fonction chimique, des volumes différents, les volumes moléculaires des combinaisons peuvent être représentés comme la somme des volumes atomiques de leurs composants, avec des écarts qui ne dépassent pas quatre pour cent.

Les valeurs numériques de ces volumes sont :

Carbone	11
Hydrogène.	5,5
Oxygène de carbonyle.	12,2
— d'oxhydryle	7,8

Si nous prenons, par exemple, l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$, le calcul nous donne :

2C.	= 22
4H.	= 22
O (carbonyle).	= 12,2
O (oxhydryle).	= 7,8
	<hr/>
	64,0

La valeur observée est 63,7.

Kopp a aussi déterminé les volumes atomiques pour d'autres corps ; en voici le tableau :

Soufre	22,6
Chlore	22,8
Brome	27,8
Iode	37,5
Phosphore.	25,4
Silicium	32,0
Arsenic	26,0
Antimoine.	33,0
Etain.	40,0
Titane.	35,0

Les derniers chiffres, n'étant déduits que d'un petit nombre de combinaisons, sont assez incertains.

Pour l'azote, on trouve, suivant la nature du corps étudié, des chiffres très différents, ce qu'on ne peut expliquer d'une manière satisfaisante ; de même certaines combinaisons sulfureuses donnent lieu à des écarts.

Ces faits conduisirent à la conclusion que l'influence de la fonction chimique du corps simple sur le volume atomique n'a pas lieu seulement pour l'oxygène, mais pour tous les corps capables de se combiner suivant plusieurs modes.

Ainsi Buff (1865) a montré que dans les combinaisons non saturées le volume moléculaire est un peu plus grand que celui que l'on calcule d'après les chiffres de Kopp. Le même résultat a été obtenu plus tard par Schiff et Horstmann; ce dernier a fait voir en même temps la très grande influence de la constitution chimique dans ces composés à chaîne fermée.

Schiff a ensuite montré que des combinaisons isomères n'ont pas toujours des volumes moléculaires rigoureusement égaux. En général, ils diffèrent même un peu en ce sens que des corps à point d'ébullition plus élevé ont un plus grand volume moléculaire. D'autre part, les travaux de Staedel ont montré que les dérivés chlorés et bromés isomères de l'éthane présentent des différences notables de volume moléculaire.

Tous ces faits indiquent bien que les volumes moléculaires des combinaisons organiques sont soumis à deux influences. D'une part il y a addition des volumes atomiques des éléments formant la combinaison, dans le sens admis par Kopp : de ce côté, le volume moléculaire est donc une propriété additive. D'autre part, la manière dont les différents éléments sont liés chimiquement détermine une variation dans l'espace occupé, peut-être dans l'espace occupé par chaque élément, mais plus probablement dans l'espace occupé par l'ensemble des éléments combinés. De semblables propriétés qui dépendent de la liaison chimique ou *constitution* sont dites *constitutives*; les volumes moléculaires des combinaisons chimiques liquides doivent donc être considérés comme des grandeurs additives, soumises à des influences constitutives.

En dehors des considérations de Kopp, d'autres manières de représenter les relations précédentes ont été proposées par divers savants. Comme elles n'ont pas reçu un accueil plus général que celles de Kopp, il n'en sera pas autrement parlé ici.

Je tiens encore à appeler l'attention du lecteur sur deux points : d'abord sur la question des températures comparables. Dans ces derniers temps, Horstmann a rejeté la comparaison aux points d'ébullition respectifs pour recommander à sa place la comparaison à une température constante quelconque. H. Kopp s'est élevé avec raison contre ce changement, car on abandonnerait ainsi un certain nombre de relations qui existent indubitablement aux points d'ébullition. D'autre part, les points d'ébullition semblent aussi, d'après la théorie de van der Waals (v. p. 97), devoir être remplacés par des températures qui seraient des fractions égales des températures critiques. En fait

on arrive, dans la limite des données qui existent actuellement, à écarter certaines divergences par cette manière de calculer. Pour une application plus générale, les données de températures critiques sont encore en trop petit nombre.

En second lieu, on n'a étudié jusqu'ici que les relations stœchiométriques des volumes moléculaires, mais non celles de la dilatation thermique. Pour cette dernière, on a probablement dans le module de dilatation de Mendeleïeff (v. p. 83) un terme de comparaison suffisant. Il est à prévoir que ces grandeurs doivent présenter des variations régulières, puisque de telles variations existent dans les liquides, et qu'elles ne sont indubitablement pas limitées aux points d'ébullition.

Nous signalerons enfin que van der Waals a appliqué la théorie des états correspondants à la dilatation des liquides et est arrivé à ce résultat : la dilatation de différents liquides pour des fractions égales de leurs températures critiques est très sensiblement la même.

Toutes ces recherches pourraient être étendues bien davantage, si l'on déterminait les températures critiques d'un grand nombre de liquides.



CHAPITRE V

RÉFRACTION DANS LES LIQUIDES

La lumière se meut, comme on le sait, à travers les différents corps transparents avec des vitesses très différentes. On peut facilement déterminer leurs valeurs relatives en suivant le chemin parcouru par un rayon lumineux qui passe sous un certain angle, d'un milieu dans un autre.

Le rayon lumineux obéit alors à la loi qui veut que le sinus de l'angle d'incidence soit au sinus de l'angle de réfraction dans un rapport constant ; ce rapport est celui des vitesses de la lumière dans les deux milieux ; on l'appelle indice de réfraction.

Pour déterminer l'indice de réfraction des liquides, on se sert de prismes creux formés par des glaces à faces parallèles et remplis du liquide à étudier. On envoie sur le prisme un faisceau de lumière parallèle au moyen d'une lentille et d'une fente placée au foyer de la lentille, et on vise l'image de la fente avec une lunette réglée pour la vision à l'infini, après avoir placé le prisme dans la position qui correspond au minimum de déviation.

On a alors, en appelant α la déviation, d l'angle du prisme réfringent et n l'indice de réfraction, la relation simple :

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\alpha + d)}{\sin \frac{1}{2} \alpha}$$

C'est la méthode ordinaire de détermination de l'indice de réfraction. Une

autre, beaucoup plus commode, mais généralement moins exacte, repose sur le phénomène de la réflexion totale.

Si i est l'angle d'incidence, r celui de réfraction, on a, comme on l'a vu plus haut, $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, ou $\sin i = n \sin r$. Si la lumière se meut d'un milieu moins réfringent dans un milieu plus réfringent, n est plus grand que l'unité et par suite i plus grand que r . Il y a donc pour toute valeur de i une valeur réelle de r . Mais si la lumière passe d'un milieu plus réfringent dans un milieu moins réfringent, n est plus petit que 1, et par suite r plus grand que i . Mais alors à toute valeur de i ne peut plus correspondre une valeur réelle de r . Si, par exemple, $n = 0,8$, il existe bien un angle de réfraction pour tout angle d'incidence dont le sinus est inférieur à 0,8; pour $\sin i = 0,8$, $\sin r$ devient égal à 1, et par suite $r = 90$ degrés, c'est-à-dire que le rayon ne pénètre plus dans le deuxième milieu, mais se meut parallèlement au plan de séparation des deux milieux. Pour des angles d'incidence plus grands $\sin i > 0,8$, $\sin r$ serait donc plus grand que l'unité, ce qui est impossible. Toute réfraction cesse et l'on a la réflexion totale.

L'angle limite, pour lequel commence la réflexion totale, peut être déterminé d'après ce qui précède; il correspond à $\sin r = 1$, d'où $\sin i = n$. Si l'on détermine cet angle, on peut facilement en déduire l'indice de réfraction.

Les appareils employés dans ce but sont généralement appelés réfractomètres. Le premier instrument de cette espèce est celui de Wollaston (1801); dans ces derniers temps, Abbe et Pulfrich en ont construit de commodes.

Si l'on considère la déviation d'un faisceau de lumière blanche par un prisme à liquide, on obtient, comme toujours, un spectre, les différentes couleurs étant plus ou moins fortement réfractées.

Il faut donc déterminer les indices de réfraction pour des radiations lumineuses déterminées. Les rayons lumineux plus généralement employés dans ce but sont donnés ci-dessous avec leurs longueurs d'onde en millièmes de millimètres.

Lithium (rouge)	670,6
Hydrogène (rouge)	656,2
Sodium (jaune)	589,5 et 589,9
Thallium (vert)	534,5
Hydrogène (vert)	486,0
Hydrogène (violet).	434,0

L'indice de réfraction d'un liquide donné dépend, non seulement de la nature de la lumière, mais aussi de la température; généralement il décroît lorsque celle-ci croît. De même il varie avec le volume spécifique du liquide, lorsque l'on change la pression extérieure. Il faut donc chercher s'il n'existe pas une fonction de l'indice de réfraction

qui exprime l'influence de la substance sur la vitesse de la lumière, indépendamment de l'espace dans lequel le corps est réparti.

Plusieurs formules de ce genre ont été proposées, mais aucune n'a complètement résolu le problème. Newton avait proposé, en s'appuyant sur sa théorie de l'émission de la lumière, la formule $(n^2 - 1) \varphi$ étant le volume spécifique, ou $\frac{n^2 - 1}{d}$, d étant la densité. Cette formule perdit toute importance théorique quand la théorie des ondulations fut définitivement victorieuse; Gladstone et Dale (1858) démontrèrent qu'elle n'est même pas exacte empiriquement. Ils montrèrent simultanément que la fonction analogue mais plus simple $(n - 1) \varphi$ ou $\frac{n - 1}{d}$ restait bien plus constante aux diverses températures et qu'elle pouvait, par suite, être considérée comme mesure du pouvoir réfringent.

Landolt et d'autres expérimentateurs, en étudiant cette formule, montrèrent que cette constance n'était qu'approximative, bien que l'approximation fût en général assez grande. On n'a jamais cherché à l'établir théoriquement.

Dans ces derniers temps, L. Lorenz et H. Lorenz établirent indépendamment, en partant de considérations théoriques dans lesquelles nous n'entrerons pas ici, une formule qui fut accueillie avec beaucoup de faveur, surtout lorsque Lorenz eut démontré qu'elle était valable pour un cas qui était en contradiction avec les autres formules. L'expression dont il s'agit est de la forme $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \varphi$; elle fournit des valeurs très sensiblement constantes quand on l'applique à des corps soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Voici quelques-uns des chiffres obtenus :

	Liquide (20°)	Gazeux
Ether éthylique.	0,3029	0,3068
Alcool éthylique	0,2807	0,2823
Eau	0,2061	0,2068
Chloroforme.	0,1791	0,1796
Iodure d'éthyle.	0,1558	0,1571
Acétate d'éthyle.	0,2549	0,2683
Sulfure de carbone.	0,2809	0,2898

La concordance, malgré l'énorme différence des densités, est réellement satisfaisante. La formule plus ancienne $(n - 1) \varphi$ n'est plus applicable à ce cas; elle donne des écarts bien plus considérables.

Dans d'autres cas, il est vrai, l'ancienne formule est meilleure que la nouvelle. Si l'on fait varier la densité d'un liquide par compression et que l'on détermine les indices de réfraction correspondants, l'expression $(n - 1)\varphi$ est plus constante que l'expression $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \varphi$. Il en est de même pour les variations de densité produites par des variations de température, et enfin pour le cas des mélanges.

S'il existe, en effet, une certaine valeur r pour les propriétés optiques, valeur indépendante de l'état physique du corps, la valeur r , relative à un mélange, doit évidemment être égale à la somme des valeurs relatives aux composants. Si nous avons donc deux corps dont les propriétés optiques $(n - 1)\varphi$ ou $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \varphi$, soient égales à r_1 et r_2 , et si nous mélangeons m_1 parties du premier et m_2 du deuxième, nous devons avoir :

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 = (m_1 + m_2) r$$

ou

$$r = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_2.$$

Cette relation se vérifie assez exactement, comme Landolt et Wullner l'ont montré pour la fonction $r = (n - 1)\varphi$. Elle s'adapte aussi à la formule nouvelle, mais les écarts sont généralement plus grands.

Tandis que la nouvelle formule donne des valeurs constantes, malgré l'énorme variation qui a lieu dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux, alors que l'ancienne formule n'est plus applicable, elle donne de plus médiocres résultats pour les variations relativement faibles dues à la pression ou au mélange.

Il subsiste donc une incertitude sur le choix de la formule à employer pour les études stœchiométriques qui nous occupent. Cependant cette incertitude n'a pas une portée bien grande, car les relations générales se présentent sous une forme identique avec les deux formules, les valeurs numériques étant seules différentes. La première se recommande par sa simplicité; mais dans ces derniers temps on s'est servi presque exclusivement de la formule « théorique »; dans ce qui va suivre, on se servira des deux.

Lorsque l'on eut trouvé que la constante de réfraction d'un mélange est la somme des constantes de réfractions des composants, chacune de ces constantes étant multipliée par la proportion des corps qui entre dans le mélange, on fut amené à rechercher si une semblable relation n'existait pas pour les combinaisons chimiques.

Landolt (1864), qui, le premier, souleva la question et y répondit affirmativement, arriva à la conclusion que la constante de réfraction d'une combinaison est la somme des quantités de même nature relatives aux corps simples composants. Si m est le poids moléculaire

de la combinaison dont la constante de réfraction $(n-1) \varphi$ ou $\frac{n^2-1}{n^2+2} \varphi$, est égale à r , les constantes des corps simples étant r_1, r_2, r_3, \dots et leurs poids atomiques m_1, m_2, \dots on a la relation

$$mr = n_1 m_1 r_1 + n_2 m_2 r_2 + \dots$$

où n_1, n_2, \dots représentent les nombres d'atomes des corps simples qui font partie de la combinaison.

Les grandeurs $m_1 r_1, m_2 r_2$, etc., sont dites *réfractions atomiques* des corps simples correspondants ; mr est la réfraction moléculaire de la combinaison.

On peut donc dire : La réfraction moléculaire d'une combinaison est la somme des réfractions atomiques de ses éléments. Il est vrai que ce principe (comme ceux des volumes moléculaires) nécessite certaines restrictions.

Il y a d'abord la question de savoir à quelle longueur d'onde on doit rapporter les mesures. La dispersion varie beaucoup d'un corps à l'autre et l'on obtient des valeurs s'écartant sensiblement les unes des autres, suivant qu'on emploie de la lumière de la longueur d'onde plus ou moins grande. Schrauf (1862) avait bien proposé de prendre, au lieu d'une longueur d'onde déterminée, la constante A de la formule de dispersion de Cauchy :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

où λ représente la longueur d'onde, et qui pour $\lambda = \infty$ donne $n = A$; la proposition fut acceptée dans beaucoup de cas. Il semblait, en effet, rationnel, au lieu de calculer avec l'indice de réfraction relatif à une longueur d'onde quelconque, de calculer avec l'indice relatif à des ondes de longueur infinie. Mais il se trouve que cette formule ne représente que très imparfaitement la dispersion ; suivant les différentes observations on trouve des valeurs différentes pour A ; des mesures récentes dans le spectre intra-rouge ont montré que, très vraisemblablement, l'indice de réfraction ne tend pas vers une valeur limite déterminée.

On est donc revenu à l'emploi d'une radiation déterminée ; généralement on rapporte les valeurs des indices à la raie rouge de l'hydrogène qui correspond à une longueur d'onde de 656,2 millièmes de millimètres.

Les recherches sur les relations dans les propriétés optiques se sont portées de préférence sur les combinaisons organiques; ce sont elles qui ont permis à Landolt d'énoncer le principe mentionné plus haut, que la réfraction est une propriété additive. C'est aussi dans le domaine de la chimie organique que Bruhl (1880) a trouvé les restrictions relatives à ce principe.

Gladstone déjà avait montré que beaucoup de combinaisons, notamment celles de la série aromatique, n'obéissaient pas à la loi de Landolt. Des recherches plus approfondies permirent à Brühl de voir que cela avait lieu pour toutes les combinaisons dans les molécules desquelles la chimie actuelle admet une double liaison entre les atomes de carbone. De pareils corps présentent toujours une réfraction moléculaire beaucoup plus grande que celle que donne le calcul; il faut, par suite, étendre le principe de Landolt d'une manière analogue à ce qui a été fait pour la loi des volumes moléculaires de Kopp. A côté de la sommation additive se placent des influences constitutives, et les éléments de la combinaison agissent différemment sur la réfraction moléculaire, suivant la façon dont ils sont combinés.

Cela a d'abord été approfondi pour le carbone, mais se présente aussi pour d'autres corps simples, tels que l'oxygène, l'azote, etc. Ainsi Brühl donne le tableau suivant :

Carbone	2,48
Hydrogène	1,04
Oxygène (OH)	1,58
Oxygène (CO)	2,34
Chlore.	6,02
Brome.	8,95
Iode.	13,99
Azote (liaison simple).	3,02
Liaison éthylénique.	1,78
Liaison acétylénique	2,18

Les deux dernières valeurs signifient que deux atomes de carbone doublement liés ne possèdent pas une réfraction atomique de $2 \times 2,48 = 4,96$, mais de 6,74, supérieure de 1,78 au chiffre précédent; de même deux atomes de carbone triplement liés possèdent une réfraction atomique $4,96 + 2,18 = 7,14$.

A l'aide de ces constantes, qui se rapportent à la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \varphi$ et à la radiation α de l'hydrogène, on obtient des valeurs qui, généralement, concordent bien avec celles données par l'expérience.

L'influence sensible et très constante de la double liaison s'est montrée plusieurs fois utile pour décider de certaines questions de constitution. Ainsi, par exemple, Brühl a indiqué que ces considérations conduisaient, conformément au schéma de Kékulé, à trois doubles liaisons pour la benzine, conclusion qui, il est vrai, n'est pas sans avoir été discutée.

On ne doit cependant pas admettre que les différences qui existent encore entre la mesure directe et le calcul ne proviennent que d'erreurs d'expériences. Bien plus, il ressort de cet ensemble de matériaux que ces différences existent en réalité. Elles proviennent en partie de ce qu'on ne peut encore éliminer complètement la dispersion elle-même; les corps très réfringents présentent régulièrement une réfraction moléculaire plus grande que celle qui est calculée d'après les constantes précédentes. Pour d'autres corps peu dispersifs, des différences plus faibles se sont présentées; le principe énoncé plus haut, qu'au schéma additif des constantes de réfraction venaient s'ajouter des influences constitutives de moindre importance, s'applique encore ici. La détermination de la nature et de la grandeur de ces influences est encore réservée à l'avenir.

Les constantes données plus haut peuvent être vérifiées partiellement en calculant les réfractions atomiques des corps simples libres d'après leurs indices de réfraction et leurs densités. Ainsi, pour l'hydrogène et le chlore, on trouve les réfractions $H = 1,05$, $Cl = 5,78$ qui concordent sensiblement avec celles déduites de leurs combinaisons.

Les combinaisons de la chimie inorganique ont été bien moins étudiées que celles de la chimie organique. Nous sommes redevables de tout ce que nous savons sur ce sujet aux travaux de Gladstone. On trouve encore une loi générale additive, quoiqu'elle soit nettement modifiée par des influences constitutives. Ainsi, par exemple, la réfraction moléculaire des acides libres diffère de celle de leurs sels de potassium d'une quantité qui est sensiblement la même pour tous les acides forts. On trouve de même une différence constante pour les acides faibles; mais dans les deux groupes la différence n'est pas la même. De même, lorsqu'un métal peut former plusieurs séries de sels, il possède dans chaque série une réfraction atomique différente.

La détermination des réfractions moléculaires des corps de la chimie inorganique s'est faite généralement en dissolution aqueuse. Si la solution contient p molécules d'eau pour une de sel, on a la relation :

$$(18p + m) r = 18 pr_0 + mR$$

où 18 est le poids moléculaire de l'eau, m celui du sel, r , r_0 , R , les constantes de réfraction $\left[(n-1) \varphi \text{ ou } \frac{n^2-1}{n^2+2} \varphi \right]$ de la solution, de l'eau et du sel. On tire de là la réfraction moléculaire de ce dernier :

$$mR = (18p + m) r - 18pr_0.$$

Des recherches particulières avaient permis à Gladstone de conclure qu'on obtient des valeurs concordantes pour la réfraction moléculaire, qu'on la détermine sur le sel solide (il se servait de prismes de sel marin) ou sur la solution ; mais des recherches plus récentes ont montré que cette relation n'était pas exacte.

CHAPITRE VI

ROTATION DU PLAN DE POLARISATION

La propriété que possèdent certains liquides de dévier le plan de polarisation de la lumière est essentiellement constitutive. Cette propriété n'appartient qu'à un petit nombre de corps, qui, dans les limites des connaissances actuelles, sont exclusivement des composés carbonés, et elle ne se présente dans ces substances que dans des conditions bien déterminées.

L'angle dont est dévié le plan de polarisation par les liquides dépend de la nature de ceux-ci et de la longueur d'onde de la lumière considérée; il est proportionnel à l'épaisseur de la tranche traversée et varie avec la température.

L'angle dont est déviée une lumière polarisée de longueur d'onde donnée, après avoir traversé une tranche dont l'épaisseur est inversement proportionnelle au poids spécifique, est dit : pouvoir rotatoire spécifique. On le désigne par $[\alpha]$ et on a la relation :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

où α représente l'angle mesuré, l l'épaisseur de la tranche, et d le poids spécifique du liquide. Comme unité de longueur on se sert généralement du décimètre.

Si l'on multiplie cette valeur par le poids moléculaire m , le *pouvoir rotatoire moléculaire* sera $m[\alpha]$. Généralement, comme les chiffres sont assez considérables, on prend la centième partie de cette valeur

et on a le pouvoir rotatoire moléculaire :

$$[m] = \frac{m\alpha}{100ld}$$

S'il s'agit de dissolutions ou de mélanges, on peut également déterminer le pouvoir rotatoire spécifique et le pouvoir moléculaire du corps dissous, en faisant la supposition (généralement incorrecte) que le dissolvant n'a pas d'influence sur le pouvoir rotatoire. S'il y a p grammes du corps dissous dans v centimètres cubes, les pouvoirs rotatoires spécifique et moléculaire sont :

$$[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp} \qquad [m] = \frac{m}{100} \frac{\alpha v}{lp}$$

Si la composition de la solution est donnée en poids de façon que pour 100 grammes de dissolution il y ait k grammes du corps dissous, d étant le poids spécifique de la solution, son volume est $\frac{100}{d}$ et les deux expressions précédentes prennent la forme

$$[\alpha] = \frac{100}{kd} \frac{\alpha}{l} \qquad \text{et} \qquad [m] = \frac{m\alpha}{kdl}$$

La longueur l est aussi généralement exprimée en décimètres.

La mesure du pouvoir rotatoire se fait généralement pour une radiation déterminée, presque toujours pour la lumière jaune de la flamme du sodium ; on désigne les valeurs correspondantes par $[\alpha]_D$ et $[m]_D$, la raie jaune du sodium correspondant à la raie D dans le spectre solaire.

Les appareils qui servent à ces mesures ne peuvent être décrits ici d'une manière détaillée. Ils se composent tous de deux polariseurs entre lesquels on place le liquide à étudier dans un tube de verre fermé par des lames à faces parallèles. Si les polariseurs étaient placés primitivement dans une certaine position l'un par rapport à l'autre, perpendiculairement par exemple, de façon à éteindre complètement la lumière, il faudra, après interposition du liquide, faire tourner l'un des polariseurs d'un certain angle pour revenir au même état. Les divers appareils ne diffèrent que par les dispositions qui permettent de reconnaître la position réciproque des deux polariseurs au début et de la rétablir. L'angle dont il faut faire tourner l'un des polariseurs est l'angle de rotation désigné plus haut par α . On dit qu'un

corps est *dextrogyre* lorsqu'il faut faire tourner le polariseur placé près de l'œil vers la droite (dans le sens des aiguilles d'une montre), pour revenir à l'état primitif, après avoir intercalé le liquide ; dans le cas contraire, le corps est dit *lévogyre*.

Tandis que pour les corps liquides les mesures sont parfaitement définies, des difficultés sérieuses se présentent lorsqu'il s'agit d'un corps qu'il faut préalablement dissoudre dans un liquide approprié. Le pouvoir rotatoire est très sensible aux moindres influences ; aussi trouve-t-on souvent des valeurs très différentes lorsqu'on détermine, par les formules données plus haut, le pouvoir rotatoire spécifique d'un même corps dissous dans des dissolvants différents, ou dans le même dissolvant en proportion différente.

C'est par suite de cette circonstance qu'on n'a pas encore pu trouver de relation générale bien certaine entre le pouvoir rotatoire moléculaire et les autres propriétés. Le point théorique qu'il faut résoudre à propos de ces phénomènes se trouve plutôt dans la question de savoir par suite de quelles circonstances les corps peuvent acquérir le pouvoir d'agir sur la lumière polarisée.

L'existence de cette propriété dans certains corps solides cristallisés provient très probablement d'une disposition bien déterminée de leurs particules. Reusch (1869) a tout d'abord montré qu'on peut constituer artificiellement un corps possédant le pouvoir rotatoire en mettant en pile des feuillets de mica de façon que l'axe optique de l'un d'eux fasse un angle déterminé avec le précédent. Il est vraisemblable de supposer qu'une pareille distribution hélicoïdale des particules existe dans le quartz et d'autres cristaux possédant le pouvoir rotatoire ; et cette supposition concorde très bien avec leurs propriétés cristallographiques.

Pour les liquides on ne peut admettre une pareille disposition des molécules, à cause de leurs déplacements perpétuels. Cette structure hélicoïdale doit donc exister à l'intérieur même des molécules. Cette hypothèse est confirmée par une expérience de Biot, d'après laquelle les vapeurs des liquides actifs possèdent encore le pouvoir rotatoire.

Le Bel et van't Hoff (1874) montrèrent presque simultanément que tous les corps optiquement actifs, qui possèdent à l'état non cristallin la propriété de faire tourner le plan de polarisation, contiennent un atome de carbone « asymétrique », c'est-à-dire dont les quatre valences sont liées à quatre atomes ou radicaux différents. Si l'on se représente les quatre valences aux sommets d'un tétraèdre, on peut y placer quatre radicaux différents de deux manières produisant des formes qui ne sont pas superposables. Si l'on désigne ces quatre radicaux par a , b , c , d

et que l'on se figure les tétraèdres reposant par une de leurs faces sur le plan du tableau, on a les deux formes suivantes qui sont symétriques, mais pas superposables.

Quand l'on place les deux tétraèdres de façon que le radical d soit au sommet, les lettres a , b , c se suivent pour l'un dans le sens des aiguilles d'une montre, et pour l'autre dans le sens inverse.

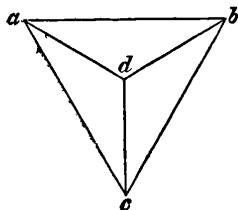


FIG. 9.

Quelle que soit l'idée que l'on ait sur l'hypothèse de la distribution tétraédrique des valences (hypothèse qui dans ces derniers temps a été re-

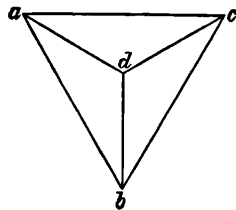


FIG. 10.

connue, d'après des considérations d'un autre ordre, comme très vraisemblable), ce fait est au moins digne d'attention : *Jusqu'ici on n'a trouvé aucun corps possédant le pouvoir rotatoire optique qui ne contienne un atome de carbone asymétrique, dans le sens indiqué plus haut.*

Il est vrai que, par contre, on connaît beaucoup de corps qui contiennent un atome de carbone asymétrique et cependant ne font pas dévier le plan de polarisation. Ce fait s'explique d'une manière très vraisemblable par la théorie précédente.

Dans la formation d'un corps qui contient des atomes de carbone asymétrique, il y aura généralement autant de molécules à groupement direct que de molécules à groupement inverse. On obtient alors un ensemble dans lequel les actions dextrogyres sont exactement neutralisées par les actions lévogyres; le corps paraîtra inactif. Ce n'est qu'en séparant les parties gauches des parties droites qu'on pourra observer leur action optique.

D'après cette théorie chaque combinaison à atome de carbone asymétrique doit exister sous deux formes différentes dont l'une est dextrogyre, et l'autre lévogyre, les actions étant égales et de sens contraire.

Ce fait a été observé dans beaucoup de cas. Tout d'abord, Pasteur (1848) l'a découvert pour les acides tartriques. Plus tard on a pu le vérifier pour l'acide malique, l'acide amygdalique et d'autres corps; il est donc très vraisemblable que cette relation est générale. Il ne faut donc pas regarder comme une propriété particulière du corps le pouvoir dextrogyre ou lévogyre, mais considérer qu'il doit exister pour tout corps actif une modification gauche comme une modification droite: De pareils corps, de propriétés optiques opposées, ne diffèrent que

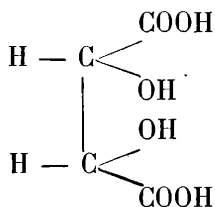
par leurs propriétés optiques et cristallographiques ; leurs propriétés chimiques sont identiques jusque dans les moindres particularités. Ce n'est que lorsqu'ils se combinent avec des corps également doués d'action optique qu'ils peuvent donner des combinaisons de propriétés différentes. Les mélanges de quantités égales des deux modifications opposées se comportent tout autrement ; de pareils mélanges forment souvent de véritables combinaisons qui se comportent autrement que les composants.

Ainsi, par exemple, l'acide tartrique ordinaire droit a exactement les mêmes propriétés que l'acide gauche ; la combinaison des deux acides, que l'on obtient en faisant cristalliser par évaporation le mélange, l'acide racémique, a de tout autres propriétés. Les deux premiers cristallisent anhydres, le dernier avec une certaine quantité d'eau ; les premiers ne précipitent pas les solutions de sulfate de chaux, le dernier les précipite, etc. Mais il faut bien remarquer que ces écarts n'existent que pour les combinaisons solides ; en solution, l'acide racémique se comporte comme un mélange des deux acides tartriques.

Sous ce rapport l'hypothèse de van't Hoff et de Le Bel s'accorde donc avec l'expérience. Il en est aussi de même pour d'autres particularités que présente l'acide tartrique.

Outre les deux acides tartriques actifs et l'acide racémique, il existe un quatrième acide tartrique, également dénué de pouvoir optique, comme l'acide racémique, mais qui ne peut être séparé, comme celui-ci, en acide droit et acide gauche. Il présente aussi d'autres propriétés chimiques que les précédents.

Pour se rendre compte de ce fait en partant de la théorie précédente, il faut se rappeler que l'acide tartrique a pour formule de constitution :



Il possède donc deux atomes de carbone asymétriques semblables. Ces deux atomes de carbone peuvent être de nature à faire tourner tous deux le plan de polarisation dans le même sens à droite ou à gauche ; ce serait la constitution des acides tartriques droit ou gauche. Mais il peut se faire que les deux atomes de carbone asymétriques exercent des actions opposées sur le rayon lumineux. Alors, la consti-

tution des deux groupements dans le cas précédent étant exactement symétrique, la compensation a lieu dans la molécule même : le corps ne doit pas avoir de pouvoir optique et ne doit pas pouvoir être séparé en parties actives.

D'après cela, des modifications inactives et non séparables ne peuvent exister que pour des corps qui contiennent un nombre pair d'atomes de carbone asymétrique présentant deux à deux la même constitution. Jusqu'ici l'expérience n'a pas encore donné de démenti formel à la théorie ; certaines observations semblent cependant indiquer des exceptions, mais elles n'ont pas été vérifiées.

La *rotation magnétique du plan de polarisation*, découverte par Faraday en 1846, constitue un groupe de phénomènes en relation intime avec les précédents. Elle consiste en ce que des corps transparents introduits dans un champ magnétique ou à l'intérieur d'un solénoïde acquièrent temporairement, c'est-à-dire pendant le temps que dure l'excitation électrique ou magnétique, le pouvoir de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. L'angle de rotation est proportionnel à l'intensité du champ magnétique, proportionnel à la longueur de la tranche influencée ; en outre, il dépend de la nature du corps et de la température.

L'étude de ce phénomène a été faite primitivement à un point de vue purement physique. Des considérations chimiques n'ont été introduites que par Perkin (1882), à qui nous devons presque tout ce que l'on sait sur la question.

Perkin appelle rotation spécifique le rapport des rotations produites, d'une part par le corps étudié, d'autre part par l'eau, dans le même champ magnétique, les longueurs des deux colonnes étant inversement proportionnelles à leurs poids spécifiques. Soit ω l'angle de la rotation produite par une colonne de longueur l du liquide, de poids spécifique d , et soient ω_0 , l_0 , d_0 les valeurs correspondantes pour l'eau à même température, la rotation spécifique est $r = \frac{\omega l_0 d_0}{\omega_0 l d}$.

La rotation moléculaire est le rapport des rotations produites par des quantités moléculaires et a pour valeur :

$$\rho = \frac{M \omega l_0 d_0}{18 \omega_0 l d} \quad \text{ou} \quad \frac{M}{18} r,$$

M étant le poids moléculaire du corps, 18 celui de l'eau. La rotation moléculaire de l'eau est, par suite, égale à l'unité.

Lorsque l'on compare les rotations moléculaires de divers corps, on ne constate de caractère additif qu'en s'élevant dans les séries homologues : on trouve pour chaque groupe CH^2 une augmentation de 1,023 unités. Cette valeur est la même pour toutes les séries. La rotation moléculaire peut donc être représentée par $c + n 1,023$, n étant le nombre des groupes CH^2 , et c une constante qui a une valeur déterminée pour chaque série de combinaisons homologues.

Les constantes c sont de caractère complètement constitutif; elles sont, par exemple, différentes pour les paraffines normales et les iso-paraffines, les alcools normaux et les iso-alcools, ainsi que pour les acides de la même catégorie. Ces formules ne sont aussi valables que pour les combinaisons qui contiennent au moins une fois le radical méthylène CH^2 ; ainsi, par exemple, la constante 0,393 des acides gras normaux ne convient pas pour l'acide formique HCOOH et l'acide acétique CH^3COOH , qui ne contiennent pas CH^2 .

Le pouvoir rotatoire magnétique a été utilisé plusieurs fois pour déterminer les groupes de combinaisons auxquels appartenait des corps nouveaux. On n'a pas trouvé jusqu'ici de relation générale entre cette constante et la constitution chimique des composés.

CHAPITRE VII

TENSION SUPERFICIELLE

La surface qui sépare les liquides de l'espace « libre », c'est-à-dire rempli de gaz ou des vapeurs mêmes de ces liquides, est douée d'autres propriétés que la partie interne. Tandis qu'à l'intérieur chaque particule est libre de se mouvoir dans tous les sens, à la surface elle ne peut se mouvoir que dans la direction du liquide; des forces considérables s'opposent à tout mouvement qui tendrait à éloigner la molécule du liquide. On comprend facilement qu'il doit en être ainsi :

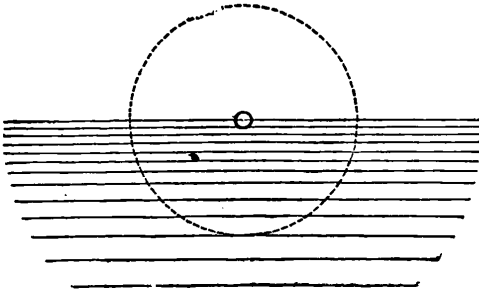


Fig. 11.

à l'intérieur du liquide, chaque particule est également attirée dans tous les sens, et peut par suite se mouvoir dans tous les sens comme si elle n'était soumise à aucune force. Si, au contraire, elle est à la surface, l'action des particules avoisinantes, comprises dans une demi-sphère qui a pour rayon la distance à laquelle les effets

moléculaires sont encore sensibles, a une résultante perpendiculaire à la surface.

La force, ainsi mise en jeu, est très considérable. On peut la calculer par une méthode due à Stéphan (1886). Pour qu'une particule venant de l'intérieur d'un liquide puisse parvenir à sa surface, il faut qu'elle surmonte la moitié de toutes les actions moléculaires, ainsi qu'on le

voit facilement par la figure 11. Si ensuite la particule passe complètement dans l'espace supérieur, elle échappe à l'action du liquide et devient une particule de vapeur. *Pour amener une particule liquide à la surface de séparation il faut, par suite, la moitié du travail nécessaire pour la transformer en vapeur.* Cette dernière quantité de travail est connue ; c'est la *chaleur de vaporisation* du liquide.

Pour nous rendre compte de la grandeur des forces mises en jeu, nous allons faire un calcul approximatif : soient v , le volume occupé par 1 gramme du liquide, A , sa chaleur de vaporisation, p_2 , la pression superficielle (inconnue) p_1 , la tension de vapeur ; le travail nécessaire pour amener les particules à la surface est égal à $(p_2 - p_1) v$, si l'on considère v comme constant dans une première approximation. D'après ce qui précède, on a donc :

$$(p_2 - p_1) v = \frac{1}{2} A.$$

Pour l'éther à son point d'ébullition, $v = 1,37$, $p_1 = 1$ atm, et $A = 86$ cal. Pour passer des unités de chaleur aux unités mécaniques il faut multiplier les 86 calories par l'équivalent mécanique de la chaleur, 42 353 grammes-centimètres ; si nous divisons en même temps par 1033 pour avoir la pression en atmosphères, on a, comme $p_1 = 1$ la pression superficielle $p_2 = 1284$ atm. Comme on le voit, on obtient des valeurs très élevées pour exprimer la compression intérieure du liquide. Evidemment ces pressions n'agissent pas sur les corps plongés dans les liquides, car il se forme contre ceux-ci une surface de séparation, et la pression est dirigée vers l'intérieur du liquide.

Ce n'est qu'une faible partie de cette forte pression qui agit à la surface même du liquide. Car, si, par la pensée, nous dilatois la surface du liquide, nous devons amener sur cette surface un certain nombre de particules et par suite fournir du travail. Inversement, il y aura dans un liquide une tendance à ce que le plus grand nombre possible de molécules soient à l'intérieur, par suite des attractions moléculaires ; la surface tendra donc à devenir minima. Les surfaces des liquides se comportent donc comme si des forces intérieures les contractaient de façon à leur donner une étendue aussi petite que possible.

La conception de ces phénomènes, déduits de l'existence des forces précédemment étudiées comme conséquences d'une *tension superficielle* des liquides, est due à Young (1804) et s'est montrée très fertile.

En partant du principe que les liquides forment la plus petite surface compatible avec les autres circonstances, on peut déduire tous les phénomènes correspondants, ordinairement appelés phénomènes capil-

lares, par voie théorique et sans avoir d'autres difficultés à vaincre que des difficultés mathématiques. Il est vrai que, même pour les cas les plus simples, ces difficultés sont assez grandes.

La tension superficielle γ est égale à la force qui agit à la surface sur une ligne de séparation de 1 centimètre de long. Elle est numériquement égale au travail nécessaire pour former 1 centimètre carré de surface.

Pour mesurer la grandeur de la tension superficielle, on se sert presque toujours de parois rigides, *mouillées* par le liquide, c'est-à-dire sur lesquelles s'étend une couche de ce dernier.

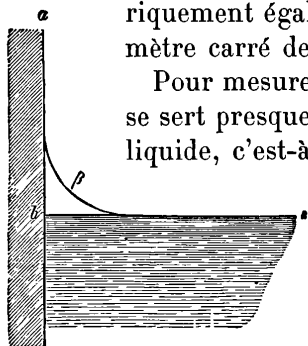


FIG. 12.

Soit (*fig. 12*) une paroi verticale, mouillée, plongée dans un liquide; la surface *abc* tendra à se contracter et prendra la forme *a³c*. Il y aura équilibre lorsque le poids *P* de liquide élevé le long de la paroi sera devenu égal à la tension superficielle

γl , l étant la longueur de la ligne de contact

$$P = \gamma l \quad \text{d'où} \quad \gamma = \frac{P}{l}$$

Si la paroi est cylindrique, c'est-à-dire si on a affaire à un tube, de section circulaire et de rayon r , la ligne de contact $l = 2\pi r$, et la force élévatoire est $2\pi r\gamma$. Le poids élevé est d'autre part $P = \pi r^2 h s$, h étant la hauteur et πr^2 la section de la colonne liquide élevée, $\pi r^2 h$ son volume et s son poids spécifique. Par suite $2\pi r\gamma = \pi r^2 h s$ ou $\gamma = \frac{1}{2} h r s$ et $h = \frac{2\gamma}{r s}$. La hauteur h est par suite inversement proportionnelle au rayon du tube r et la tension superficielle égale à la moitié du produit de la hauteur, du rayon du tube et du poids spécifique.

Une autre méthode pour mesurer la tension superficielle consiste à déterminer le poids de la goutte qui peut être supportée par une circonférence donnée. Soit P le poids de la plus grosse goutte qui peut être supportée par une surface circulaire horizontale de rayon r ; on a $P = 2\pi r\gamma$, d'où $\gamma = \frac{2\pi r}{P}$. La difficulté dans l'application de la méthode réside en ce que la goutte, en tombant, ne se sépare pas complètement de la surface circulaire, mais y laisse une partie plus ou moins considérable. Il faudrait par suite faire la pesée non pas de la goutte *tombée*, mais de la goutte *pendante*.

Une méthode qui repose sur le même principe consiste à mettre en contact avec le liquide une surface plane d'aire connue et à déterminer la force nécessaire pour l'arracher. Ici aussi on a la relation $P = 2\pi r\gamma$, $2\pi r$ étant l'aire (supposée circulaire) de la surface en contact avec le liquide.

Dans tous ces calculs, on a supposé que le corps solide pouvait être considéré comme faisant partie du liquide, en ce sens que ce dernier le recouvre complètement dans le voisinage de la ligne de contact, et qu'il se raccorde avec lui d'une manière continue. Gauss a montré le premier que le liquide pouvait rejoindre le solide sous un certain angle α . La force mise en jeu dans ce cas par la tension superficielle est plus faible; sa valeur est, comme le montre un raisonnement géométrique simple, $\gamma \cos \alpha$, α étant l'angle des normales au corps solide et au dernier élément liquide, à la ligne de séparation.

Pour les liquides qui mouillent bien, cet angle semble être toujours nul; des mesures exactes sont difficiles à exécuter.

La tension superficielle γ dépend de la nature du liquide et de la température; elle est sensiblement proportionnelle à ce dernier facteur. On peut donc en général exprimer la tension superficielle en fonctions de la température t par une expression de la forme $\gamma_t = \gamma_0 (1 - at)$.

Par suite il doit exister une température pour laquelle $\gamma_t = 0$. Déjà Frankenheim (1841) avait indiqué que cette température coïncidait vraisemblablement avec la température critique; en s'appuyant sur les relations exposées plus haut entre la chaleur de vaporisation et la tension superficielle on arrive au même résultat, car, pour la température critique où liquide et vapeur sont identiques, la chaleur de vaporisation est nulle, et par suite la tension superficielle l'est aussi.

Des recherches sur les relations entre la tension superficielle et la constitution chimique entreprises en premier lieu par Mendélejeff (1866) n'ont pas donné de résultat général. Dans ces derniers temps R. Schiff (1884) a repris la question et est arrivé à un résultat d'une généralité suffisante. Il détermina d'abord la tension superficielle à leurs points d'ébullition de soixante combinaisons organiques, espérant, par ce choix de température, arriver à des relations plus générales. Il introduisit ensuite une nouvelle constante qu'il appela *le nombre des molécules soulevées*. Comme, pour l'unité de longueur de la ligne de contact, la tension superficielle γ est égale au poids soulevé p , on voit que, m étant le poids moléculaire, $\frac{p}{m} = \frac{\gamma}{m}$ est proportionnel au nombre des molécules soulevées. La grandeur $\frac{\gamma}{m} = N$ est ce que Schiff appelle le *nombre de molécules soulevées*, après l'avoir multipliée par 1000, pour obtenir des nombres plus maniables.

La valeur de N fut trouvée constante pour les combinaisons organiques isomères.

D'autre part elle restait invariable lorsqu'on remplaçait dans la combinaison deux atomes d'hydrogène par un de carbone, et inversement. De même il y a équivalence entre trois atomes d'hydrogène et un d'oxygène, sept d'hydrogène et un de chlore. On peut donc exprimer la composition de chaque combinaison par des multiples du nombre correspondant à l'hydrogène, et l'on trouve que des combinaisons où les sommes de ces équivalents d'hydrogène sont égales donnent pour N des valeurs qui sont aussi égales. Si l'on désigne ces sommes par n on a entre N et n la relation empirique suivante :

$$\log N = 2,8155 - 0,00728n - \log n.$$

Ainsi, par exemple, pour le chlorure de propyle C^3H^7Cl , le nombre n est égal à $3 \times 2 + 7 \times 1 + 1 \times 7 = 20$; le calcul donne pour le nombre de molécules soulevées $N = 23,4$ et l'expérience 23,8. La concordance entre l'expérience et le calcul se maintient dans des limites analogues pour les autres cas.

En ce qui concerne la tension superficielle des dissolutions, nous ferons seulement remarquer que pour les dissolutions salines la tension est très sensiblement proportionnelle à la quantité de sel dissous. Les dissolutions de corps organiques ont une tension superficielle *plus petite* que celle du dissolvant (eau). La différence est, en général, assez considérable; elle croît rapidement avec la teneur en carbone du composé dissous.

Voici maintenant quelques valeurs numériques : la tension superficielle de l'eau vers 0° est $\gamma = 0,088$ (centimètre-gramme) en unités de poids, c'est-à-dire que sur une ligne de contact de 1 centimètre de long le poids d'eau soulevée est de $0^{gr},088$. Pour le mercure $\gamma = 0,585$.

La hauteur à laquelle le liquide s'élève étant $h = \frac{2\gamma}{rs}$, l'eau s'élève dans un tube de 1 millimètre de rayon à la hauteur de $1^{cm},76$; r étant égal à 0,1 et s égal à 1; dans un pareil tube le mercure ($s = 13,59$) sera à $0^{cm},861$ plus bas que dans un vase communiquant à large surface.

On peut se servir de ces données pour calculer approximativement la grandeur des molécules. Le nombre $\gamma = 0,088$ mesure aussi, comme on l'a vu plus haut, le travail nécessaire pour former 1 centimètre carré de surface d'eau. D'autre part, le travail nécessaire pour amener les molécules de 1 gramme

d'eau à la surface libre est égal à la moitié de la chaleur de vaporisation de l'eau qui est à 0 degré d'environ 600 calories. La moitié de ce nombre, multipliée par l'équivalent mécanique de la chaleur, 42353, donne 127×10^5 grammes-centimètres, pour le travail nécessaire pour amener toutes les molécules d'un gramme d'eau à la surface. Comme d'autre part la formation de 1 centimètre carré de surface libre n'exige que 0,088 gramme-centimètre de travail, un gramme d'eau peut fournir une surface libre de $1,44 \times 10^8$; l'épaisseur de cette couche que l'on peut supposer égale au diamètre d'une molécule d'eau est par suite $0,7 \times 10^{-8}$ centimètres. Les dimensions que l'on obtient ainsi pour les molécules sont du même ordre de grandeur que celles qui ont été calculées plus haut.

CHAPITRE VIII

FROTTEMENT INTERNE

Nous avons considéré jusqu'ici les liquides comme des corps pouvant prendre une forme quelconque ; ceci a bien lieu, en effet, mais les variations de forme des liquides nécessitent un travail qui est mesuré par le frottement interne. Ce dernier est généralement très faible ; il existe cependant des liquides pour lesquels le frottement interne atteint une valeur assez considérable. Plus ces valeurs deviennent grandes, plus les liquides se rapprochent des corps solides ; il y a une transition continue entre les corps du genre de l'éther chaud, qui est très fluide, et les corps du genre de la poix, qui se comporte à beaucoup d'égards comme un corps solide.

Le frottement interne entre en jeu dans tous les mouvements des liquides, même lorsqu'ils ont lieu sans variation de forme, pourvu que les molécules du liquide se déplacent les unes par rapport aux autres. Le coefficient de frottement interne η est égal au travail nécessaire pour déplacer en une seconde deux surfaces planes de 1 centimètre carré parallèlement à elles-mêmes d'une quantité égale à leur distance. Dans les liquides ordinaires ce coefficient a des valeurs très faibles ; pour l'eau à température moyenne, par exemple, il ne dépasse pas 0,11 (c.g.s.) en unités absolues, c'est-à-dire environ 0,000013 en unités de poids.

La meilleure méthode pour le déterminer consiste à étudier l'écoulement des liquides à travers des tubes cylindriques.

Dans ce cas on se sert de la formule $\eta = \frac{D\pi r^4}{8lv}$, D étant la pression exprimée en hauteur du liquide, r le rayon du tube, l sa longueur et

v le volume du liquide qui s'écoule pendant l'unité de temps; π est le nombre bien connu 3,1415. L'établissement de cette formule exige l'emploi des mathématiques supérieures; nous ne le donnerons donc pas ici.

Les relations contenues dans la formule $\eta = \frac{D\pi r^4}{8lv}$, savoir, que le volume de liquide écoulé est proportionnel à la pression et à la quatrième puissance du rayon, et inversement proportionnel à la longueur du tube, ont été établies empiriquement par Hagen (1839) et par Poiseuille (1843). Cette concordance entre la théorie et l'expérience justifie l'hypothèse que le frottement intérieur est proportionnel à la grandeur des surfaces frottantes, ainsi qu'à la vitesse relative de leur mouvement.

La formule donnée plus haut n'est valable d'une manière exacte que pour le cas où tout le travail fourni par la pression sert à vaincre le frottement. En réalité cette condition n'est jamais remplie, car le liquide quitte toujours le tube avec une certaine vitesse finale, c'est-à-dire avec une certaine quantité d'énergie cinétique. Si l'on désigne par R la partie du travail total annulée par le frottement, cette quantité R , augmentée de la force vive du liquide à la sortie du tube, doit être égale au travail total. Pour un volume V de liquide qui pénètre dans le tube sous une pression P , le travail a pour valeur PV et par suite $PV = R + L$, L représentant la force vive. Cette dernière est égale à la moitié de la masse Vs ($s =$ poids spécifique) multipliée par le carré de la vitesse. Or la vitesse a pour expression $\frac{V}{tq}$, t étant le temps, et q la section. Nous avons donc

$$PV = R + \frac{Vs^3}{2t^2q^2}$$

et

$$R = PV \left(1 - \frac{Vs^3}{2Pt^2q^2} \right).$$

Il faut cependant faire encore une correction au facteur numérique de cette formule. En effet, on l'a calculé en supposant que toutes les parties du liquide qui s'écoule ont la même vitesse. Cela n'est pas exact; les parties intérieures ont une vitesse plus grande que les parties extérieures. Ces considérations, qui ne peuvent être traitées que par les mathématiques supérieures conduisent à remplacer le facteur 2 du dénominateur par $\sqrt[3]{2} = 1,260$; pour le reste la formule n'est pas changée, et, comme R est proportionnel à N , on a

$$\eta = \eta \text{ (observé)} \left(1 - \frac{Vs^3}{1,26 \times Pt^2q^2} \right).$$

La valeur observée du coefficient de frottement doit donc être diminuée dans le rapport indiqué par le facteur numérique du second membre. P doit être exprimé en unités absolues, et non en unités de poids.

Comme ce terme est proportionnel au carré de la vitesse, on fera bien de diminuer autant que possible la vitesse de l'écoulement en se servant de tubes de grande longueur et de faibles pressions.

La détermination des valeurs absolues du frottement interne est assez délicate, surtout à cause des difficultés que l'on rencontre dans la construction et le calibrage de tubes capillaires rigoureusement cylindriques; aussi se contente-t-on généralement de valeurs relatives, en prenant pour unité de comparaison le frottement interne de l'eau à 0 degré (ou à la température de l'expérience), que l'on représente par 1 ou par 100. Cette méthode a l'avantage de permettre de déterminer la constante de l'appareil avec une précision comparable à celle des mesures elles-mêmes, tandis que les erreurs sur les mesures absolues sont beaucoup plus considérables. Il faut laisser aux progrès ultérieurs de la science le soin d'exprimer l'unité choisie en mesures absolues avec une exactitude suffisante.

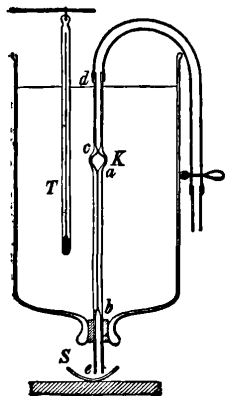


FIG. 13.

L'appareil représenté figure 13, construit par l'auteur, est un de ceux qui conviennent le mieux pour ces déterminations. Il consiste essentiellement en un tube, de , dont la partie supérieure est large de quelques millimètres, et qui s'élargit en c pour former une boule k ; au-dessous de cette boule se trouve la partie capillaire ab qui s'élargit de nouveau de d en e .

On remplit l'appareil par aspiration jusqu'au-dessus d'un repère marqué sur la partie supérieure, et l'on détermine le temps que met la surface supérieure du liquide à passer d'un repère supérieur à un repère inférieur. Soient t ce temps pour un liquide de poids spécifique s , et τ le temps correspondant pour l'eau; le frottement interne relatif sera

$$\rho = \frac{st}{\tau}, \text{ les pressions dans les deux cas étant dans le rapport } \frac{s}{1}.$$

Une méthode fréquemment employée autrefois consiste à introduire dans le liquide qu'on étudie un disque circulaire suspendu par son centre à un fil d'acier, et à le faire osciller autour de son axe; de l'amplitude des oscillations et du moment de torsion du fil d'acier on déduit la valeur du frottement interne; cette méthode est peu pratique.

Elle nécessite, tout d'abord, l'emploi de grandes quantités de liquide; de plus, la théorie des oscillations dans ces conditions n'a pas été établie d'une façon suffisamment complète; les calculs approchés dont on s'est contenté autrefois sont affectés d'erreurs qui, pour les dissolutions salines, atteignent jusqu'à 40 pour cent. Pour certains liquides visqueux, tels que l'huile de colza, elles dépassent 300 et 400 pour cent. Quoique de nouvelles méthodes de calcul donnent des valeurs plus exactes, celles-ci sont encore affectées d'erreurs qui dépassent de beaucoup les erreurs d'expériences.

Malgré les efforts des savants qui se sont occupés de cette question, les valeurs des coefficients de frottement des liquides n'ont pas encore pu être reliées d'une manière générale à la composition et à la constitution chimique des corps. Des recherches à ce sujet furent faites en premier lieu par Graham (1861), ensuite par Rellstab (1868) et surtout Pribram et Handl (1878). Les relations générales obtenues se restreignent à quelques règles, valables dans des cas très limités et que nous passerons ici sous silence.

En particulier, on n'a trouvé aucune solution à la question de savoir à quelle température les coefficients de frottement étaient comparables. Ces coefficients diminuent en effet très rapidement lorsque la température croît; Graetz a donné récemment une loi qui représente ces variations; son application n'a conduit à aucun résultat général.

Les dissolutions ont donné un plus grand nombre de résultats, mais nous ne pouvons les discuter ici.

CHAPITRE IX

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES LIQUIDES

On a déjà défini plus haut la chaleur spécifique comme rapport de la chaleur fournie à l'unité de masse du corps à l'élévation de température obtenue. Comme on prend pour unité de chaleur, la quantité qui élève de 1 degré la température de 1 gramme d'eau, il s'ensuit évidemment que la chaleur spécifique de l'eau est égale à l'unité ; celle des autres corps peut donc être définie comme étant le rapport des quantités de chaleur qu'il faut fournir à des masses égales du corps et d'eau pour provoquer des variations de température égales.

La quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme d'eau n'est pas tout à fait constante ; elle croît un peu avec la température. La loi exacte de cette variation n'est pas connue, car les résultats des diverses recherches diffèrent sensiblement les uns des autres. Le mieux est donc de prendre comme unité de quantité de chaleur la centième partie de la chaleur nécessaire à 1 gramme d'eau pour passer de 0 degré à 100 degrés ; cette quantité est très sensiblement la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme d'eau à la température ambiante (18°).

C'est à cette dernière unité que presque toutes les mesures sont rapportées.

On détermine la chaleur spécifique en mélangeant une masse m_1 du corps étudié, à une température t_1 , avec un liquide, généralement de l'eau, de masse m_0 et de température t_0 . D'après le principe de la conservation de l'énergie, la chaleur totale ne varie pas (s'il n'y a aucun travail extérieur, ce qui est le cas général), et nous avons par suite,

en désignant par c_1 et c_0 les chaleurs spécifiques

$$c_1 m_1 (t_1 - t) + c_0 m_0 (t_0 - t) = 0$$

d'où

$$c_1 = \frac{c_0 m_0 (t - t_0)}{m_1 (t_1 - t)}.$$

Si l'on se sert d'eau comme liquide calorimétrique, $c_0 = 1$.

Cette égalité très simple doit cependant recevoir quelques corrections. D'une part les liquides doivent forcément être contenus dans des vases qui prennent part aux échauffements et aux refroidissements ; pour chacun d'eux, il faut introduire dans l'égalité un terme de la forme $c_n m_n (t_n - t)$, c_n et m_n étant connus ; t_n est ou bien t_1 ou bien t_0 .

D'autre part une quantité plus ou moins grande de chaleur est perdue par rayonnement : le premier membre, au lieu d'être égal à 0 acquiert une certaine valeur. Nous ne pouvons expliquer ici comment on opère pour éliminer l'influence de ce rayonnement.

La signification théorique de la chaleur spécifique des liquides est assez complexe. D'une part la chaleur fournie sert à augmenter l'énergie cinétique des molécules, d'autre part elle sert à produire un travail intra-moléculaire, les molécules s'éloignant les unes des autres lorsque la température croît ; enfin elle produit des travaux à l'intérieur même des molécules, en changeant les positions réciproques des atomes constituants.

Nous ne possédons pas encore de moyen pour déterminer séparément les valeurs de ces divers travaux d'une manière exacte et ne pouvons par suite déduire des observations que des conséquences absolument empiriques.

La comparabilité des observations est ici, comme dans beaucoup d'autres cas, très notablement influencée par la température dont l'action est d'ailleurs très variable ; les chaleurs spécifiques varient souvent beaucoup entre des températures peu éloignées. Aussi les recherches de Reis (1881) et de Heen (1883) n'ont-elles pas donné de résultats généraux.

Les mesures de R. Schiff (1886) le conduisirent au résultat fort singulier que les variations régulières dans les chaleurs spécifiques des combinaisons organiques se présentent mieux lorsque l'on considère non pas les *chaleurs moléculaires*, comme cela semblerait naturel, mais bien les chaleurs spécifiques pour des poids égaux. Alors, pour les termes

des séries homologues, les chaleurs spécifiques sont égales, ou bien elles varient par sauts brusques et la variation due à la température (que l'on peut représenter par une expression de la forme $K = a + bt$) a la même valeur. L'isomérisie et le poids moléculaire semblent donc n'avoir aucune influence déterminée sur les chaleurs spécifiques.

Ainsi, par exemple, tous les éthers d'acides gras $C^nH^{2n}O^2$ ont la chaleur spécifique $K = 0,4416 + 0,00088t$; pour les carbures aromatiques, de la benzine au xylène, $K = 0,3834 + 0,001043t$; pour l'éthylbenzine, le pseudocumène et le mésitylène, $K = 0,3929 + 0,001043t$; pour la propylbenzine et le cymène, $K = 0,4000 + 0,001043t$, etc.

Comme le nombre total des combinaisons étudiées est de 91 et que les erreurs d'expérience sont inférieures à 0,5 pour cent, l'exactitude des résultats de Schiff peut difficilement être mise en doute. On ne peut cependant pas déduire de ces riches matériaux des règles qui indiquent pour quelles combinaisons la constante de la formule des chaleurs spécifiques doit avoir une même valeur et pour quelles combinaisons elle doit avoir des valeurs différentes.

LIVRE IV

DISSOLUTIONS

CHAPITRE I

DISSOLUTIONS DES GAZ DANS LES GAZ

Les dissolutions sont des mélanges homogènes, dans lesquels il est impossible de séparer les composants par des moyens mécaniques. La faculté de produire ces mélanges est illimitée pour les gaz, mais limitée pour les liquides. Les matières solides peuvent aussi former des mélanges qui répondent à la définition énoncée ci-dessus, mais en général ils ne se forment pas dans les mêmes conditions ; car les dissolutions de matières solides les unes dans les autres ne peuvent s'effectuer que si les composants, se trouvant à l'état liquide, se sont réunis auparavant en un mélange homogène, ou bien encore si ces composants ont pu être amenés, sous l'action d'une très forte pression, à un état voisin de l'état liquide.

Les gaz peuvent se mélanger en toute proportion, comme il a été dit. Les propriétés particulières aux composants de tels mélanges se retrouvent dans les mélanges, sans autres transformations que celles auxquelles ils sont assujettis par leur expansion dans le volume total du mélange. Il n'y a d'exception à cette règle que dans le cas où les gaz se trouvent, par suite d'une très forte compression, voisins de leur point de liquéfaction.

Les lois des mélanges gazeux s'énoncent généralement de la manière suivante :

La pression exercée par un mélange de gaz est égale à la somme

des pressions partielles exercées par les gaz composants. Pour obtenir la pression totale, ainsi que les pressions partielles, on calculera la pression exercée par chaque gaz, en supposant qu'il occupe seul le volume total.

On peut dire aussi que le volume d'un mélange de gaz est égal à la somme des volumes occupés par les gaz composants, si l'on suppose chaque gaz réduit au volume qu'il occuperait, si on le soumettait à la pression totale exercée par le mélange.

La première de ces expressions s'applique aux gaz mélangés d'une façon homogène, la seconde se rapporte aux gaz qui se trouvent en couches superposées.

On s'en tient en général au premier cas qui est de beaucoup le plus fréquent.

Si nous désignons donc par P et V la pression et le volume d'un mélange, par p_1, p_2, p_3 et $v_1, v_2, v_3 \dots$ les valeurs correspondantes pour les composants, nous aurons l'équation

$$PV = p_1v_1 + p_2v_2 + p_3v_3 + \dots$$

qui se transforme de la manière suivante :

1° Pour les mélanges homogènes :

$$PV = V (p_1 + p_2 + p_3 + \dots)$$

2° Pour le cas de couches superposées :

$$PV = P (v_1 + v_2 + v_3 + \dots)$$

Si l'on dispose deux gaz en couches superposées, ils se mélangent peu à peu. Berthollet fit l'expérience suivante : il prit un ballon contenant de l'acide carbonique, gaz lourd, auquel il adapta un autre ballon retourné qui contenait de l'hydrogène, gaz bien plus léger, de façon à faire coïncider les ouvertures. Après plusieurs jours il trouva de l'acide carbonique dans le ballon supérieur, et de l'hydrogène dans le ballon inférieur ; ces gaz avaient donc pénétré l'un dans l'autre ou s'étaient diffusés malgré la pesanteur. Cette propriété est commune à tous les gaz ; si plusieurs masses gazeuses de compositions différentes se trouvent en contact, elles se meuvent les unes dans les autres, pour former un mélange homogène.

Si l'on se place au point de vue de l'hypothèse moléculaire cinétique qui a été exposée précédemment, il est facile de comprendre une semblable action. Les molécules de l'un des gaz pénètrent par leur mouvement rapide et progressif dans celles de l'autre gaz, et réciproquement,

et par cela même une action de mélange commence, qui continue constamment, jusqu'à ce qu'elle prenne une fin apparente après que les molécules de deux gaz en présence se sont dispersées d'une façon homogène dans tout l'espace. Cette action de mélange ne s'arrête que d'une manière apparente, comme je l'ai déjà dit, car en réalité elle continue constamment, mais ne peut plus changer l'état du mélange après qu'il a atteint son homogénéité.

Ces phénomènes sont d'une très grande importance en ce qui concerne la constitution de l'atmosphère ; ils contribuent en même temps que les mouvements continuels des masses d'air à maintenir l'uniformité de la composition de l'air atmosphérique. Ils ont joué aussi un rôle important dans le développement de la théorie cinétique des gaz, car ils permettent, il est vrai, à l'aide de théories mathématiques assez difficiles et peut-être bien insuffisamment développées, de calculer le parcours moyen des molécules gazeuses, et, par suite aussi, leurs dimensions.

On peut se rendre compte très facilement de la différence des vitesses de diffusion, si l'on verse sur le fond de deux vases, contenant l'un de l'hydrogène, l'autre de l'air, quelques gouttes de brome. Ces gouttes se vaporisent, et, tandis que dans le flacon d'air les vapeurs de brome restent longtemps au fond, dans le flacon à hydrogène elles s'élèvent avec grande rapidité, bien que la différence des densités soit plus considérable.

CHAPITRE II

DISSOLUTIONS DES GAZ DANS LES LIQUIDES

La dissolution des gaz dans les liquides, ou la faculté des deux corps de pouvoir former des mélanges homogènes à l'état liquide, est à peu près générale.

Pour certains liquides, comme le mercure, la dissolution des gaz est certainement très minime, de telle sorte que, dans la plupart des cas, on peut pratiquement la considérer comme nulle ; néanmoins quelques expériences particulières nous indiquent que, même dans ces cas, le gaz se dissout, bien qu'en très faible proportion.

Le volume d'un gaz, qui est absorbé par une quantité donnée de liquide, dépend de la nature des deux corps, ainsi que de la température. Du reste, ce volume de gaz absorbé est *proportionnel à la pression exercée par le gaz*, comme l'a montré Henry, en 1803.

Si l'on appelle *concentration d'un gaz* la masse d'un gaz qui est contenue dans l'unité de volume (aussi bien de l'espace occupé par le gaz que de celui occupé par le liquide), on peut exprimer cette loi en disant que la concentration du gaz dans l'espace occupé par le gaz est dans un rapport constant avec la concentration dans l'espace occupé par le liquide, lorsque la pression du gaz varie. Nous appellerons ce rapport le *coefficient de solubilité* ou simplement la *solubilité* du gaz.

Le coefficient de solubilité est étroitement lié au *coefficient d'absorption* défini par Bunsen, en 1885. Celui-ci représente le volume du gaz, réduit à 0 degré et sous la pression de 76 centimètres, qui a été absorbé par 1 centimètre cube de liquide sous la même pression, et ne diffère de la solubilité définie ci-dessus qu'en ce que le volume du gaz a été réduit à 0 degré, c'est-à-dire divisé par $1 + 0,00367 t$. Il semble plus

rationnel de déterminer le volume occupé par le gaz à la température à laquelle la solubilité elle-même a été déterminée; néanmoins la définition donnée par Bunsen est encore très répandue et mérite d'être citée.

Le calcul d'un essai d'absorption, pour lequel un volume V de liquide a dissous un volume v de gaz à 1 degré et sous la pression p , s'effectue, d'après Bunsen, en réduisant d'abord le volume du gaz aux conditions normales; pour cela, on multiplie ce volume par $\frac{p}{76(1 + \alpha t)}$; puis, en multipliant par $\frac{76}{p}$ on calcule la masse du gaz qui a été absorbé sous la pression normale, d'après la loi de Henry, et finalement, en divisant par le volume v du liquide, on calcule la masse du gaz qui correspond à l'unité de volume du dissolvant.

Il en résulte que le coefficient d'absorption est

$$\beta = \frac{V}{v} \frac{p}{76(1 + \alpha t)} \times \frac{76}{p} = \frac{V}{v(1 + \alpha t)}$$

La solubilité, comme elle a été définie ci-dessus, est simplement $\lambda = \frac{V}{v}$.

Bunsen et ses élèves ont déterminé les valeurs des coefficients d'absorption pour un assez grand nombre de gaz, par rapport à l'eau ainsi qu'à l'alcool, et à des températures comprises entre 0 et 20 degrés. Les nombres ne sont pas très grands en général et varient entre 0,02 et 0,05 pour les gaz permanents: azote, hydrogène, oxygène, oxyde de carbone, méthane.

Les gaz plus compressibles, comme l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, ont des coefficients qui varient entre 1 et 4.

Ces nombres se rapportent à l'eau; pour l'alcool ils deviennent deux à huit fois plus grands; les deux suites de nombres ne sont pas proportionnelles.

Si la température s'élève, la solubilité diminue dans la plupart des cas; néanmoins Bunsen indique que, pour l'hydrogène dans l'eau, l'oxygène et l'oxyde de carbone dans l'alcool, le coefficient d'absorption est indépendant de la température entre 0 degré et 25 degrés.

Dalton a montré en 1808 que les différents composants d'un mélange gazeux se dissolvent indépendamment l'un de l'autre, proportionnellement à leurs pressions propres.

La solubilité de chaque composant n'est pas altérée par la présence des autres gaz. La proportion des gaz se trouve donc en général changée par la dissolution. Il faut bien remarquer que, pour l'équilibre final,

ce ne sont pas les pressions partielles primitives qui indiquent les proportions, mais bien celles qui subsistent quand la dissolution est terminée.

L'exactitude des lois que l'on vient d'étudier est du même ordre que celle des lois fondamentales des gaz ; ce sont des lois limites, qui se rapprochent plus ou moins de la réalité, et sont, en général, d'autant plus approchées que la solubilité est plus faible, et la pression moins élevée. Néanmoins, la loi de Henry est vraie même pour des gaz très facilement absorbables, comme l'acide carbonique, jusqu'à des pressions de quatre atmosphères, avec une approximation de $\frac{1}{100}$.

Pour les gaz dont les volumes dissous sont plusieurs centaines de fois plus grands que le volume du dissolvant, la loi de Henry cesse d'être exacte. Cependant, dans ces cas-là, nous pouvons en général admettre l'existence de réactions chimiques entre le gaz dissous et le dissolvant, de telle sorte que la partie dissoute est transformée chimiquement et n'intervient en rien pour l'équilibre final. La quantité de corps dissous augmente alors beaucoup plus lentement avec la pression, et la détermination d'un coefficient d'absorption devient impossible. Quelquefois on constate aux températures basses certains écarts qui disparaissent aux températures élevées où la solubilité est moindre.

Ainsi l'acide sulfureux suit la loi de Henry au-dessus de 40 degrés, et s'en écarte au dessous ; l'ammoniac ne se dissout dans l'eau, conformément à la loi, qu'à partir de 100 degrés.

Si l'on sature une dissolution de gaz sous une certaine pression, et si l'on diminue cette pression, dans aucun cas la masse gazeuse correspondante ne s'échappera immédiatement. Au contraire, les dissolutions gazeuses restent très facilement à l'état de sursaturation, et ce n'est que lorsque l'on amène le liquide en contact tout à fait intime avec le gaz qui se trouve sous la pression moindre, ou mieux encore avec un gaz étranger, dans lequel la pression du gaz dissous est nulle, que l'excès peut s'échapper.

Ainsi l'on obtient dans ce sens des effets énergiques, en introduisant dans le liquide des poudres poreuses, qui entraînent beaucoup d'air, ou en agitant violemment, de façon à disperser de nombreuses bulles gazeuses dans l'intérieur du liquide. Au contraire, les dissolutions gazeuses sursaturées peuvent se conserver très longtemps dans des vases lavés avec soin (avec l'acide sulfurique et la potasse).

La théorie moléculaire de la dissolution d'un gaz dans l'eau peut être exposée d'une façon très claire. Lorsque les molécules du gaz

touchent la surface de l'eau, elles sont retenues, par le fait qu'il se produit un échange entre elles et les molécules de l'eau. Lorsqu'un certain nombre de molécules gazeuses aura été absorbé, il se passera le phénomène suivant : une molécule gazeuse qui se trouvera dans le liquide sera attirée par les autres, mise en liberté et retournera dans l'espace gazeux. Ce phénomène se produira d'autant plus souvent qu'il y aura plus de molécules gazeuses dans le liquide, et finalement il se formera un état d'équilibre dans lequel il y aura autant de molécules qui pénétreront dans le liquide que de molécules qui en sortiront.

Si la pression change, le nombre des molécules dissoutes augmentera ou diminuera dans ce même rapport; l'équilibre n'aura donc lieu que lorsque le nombre des molécules sorties du liquide, ou le nombre des molécules dissoutes, aura changé dans le même rapport. La masse de gaz dissous doit donc être proportionnelle à la pression.

Pour les mélanges de gaz l'équilibre s'établira pour chaque composant proportionnellement au nombre de ses molécules, c'est-à-dire de sa pression, indépendamment des autres composants, par ce fait que les nombres des molécules pénétrant et sortant du liquide deviennent égaux pour chacun des gaz. C'est la loi de Dalton.

L'influence de la température fait varier le nombre des molécules qui se dissolvent, mais modifie aussi, dans le même rapport, le nombre des molécules qui sortent, de sorte que tout d'abord la température semble n'exercer aucune influence.

Mais en même temps la constitution du liquide est changée, ainsi que l'action qui se produit par l'échange des molécules du liquide avec celles du gaz; cette action diminue lorsque la température augmente. Cette dernière circonstance est la raison essentielle de ce fait généralement observé, que la solubilité diminue quand la température s'élève.

Si l'on emploie comme dissolvants des dissolutions de différentes matières, la solubilité des gaz est généralement amoindrie.

C'est pourquoi certains gaz dissous se dégagent lorsqu'on dissout des matières solides dans le liquide. Dans certains cas, comme dans ceux que Raoult a étudiés en 1874, où l'on saturait d'ammoniac des solutions de potasse ou de soude, on trouvait que la diminution de solubilité du gaz était proportionnelle à la quantité de matière solide dissoute.

Setschenoff trouva, en 1875, des résultats analogues dans l'action de l'acide carbonique sur différentes dissolutions salines; cependant on constatait quelquefois, outre l'action de dissolution, une réaction chimique de l'acide carbonique sur la base du sel dissous, ce qui compliquait beaucoup les phénomènes. Dans les cas les plus simples, la masse dissoute se composait d'une partie (chimiquement combinée) proportionnelle à la masse du sel, et indépendante de la pression, et d'une autre partie simplement dissoute, mais proportionnelle à la

pression. Dans d'autres cas, la première partie dépendait ainsi de la pression, bien que d'une façon moindre que ne l'indiquait la proportion ; il se produisait alors ainsi une réaction chimique, mais elle n'était pas complète et changeait suivant la pression.

Dans la dissolution des gaz dans l'eau il se produit, presque sans exception, de la chaleur en quantité variable.

CHAPITRE III

DISSOLUTIONS DES LIQUIDES DANS LES LIQUIDES

Ces dissolutions présentent des propriétés beaucoup moins simples que celles que l'on a indiquées pour les dissolutions des gaz dans les liquides.

En premier lieu, tous les liquides ne sont pas solubles les uns dans les autres ; il existe certains liquides qui sont presque sans action les uns sur les autres. Néanmoins, on peut douter que l'action soit rigoureusement nulle. De tels liquides ne se dissolvent, en général, que partiellement, par ce fait que le liquide A s'empare d'une petite quantité de B pour former un mélange homogène possédant les propriétés principales de A. En même temps, ce liquide B s'empare d'une petite quantité de A, et forme un mélange dans lequel dominant les propriétés du liquide B. Ces deux phénomènes se produisent toujours en même temps ; on ne connaît aucun liquide qui, se dissolvant partiellement dans un autre, ne s'empare aussi, de son côté, d'un peu de ce liquide.

A côté de ces liquides on trouve un autre groupe de couples de liquides qui forment des mélanges homogènes en toutes proportions, comme l'eau et l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Les deux groupes ne se distinguent pas très nettement, car il existe des matières qui, entre certaines limites de température, ne se mélangent que partiellement, et qui se mélangent en toute proportion à d'autres températures.

Les propriétés des dissolutions des liquides dans les liquides ne sont pas en général celles que l'on déduit des composants, d'après la loi des mélanges. Ainsi on sait, par exemple, que le volume d'un mélange d'alcool et d'eau n'est pas égal à la somme des volumes des compo-

sants, mais qu'il est plus petit. Si dans un tube d'un mètre de long, fermé à une de ses extrémités, on verse de l'eau jusqu'à la moitié, et ensuite de l'alcool, les liquides diminuent de volume lorsqu'on les mélange en retournant plusieurs fois le tube, de telle sorte qu'on aperçoit un espace vide de quelques centimètres de longueur.

Bien d'autres propriétés sont modifiées de la même manière. La compressibilité, la dilatation, la capillarité, la chaleur spécifique, etc., présentent des différences plus ou moins importantes avec les valeurs calculées. Ces différences sont, en général, très grandes, lorsque l'eau est un des composants, et deviennent, presque toujours, beaucoup plus petites avec d'autres matières, en particulier celles qui possèdent des propriétés chimiques indifférentes. On n'a pu trouver jusqu'à présent une loi plus générale relative à ces écarts.

L'évaporation des mélanges de liquides présente des variations qui conduisent à les grouper comme on l'a fait à propos des solubilités. Le phénomène le plus simple s'observe pour les liquides qui ne se dissolvent réciproquement que d'une façon insensible. Pour ceux-là, la pression totale des vapeurs est simplement égale à la somme des tensions partielles des deux liquides à la même température. C'est ici qu'il faut rappeler aussi le fait, que la tension d'une vapeur dans un gaz est la même que celle qu'elle exercerait dans le vide, à la même température. Ces relations ne sont, ni l'une ni l'autre, rigoureusement exactes; la somme des pressions, ainsi que la pression dans l'espace rempli de gaz sont toujours un peu plus petites, en réalité, que les valeurs calculées.

Ce sont là des conséquences de la loi générale suivante : La pression exercée par une vapeur est déterminée par l'état du liquide, avec lequel la vapeur se trouve en contact. Comme en général deux liquides qui ne peuvent se mélanger se dissolvent néanmoins d'une façon insensible, il faudra tenir compte non seulement de la pression de la vapeur des liquides purs, mais aussi de celle des liquides qui ont dissous quelque peu d'un autre liquide, ou qui contiennent en dissolution une partie du gaz qui se trouve en contact.

Mais, comme dans tous les cas la pression exercée par la vapeur d'un liquide est toujours plus petite lorsqu'elle contient une matière solide ou liquide en dissolution, nous voyons que les lois énoncées ci-dessus ne sont applicables que pour le cas limite, où il n'y a pas la moindre dissolution, et que les pressions exercées par les vapeurs en réalité sont toujours moindres que celles que l'on calcule.

- Si l'on distille deux liquides qui ne se mélangent pas, comme la

vapeur est formée par les vapeurs des composants dans le rapport de leurs pressions partielles, ils passeront à la distillation dans ce même rapport invariable, indépendamment des quantités des liquides qui se trouvent dans la cornue. Les quantités des liquides qui se condensent sont entre elles comme les produits de leur tension et de leur densité de vapeur, ou comme les produits de leur tension de vapeur par leur poids moléculaire; nous pouvons donc déterminer ce poids moléculaire, si nous connaissons la tension de vapeur.

Néanmoins on ne connaît pas, en général, la pression de la vapeur; mais on peut la calculer si l'on connaît, pour l'autre liquide, la relation qui existe entre la température et la tension de vapeur, et que l'on détermine la température d'ébullition du mélange. Cette température est naturellement inférieure à la température d'ébullition du liquide bouillant à la plus basse température; c'est la température pour laquelle la somme des pressions partielles des deux vapeurs est égale à la pression atmosphérique. Il suffira donc de retrancher de la pression atmosphérique la pression partielle du second liquide à la température d'ébullition du mélange, pour avoir comme reste la pression partielle de l'autre liquide à la même température. Cette méthode n'est pas très exacte, il est vrai. Ainsi un mélange d'eau et de nitrobenzine bout à 99 degrés d'après Naumann (1877); comme à cette température la pression de la vapeur d'eau est de $73^{\text{cm}},3$, celle de la nitrobenzine sera $76,0 - 73,3 = 2,7$ centimètres.

Pour les liquides qui se mélangent en proportion appréciable, on peut formuler des lois analogues, mais plus compliquées.

En agitant de pareils liquides, par exemple de l'eau et de l'éther, on obtient deux couches: dans la première, c'est l'un des liquides qui prédomine; dans la seconde, c'est l'autre.

Les deux couches se trouvent dans un état d'équilibre qui ne dépend pas de leurs quantités relatives.

En employant la notion de la *concentration* (p. 138), on peut définir cet état comme la dissolution d'un gaz.

L'équilibre est atteint, lorsqu'il se sera établi un certain rapport entre les concentrations des deux liquides; les quantités absolues et relatives des deux dissolutions n'interviennent pas.

Ainsi deux dissolutions qui, se trouvant en contact, sont en équilibre et ne peuvent plus se mélanger resteront toujours en équilibre de quelque manière que l'on change la concentration, et en particulier si l'on évapore. Les pressions et les compositions des vapeurs émises par les deux dissolutions sont absolument identiques. La démonstration de cette loi a été faite par Konowalow en 1881, tant par des expériences très exactes que par la théorie. Supposons les deux liquides versés dans

un récipient en forme d'anneau : si la dissolution *a* possédait une tension de vapeur supérieure à celle de *b*, il faudrait que le liquide *a* distillât de *a* vers *b* en passant par *c* (fig. 14). La matière qui se trouverait alors en excès dans *b* passerait dans *a*, et serait réduite de nouveau en vapeur.

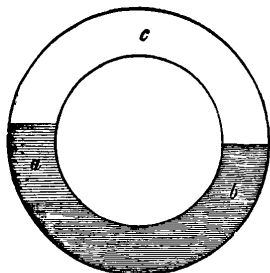


Fig. 14.

On obtiendrait ainsi un mouvement perpétuel, ce qui est impossible.

Comme d'après cela les deux dissolutions, qui ne peuvent se mélanger, possèdent la même tension de vapeur, on voit que leur tension commune est indépendante des quantités de dissolutions employées.

Mais, par contre, cette tension sera plus petite que la somme des tensions partielles, car chacun des liquides dissout un peu de l'autre, et, par suite, leurs tensions de vapeur sont amoindries. Nous obtenons comme produit de distillation un liquide de composition constante, car chacune des deux dissolutions produit une vapeur de même composition, jusqu'à ce que l'une des dissolutions ait été complètement évaporée. Dans le produit distillé les deux dissolutions se sépareront en deux liquides saturés, dont les proportions sont constantes, d'après la constance même de la composition de la vapeur.

Lorsque les liquides se dissolvent en proportions quelconques, on obtient des relations très compliquées. La composition du liquide qui se trouve en contact avec la vapeur change alors continuellement pendant la durée de l'évaporation, et la tension de la vapeur, qui en dépend, ainsi que sa composition, doivent varier dans le même rapport. Si les deux liquides ont des tensions de vapeur très différentes et des points d'ébullition très éloignés, la tension et le point d'ébullition du mélange se trouveront compris entre ceux des composants.

Dans la distillation le composant le plus volatil passe de préférence à l'autre, et, en répétant plusieurs fois l'expérience, on parvient à les séparer plus ou moins complètement.

Si, par contre, les tensions et les points d'ébullition des composants sont assez rapprochés, on pourra distinguer deux cas. Ou bien le mélange se comporte comme un système de liquides incomplètement miscibles; dans ce cas la tension de la dissolution est supérieure à celle de chaque composant. Il faut alors qu'il existe un mélange pour lequel la tension atteint sa valeur maximum. Ce mélange a, par suite, un point d'ébullition moins élevé que n'importe quel autre; il passera le premier dans la distillation, et se comportera comme une matière pure

possédant un point d'ébullition fixe. Dans la cornue il restera le liquide qui se trouve en excès par rapport à ce mélange bouillant à température constante.

Il peut se faire aussi que la tension du mélange soit inférieure à chacune des tensions des composants. De tels liquides doivent former un mélange en proportion définie, qui ait une tension plus basse et, par suite, un point d'ébullition plus élevé que n'importe quel autre. Dans la distillation, il passe d'abord un mélange plus volatil, jusqu'à ce que la composition du liquide qui reste dans la cornue corresponde à ce mélange de point d'ébullition maximum; et tout se passe alors comme si l'on avait une substance pure distillant sans modification.

Dans ce cas, comme dans le précédent, on ne peut pas obtenir les composants eux-mêmes par la distillation, mais on aura un mélange de composition déterminée, et de plus le liquide se trouvera en excès. On a souvent considéré par erreur ces mélanges à point d'ébullition constant comme des liquides simples ou comme des composés définis, surtout lorsque le rapport des composants était à peu près moléculaire. Cependant ce rapport change avec la pression sous laquelle s'effectue la distillation, de telle sorte que l'hypothèse d'une combinaison chimique ne peut être acceptée. De plus, en déterminant les densités de vapeurs, on constate que les vapeurs se trouvent en contact sans être combinées.

CHAPITRE IV

DE LA PRESSION OSMOTIQUE

Si, au-dessus d'une dissolution quelconque, par exemple de sucre dans l'eau, on verse avec précaution une couche d'eau pure, le système ne restera pas dans cet état.

Comme dans le cas des gaz superposés, le sucre s'élèvera malgré la pesanteur, et se répandra dans l'eau, et le mouvement ne cessera que lorsque le sucre se sera disséminé d'une façon uniforme dans toute la masse d'eau.

On peut arrêter ce mouvement en plaçant entre la dissolution et le dissolvant pur une paroi qui laisse passer ce dernier, mais non pas la matière dissoute. Il est possible de fabriquer de telles parois, qui ne laissent passer qu'une partie d'un mélange, en trempant un vase poreux dans une dissolution de sulfate de cuivre, puis lavant avec soin et remplissant ensuite avec du ferrocyanure de potassium. Il se forme alors sur la paroi et dans ses pores une couche adhérente de ferrocyanure de cuivre, à travers laquelle l'eau peut filtrer; si l'on essaye de filtrer une dissolution de sucre, il faut d'abord employer une pression beaucoup plus grande, et le liquide filtré est non pas la dissolution de sucre, mais de l'eau pure.

Au lieu d'employer le dépôt de ferrocyanure de cuivre, on peut prendre des dépôts de beaucoup d'autres matières amorphes, comme l'oxyde de fer, la gélatine précipitée par l'acide stannique, l'acide silicique, etc. Le protoplasma des cellules organiques est généralement entouré d'une pellicule qui possède les mêmes propriétés.

Si l'on remplit un vase ainsi préparé avec une dissolution de sucre,

qu'on le ferme avec un robinet, permettant de le mettre en communication avec un manomètre, on constate, quand on le plonge dans l'eau, que la pression augmente à l'intérieur du vase jusqu'à une certaine valeur maximum.

Cette valeur maximum dépend de la concentration de la dissolution et de la température.

Si la température est constante, la pression est proportionnelle à la concentration de la dissolution. Cette loi est due à Pfeffer (1877). Les valeurs des pressions finales sont très grandes ; une dissolution de sucre à 1 0/0 donne des pressions de plus de 50 centimètres de mercure ; une dissolution de salpêtre à 1 0/0 produit une pression de plus de 3 atmosphères.

Les mesures suivantes, dues à Pfeffer, donnent pour un certain nombre de solutions sucrées le rapport entre la pression et la concentration :

Concentration	Pression	Rapport
1 (pour cent)	53 ^{cm} ,5	53,5
2	101,6	50,8
2,74	131,8	53,4
4	208,2	52,1
6	307,5	51,3

La loi qui régit la pression osmotique est de même forme que la loi de Boyle, car les pressions exercées par les gaz sont proportionnelles à leur densité ou à leur concentration.

De nombreuses expériences, tant directes qu'indirectes, ont démontré que la loi sur la pression osmotique est exacte et indépendante de la nature des substances dissoutes.

En s'appuyant sur ce fait que les particules des substances dissoutes exercent une pression sur le dissolvant pur qui se trouve en contact avec elles, on comprendra le phénomène de diffusion dont on a déjà parlé plus haut. Les particules sont chassées et envoyées dans le dissolvant par cette pression, et, comme la pression est proportionnelle à la concentration, ces actions ne cesseront que lorsque la concentration sera la même dans toute la dissolution.

Néanmoins il faut remarquer la grande lenteur avec laquelle s'effectue la diffusion, malgré la grandeur des pressions. Cela tient à ce que le mouvement des particules éprouve une résistance importante par le frottement, et aussi à la petitesse de ces particules.

Si l'on réduit une pierre, qui tomberait en quelques secondes d'une hauteur de plusieurs centaines de mètres, en poussière très fine, elle planera des heures entières dans l'air dans les mêmes circonstances, bien que l'action

de la pesanteur soit la même. On comprendra ainsi facilement que, vu la petitesse extrême des molécules, leurs déplacements soient très petits, malgré la valeur considérable des pressions.

La température agit sur la pression osmotique comme sur la force élastique des gaz : *La pression augmente proportionnellement à la température et, pour toutes les matières dissoutes, dans le même rapport ; le rapport a la même valeur que le coefficient connu pour les gaz.*

Si donc on a déterminé la pression osmotique P_0 à 0 degré, cette pression sera à t° égale à

$$P_0 (1 + 0,00367t).$$

On pourra donc dire, comme dans le cas des gaz : La pression osmotique est proportionnelle à la température absolue. Pour la démonstration de cette relation importante, je donne les mesures suivantes de Pfeffer, et les valeurs correspondantes calculées par van't Hoff.

	Pression observée	à t°	Pression observée	calculée	à t°
:Sucre de canne . . .	34,4	32°	51,0	51,2	14°,1
	56,7	36°	52,1	52,9	15°,5
Tartrate de sodium .	156,4	36°,6	143,2	144,3	13°,3
	98,3	37°	90,8	90,7	13°,3

Ces nombres ont été calculés en supposant que le coefficient a bien la valeur 0,00367. Les différences ne surpassent pas les erreurs d'expériences.

En faisant des essais avec des cellules vivantes on a démontré, d'un autre côté, que les dissolutions qui sont en équilibre osmotique avec la cellule à 0 degré sont encore en équilibre à 34 degrés.

L'augmentation de pression était donc toujours la même, quoique les dissolutions employées fussent très variées, et le contenu des cellules très complexe.

On pourra donc représenter la pression osmotique des matières solubles par la même formule que celle qui représente les pressions des gaz, c'est-à-dire

$$pv = RT.$$

Il ne reste plus qu'à déterminer la valeur de la constante R pour le cas des dissolutions; cette constante est la même dans le cas des masses moléculaires pour les différents gaz.

Si l'on se rapporte au poids moléculaire exprimé en grammes, nous avons à 0 degré

$$p = 1\,033, \quad v = 22\,380, \quad T = 273,$$

par suite :

$$R = \frac{pv}{T} = 84\,700^1.$$

Mais Pfeffer avait trouvé pour une dissolution de sucre de 1/100 à 0 degré une pression de 49,4 centimètres de mercure.

Le poids moléculaire du sucre $C^{12}H^{22}O^{11}$ est de 342 ; le volume, dans lequel 342 grammes de sucre sont dissous, est par suite 34 200 centimètres cubes.

La pression exercée par 49,3 grammes de mercure est égale à $49,3 \times 13,59 = 671$ grammes par centimètre carré. La température absolue correspondant à 0 degré est 273 degrés.

Pour le sucre la constante sera donc

$$R = \frac{671 \times 34\,200}{273} = 84\,200.$$

Comme on peut le voir, elle est égale à la constante des gaz, dans les limites des erreurs d'expérience.

La pression osmotique d'une dissolution de sucre a par suite la même valeur que la pression qu'exercerait le sucre, s'il occupait, à l'état gazeux, le volume occupé par la dissolution.

L'égalité $pv = RT$ est donc vraie, avec les mêmes constantes, en désignant par p la pression osmotique. Cet important théorème est dû à J.-H. van't Hoff.

Nous pouvons donc, dès maintenant, répondre affirmativement à la question de savoir si ce fait se reproduira pour d'autres concentrations et à d'autres températures, puisque les lois de Bayle et de Gay-Lussac ont déjà été étendues aux dissolutions. Il ne nous reste donc plus qu'à nous demander si la loi d'Avogadro ne s'étend pas aussi aux dissolutions, c'est-à-dire si l'on obtiendra la même valeur de R pour d'autres substances que le sucre, prises en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires. La réponse est encore affirmative.

¹ Les dernières décimales ont été prises approximativement dans ce calcul comme dans le suivant, à cause de l'inexactitude des nombres obtenus par l'expérience.

Il est vrai que l'on n'a fait que quelques expériences indirectes pour mesurer la pression osmotique ; néanmoins on a démontré, en employant des cellules organiques d'après la méthode déjà indiquée, que les dissolutions des substances les plus différentes exercent la même influence, si elles contiennent des quantités de ces substances qui soient proportionnelles à leurs poids moléculaires.

Toutes les relations que l'on a développées pour montrer le rapport des densités des gaz avec leurs poids moléculaires s'appliquent immédiatement aux dissolutions ; et l'on peut dire, d'une manière générale, que l'on peut pousser aussi loin que l'on veut la comparaison entre les gaz et les substances dissoutes.

Pourtant certains groupes de corps, tels que les sels, ainsi qu'un certain nombre d'acides et de bases, s'écartent de ces relations simples. La pression osmotique qu'ils exercent est de beaucoup supérieure à celle qu'ils devraient exercer d'après la grandeur de leur poids moléculaire ; pour le chlorure de potassium, on obtient presque le double.

On a trouvé dans les densités du gaz une irrégularité tout à fait semblable dans certains cas : par exemple, pour les sels ammoniacaux, la densité est beaucoup plus petite, ou, ce qui revient au même, la pression est beaucoup plus grande que celle qui est fournie par la théorie.

On a expliqué ces anomalies en disant que les matières dont il est question s'étaient dissociées, c'est-à-dire décomposées en molécules plus simples ; le nombre des molécules était beaucoup plus grand que celui qu'indiquait la formule du composé indécomposable, et, par suite, la pression était augmentée dans le même rapport.

On est tenté d'admettre ici une explication analogue, c'est-à-dire de considérer les matières qui présentent de tels écarts comme étant dissociées dans leur dissolution. On démontrera plus tard que cette hypothèse est bien fondée, et que, non seulement ce phénomène particulier, mais un grand nombre d'autres seront expliqués de cette façon.

CHAPITRE V

TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS

On a déjà dit précédemment que la tension des vapeurs de liquides qui contiennent en dissolution d'autres substances est moindre que celle des liquides purs. Les lois qui régissent ces phénomènes ont été formulées d'abord, pour des dissolutions de matières non volatiles, par Babo en 1848 et par Wüllner en 1857.

D'après ces lois, *la diminution de la tension de vapeur augmente proportionnellement à la quantité de substance dissoute, et, pour une même dissolution, la diminution à chaque température est la même fraction de la tension de la vapeur émise par le liquide pur.*

Si donc l'on désigne par f la tension de la vapeur émise par le dissolvant, par f' celle de la dissolution, et par g la proportion de matières dissoutes, on a la relation

$$\frac{f-f'}{f} = Kg,$$

où K représente une constante qui est égale au rapport $\frac{f-f'}{f}$ ou à la *diminution relative de la tension*, dans le cas où la concentration de la dissolution est de 1/100.

Mais cette loi n'est, comme beaucoup d'autres relations analogues, qu'une loi limite, dont les résultats expérimentaux se rapprochent d'autant plus que la dissolution est plus étendue. Dans les dissolutions concentrées, on constate des écarts, qui sont analogues à ceux que présentent les gaz pour les pressions élevées, et que l'on explique d'une façon analogue.

Si l'on rapporte la constante K ou la diminution de tension de vapeur non pas à des poids égaux, mais aux poids moléculaires, on obtient immédiatement une nouvelle loi générale, exprimant que les produits de la diminution de tension par le poids moléculaire sont constants, quand on emploie le même dissolvant.

On peut encore exprimer cette loi de la façon suivante :

La diminution moléculaire de la tension de vapeur que produisent des substances quelconques dans un même dissolvant est constante.

Enfin, si on compare les diminutions relatives de tension de vapeur, qu'éprouvent différents dissolvants, elles sont encore égales, si l'on dissout des masses égales d'une même substance dans des quantités de dissolvant différentes, mais proportionnelles aux poids moléculaires.

De plus, la tension de vapeur de la dissolution et celle du dissolvant pur sont dans le rapport du nombre de molécules comprises dans le dissolvant au nombre total des molécules qui se trouvent dans la dissolution. Si donc on désigne par P le poids du dissolvant, par p le poids de la matière dissoute, et si M et m représentent les poids moléculaires, les nombres relatifs des molécules seront

$$\frac{P}{M} = N \quad \text{et} \quad \frac{p}{m} = n.$$

Si, en outre, f et f' représentent les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution, ρ_n aura la relation

$$\frac{f'}{f} = \frac{N}{N + n},$$

que l'on peut écrire

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N + n}.$$

La diminution relative de la tension de vapeur d'une dissolution quelconque est égale au rapport du nombre des molécules de la matière dissoute au nombre total des molécules comprises dans le liquide.

En employant les relations

$$\frac{P}{M} = N \quad \text{et} \quad \frac{p}{m} = n,$$

on a finalement

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{pM}{\rho M + pm}$$

Les théorèmes précédents ont été presque tous découverts par F.-M. Raoult, en 1887.

On peut évidemment les employer pour déterminer les poids moléculaires inconnus de certaines substances, et l'on a ainsi une méthode beaucoup plus générale que celle des densités, car il y a beaucoup plus de substances solubles dans des dissolvants volatils qu'il n'y en a qui puissent se volatiliser sans décomposition.

La détermination pratique des diminutions relatives de tension de vapeur s'effectue par la méthode générale de mesure des tensions de vapeur.

On peut introduire la dissolution dans un baromètre, et apprécier la tension de vapeur d'après l'abaissement du niveau du mercure.

Les tensions de vapeur des dissolvants usuels sont données par des tables, mais il vaut mieux les observer sur un second baromètre contenant le dissolvant et placé à côté de celui qui contient la dissolution ; de cette façon, on évite les erreurs que l'on pourrait commettre en déterminant la température. Dans cette opération il faut observer que les parois du récipient qui contient les vapeurs de la dissolution doivent être bien humectées par cette dernière, car il peut se produire facilement des changements superficiels dans la concentration de ces couches très minces, ce qui fausserait les observations.

Une autre méthode consiste à employer un baromètre raccourci, auquel on donne la forme d'un siphon retourné ; on le remplit de la dissolution, et l'on chauffe le tout dans la vapeur du dissolvant amené à l'ébullition. L'élévation du mercure dans la branche fermée, qui contient la dissolution, est alors égale à la diminution de tension de la vapeur $f - f'$, et la tension de vapeur du dissolvant est égale à la hauteur barométrique au moment de l'observation.

On peut aussi déterminer le point d'ébullition de la dissolution sous la pression atmosphérique. Si l'on connaît la tension de vapeur du dissolvant à la même température, on a les nombres nécessaires pour effectuer le calcul.

D'autres méthodes reposent sur la détermination du poids de la vapeur, qui remplit le même espace à la même température, d'une part, sous la tension de la vapeur du dissolvant pur, et, d'autre part, sous celle de la dissolution. On fait le vide dans un récipient et, on y laisse évaporer des poids connus du dissolvant ou de la dissolution. Les quantités évaporées sont proportionnelles aux tensions de vapeur correspondantes et, ces dernières peuvent alors être déterminées d'après les diminutions de poids des liquides.

Dans bien des cas, on peut utiliser le théorème suivant : La tension de la vapeur est la même dans les gaz et dans le vide.

Si l'on fait passer un courant d'air à travers la dissolution et ensuite à travers le dissolvant pur, le poids de la dissolution évaporée sera à celui du dissolvant comme f' est à $f - f'$.

En effet, l'air se saturera de la vapeur de la dissolution jusqu'à la pres-

sion f' ; n'étant saturé que partiellement, il absorbera la vapeur du dissolvant pur jusqu'à ce qu'il soit saturé sous la pression f . Si l'on détermine la masse totale de la vapeur entraînée, on trouve qu'elle est proportionnelle à la tension de vapeur f du dissolvant.

S'il s'agit de dissolution où l'on emploie l'eau, on peut aussi utiliser la méthode hygrométrique en déterminant l'état hygrométrique relatif $\frac{f'}{f}$.

Quant à ce qui se rapporte à la validité de la loi citée plus haut, on retrouve les mêmes exceptions qui se sont présentées dans les lois sur la pression osmotique.

Toutes les substances, pour lesquelles cette dernière était trop grande et pour lesquelles il fallait admettre un état de dissociation ou une décomposition en molécules plus simples présentent les mêmes écarts pour la diminution de tension de vapeur.

Le rapport entre les pressions osmotiques réelle et théorique est égal au rapport entre les diminutions de tensions de vapeurs réelles et théoriques. Ce fait apporte un appui sérieux à l'hypothèse d'après laquelle la cause des anomalies observées réside dans la substance dissoute, et non dans le dissolvant.

En présence de ce parallélisme absolu des deux phénomènes, la pression osmotique et la diminution de la tension de vapeur, on peut se demander s'il n'existe pas entre eux une relation théorique. Cette relation existe en effet; de sorte que, si l'on se donne les lois de la pression osmotique, on peut en déduire celles de la diminution de tension de vapeur, et réciproquement.

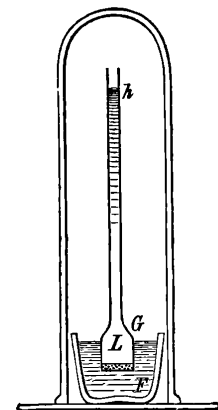


FIG. 15.

Prenons un vase en forme d'entonnoir renversé (*fig. 15*) fermé à la partie inférieure par une de ces parois qui ne laissent passer que la partie liquide d'une dissolution. Remplissons-le d'une dissolution L, et plongeons-le dans un récipient contenant le dissolvant pur. Recouvrons enfin le tout avec une cloche, sous laquelle on fera le vide.

La dissolution sera en équilibre avec le liquide extérieur, lorsque la pression qu'exerce la colonne hG sera devenue égale à la pression osmotique. A ce moment, le liquide se vaporise en G ainsi que la dissolution en h ; en h la tension de la vapeur de la dissolution devra être égale à la pression qu'exerce au même point la vapeur émise par le liquide. Car, si elle était plus grande ou plus petite, il faudrait ou bien que le liquide se vaporisât, ou bien que la vapeur se condensât en h .

Dans les deux cas la pression sur la paroi semi-perméable changerait, et il y aurait entrée ou sortie de liquide dans l'entonnoir. Ce fait se reproduirait indéfiniment; on aurait donc un mouvement perpétuel, ce qui est impossible.

La pression qu'exercent les vapeurs du liquide F en h est égale à la tension de la vapeur du dissolvant diminué du poids d'une colonne de vapeur de hauteur Gh . La tension de la vapeur de la dissolution doit être égale à cette pression.

Supposons données les lois de la pression osmotique. Supposons, en outre, que la dissolution contienne n molécules de la matière dissoute, et N molécules du dissolvant. Alors la pression osmotique, qui est égale à la pression qu'exercerait la matière dissoute, si elle se trouvait à l'état gazeux dans l'espace donné, est donnée par l'égalité $pv = nRT$; on a donc $p = nRT/v$, R étant égal à 84 700, et T représentant la température absolue. Pour avoir v , nous remarquons que les N molécules du dissolvant ont un poids MN , M étant le poids moléculaire, et occupent un volume $\frac{NM}{s}$ si s représente le poids spécifique du dissolvant. Nous avons alors

$$p = \frac{nRTs}{MN}.$$

La hauteur h de la dissolution, qui correspond à cette pression, est donnée par $p = hs'$, s' représentant le poids spécifique de la dissolution. Si nous considérons des dissolutions assez étendues pour que leur poids spécifique ne diffère presque pas de celui du dissolvant, on pourra remplacer s' par s , et nous aurons

$$h = \frac{nRT}{MN}.$$

Comme MN représente le poids du dissolvant, dans lequel sont comprises n molécules de la matière dissoute, on pourra dire: La hauteur osmotique à laquelle s'élèvent des dissolutions de même poids est indépendante de la nature du dissolvant.

On a démontré précédemment que la tension de vapeur f' de la dissolution est inférieure à celle du dissolvant de la pression qu'exerce une colonne de vapeur de hauteur h . Si l'on désigne par f la tension de vapeur du dissolvant, on a

$$f' = f - hd,$$

d représentant la densité de la vapeur. Cette dernière se déduit aussi de la formule

$$pv = RT.$$

p , représentant la pression de la vapeur, est égal à f , et d est égal au poids M , divisé par v , car la formule se rapporte au poids d'une molécule de vapeur.

On a donc

$$d = \frac{M}{v},$$

et par suite

$$d = \frac{fM}{RT}.$$

Si nous introduisons enfin dans la formule $f' = f - hd$ les valeurs

$$h = \frac{nRT}{MN} \quad \text{et} \quad d = \frac{fM}{RT}$$

on obtient finalement

$$f' = f \left(1 - \frac{n}{N} \right)$$

ou

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

Les expériences de Raoult avaient donné la formule

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N + n}.$$

La différence provient de ce que ces expériences se rapportaient à des dissolutions possédant des concentrations finies, et que nos calculs ne sont valables que pour des concentrations infiniment petites; en effet, si n devient infiniment petit par rapport à N , les deux formules donnent le même résultat.

CHAPITRE VI

POINTS DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS

Il y a cent ans, en 1788, J. Blagden, dans des recherches d'une exactitude extraordinaire pour l'époque, trouvait qu'il y a proportionnalité entre la concentration des solutions et la température à laquelle se congèlent ces solutions.

Ce travail était tombé complètement dans l'oubli; en 1861, Rüddorff découvrait de nouveau la même loi; en 1871, de Coppet, qui confirmait cette relation, ajoutait la règle suivante: Différentes matières, de nature analogue, abaissent le point de congélation de la même quantité, si elles sont dissoutes dans l'eau en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires.

Le développement de nos connaissances à ce sujet fut retardé pendant longtemps, car on ne faisait de recherches qu'en employant l'eau comme dissolvant, et les sels comme substances dissoutes.

Ce n'est qu'après que F.-M. Raoult eut étudié la dissolution de matières organiques indifférentes dans l'eau, en 1882, que l'on arriva à la loi très simple que voici: *Les dissolutions équimoléculaires¹ ont même point de congélation.* Avec d'autres dissolvants, le résultat est le même; on peut donc considérer cette loi comme générale.

Si l'on désigne par Δ l'abaissement qu'éprouve le point de congélation du dissolvant, lorsque n grammes-molécules de la substance sont

¹ Je désigne par dissolutions équimoléculaires celles qui contiennent pour la même quantité de dissolvant des quantités de substance dissoutes proportionnelles à leurs poids moléculaires.

dissoutes dans g grammes du dissolvant, on a

$$\Delta = r \times \frac{n}{g},$$

où r est une constante qui ne dépend que de la nature du dissolvant.

Si l'on ne connaît pas le poids moléculaire d'une substance, on peut l'obtenir facilement en déterminant le point de congélation d'une dissolution qui contient p grammes de la matière, et g grammes du dissolvant. On a en effet

$$n = \frac{p}{m},$$

et par suite

$$\Delta = \frac{rp}{mg},$$

d'où l'on déduit

$$m = \frac{rp}{\Delta g}.$$

On détermine la constante r , qui, comme on le sait, dépend de la nature du liquide, en dissolvant dans le liquide des substances dont les poids moléculaires sont connus, et en déterminant l'abaissement du point de congélation. Si l'on introduit les valeurs ainsi calculées dans la première formule, elle devient

$$r = \frac{\Delta g}{n}.$$

Cette loi ne s'applique aussi qu'aux matières indifférentes ; les sels, les acides forts et les bases font exception.

Mais ces exceptions ont encore des relations très étroites avec celles qui se rapportaient à la pression osmotique et à la diminution de tension de vapeur ; les abaissements des points de congélation que l'on observe en réalité sont plus grands que ceux que l'on calcule, et les rapports entre les abaissements observés et calculés sont les mêmes pour les différentes substances que ceux que l'on a trouvés par les autres méthodes.

L'appareil de Beckmann (1888) est celui qui convient le mieux aux mesures de ce genre (*fig. 16*).

Le tube A contient un thermomètre D gradué en centièmes de degré, et un agitateur recourbé en platine. On y introduit une quantité déterminée d'

dissolvant, puis on le place dans une éprouvette un peu plus large B ; on fixe le tout dans le couvercle d'un vase épais C, qui contient de l'eau ou un mélange réfrigérant, dont la température est inférieure de 2 à 5 degrés au point de congélation du liquide.

On observe la marche du thermomètre en agitant constamment (on facilite encore l'agitation en introduisant dans A quelques rognures de platine). Au commencement, le thermomètre descend au-dessous du point de congélation, par suite de la surfusion ; il remonte à cette température, au moment où une partie de la substance se solidifie. Lorsque l'on a ainsi déterminé exactement le point de congélation du dissolvant, on introduit par le tube latéral une quantité donnée de la matière en question, on mélange, et l'on recommence l'expérience.

La congélation se produit à une température plus basse, et la différence entre les deux températures est la valeur Δ que nous avons employée dans nos équations. Avec des solutions fortement concentrées, il peut arriver que l'on ait refroidi notablement au-dessous du point de congélation ; au moment de la solidification, on obtient alors une grande masse de glace.

Mais la dissolution restante se trouve ainsi concentrée, et la température observée est trop basse.

On fait alors fondre de nouveau la majeure partie de la glace en chauffant, et on n'introduit l'appareil dans le récipient à refroidissement que lorsqu'il n'en reste plus qu'une petite quantité.

On conçoit facilement qu'il doit exister entre le phénomène de l'abaissement du point de congélation et celui de la diminution de tension de vapeur une relation théorique analogue à celle qui existe entre ce dernier et la pression osmotique.

Cette relation existe en effet et a été étudiée d'abord par C.-M. Guldberg, en 1870. En 1886, van't Hoff en a complété la théorie dans un travail important, et a montré comment cette constante pouvait se déduire d'autres grandeurs.

Avant tout il faut savoir s'il se dépose de la glace¹ pure ou si la dissolution se solidifie intégralement.

¹ On entend ici par glace le dissolvant solidifié, que ce soit de l'eau, de la benzine ou toute autre substance.

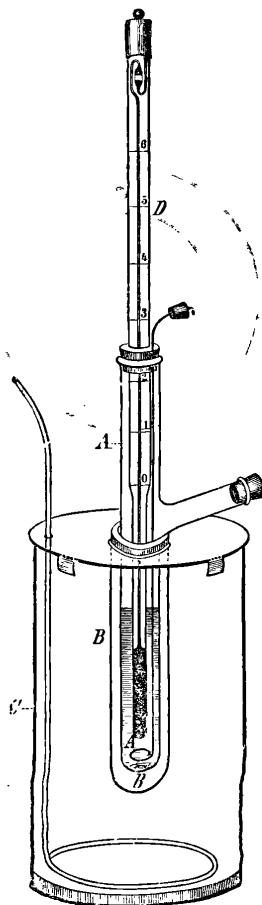


Fig. 16.

D'après les recherches effectuées à ce sujet et d'après les discussions engagées, on a reconnu que c'était le premier phénomène qui se produisait. On n'obtiendra que de la glace pure, tant que la dissolution ne sera pas assez concentrée pour que la matière dissoute puisse cristalliser par suite de l'abaissement de température.

On peut alors démontrer, par un raisonnement tout à fait analogue à celui que l'on a employé page 145, que la température à laquelle la glace peut se produire dans une dissolution est celle pour laquelle la tension de la vapeur de la glace et celle de la dissolution ont la même valeur.

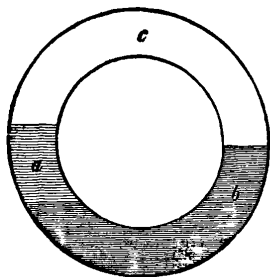


FIG. 17.

Dans la figure 17, *b* représente la dissolution, *a* la glace, et *c* est rempli de vapeur. Si, par exemple, la glace avait une tension de vapeur supérieure à celle de la dissolution, il faudrait qu'elle distillât de *a* vers *b*, qu'une nouvelle quantité de glace se séparât en *a* de la dissolution ainsi étendue : et l'on aurait

un mouvement perpétuel.

On arriverait au même résultat, en supposant que la tension de vapeur de la solution soit supérieure à celle de la glace.

Comme aucun des deux cas ne peut être admis, il faut que les tensions de vapeur soient égales. On en déduit donc que les lois que nous avons trouvées pour les tensions de vapeur des dissolutions équimoléculaires sont vraies encore pour leurs points de congélation.

Pour bien nous rendre compte de cette relation, supposons que dans la figure 18

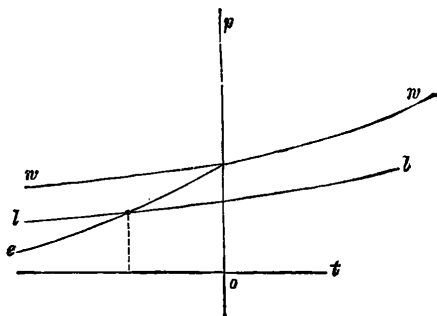


FIG. 18.

nn soit la courbe des tensions de vapeur de l'eau pure, la pression étant portée en ordonnées, la température en abscisses. La courbe *e* des tensions des vapeurs de la glace *a*, à 0 degré, un point commun avec celle de l'eau, car, si en ce point leurs tensions de vapeurs étaient différentes, on pourrait encore obtenir un mouvement perpétuel; mais au-dessous de 0 degré, la courbe des tensions de vapeur de la glace descend au-dessous de celle qui correspond à l'eau à l'état de surfusion.

La courbe des tensions de vapeur d'une dissolution l se trouve au-dessus de celle de l'eau, et les ordonnées correspondantes des deux courbes sont dans un rapport constant.

La température de congélation de la dissolution est l'abscisse du point, où se coupent la courbe de tension de vapeur de la glace, e , et celle de la dissolution, l ; car, comme on vient de le voir, ces tensions de vapeur doivent être égales.

Dans les faibles intervalles de température que nous considérons, on peut assimiler les courbes de tensions à des droites.

Il est alors bien clair que le point d'intersection de e et de l est déplacé vers la gauche du point d'intersection de w avec e dans le même rapport que l au-dessous de w .

Mais on a déjà trouvé, tant expérimentalement que théoriquement, que cette différence d'ordonnées, c'est-à-dire la diminution de tension de vapeur, était proportionnelle à la concentration de la dissolution.

Il en résulte donc que l'abaissement de la température de congélation est aussi proportionnel à la concentration; c'est ce que nous avons donné les expériences.

La constante r peut se déduire des lois de la thermodynamique de la manière suivante. Imaginons qu'une grande quantité de solution, contenant w gramme-molécules de substance dissoute dans g grammes de dissolvant soit contenue dans un cylindre fermé par une paroi semi-perméable. En exerçant sur le piston une pression très peu supérieure à la pression osmotique, on peut faire sortir une quantité de liquide égale à celle qui contient une gramme-molécule de la substance dissoute. Si p représente la pression osmotique, v le volume qu'on vient de définir, le travail absorbé dans cette opération est égal à pv , ou, ce qui revient au même, à RT .

Supposons qu'on effectue cette expérience à la température T de fusion du dissolvant. La quantité du dissolvant ainsi extraite est égale à $\frac{g}{n}$ grammes.

Faisons maintenant congeler cette masse du dissolvant; il se dégage, dans cette opération, $\frac{g}{n} w$ calories, si l'on désigne par w la chaleur latente de fusion de 1 gramme du dissolvant.

Refroidissons jusqu'au point de congélation de la dissolution; mettons la glace en contact avec la dissolution, laissons-la fondre. $\frac{g}{n} w$ calories seront absorbées, mais à la température plus basse $T - \Delta$. Enfin, réchauffons de nouveau le tout à la température T , pour revenir à l'état initial.

La série des opérations que nous venons d'effectuer constitue un cycle. Si ce cycle satisfait à certaines conditions (qui sont remplies dans ce cas), la théorie mécanique de la chaleur nous apprend que le travail effectué par la

chaleur est égale à la $\frac{\Delta}{T}$ partie du travail total, qui correspond à la chaleur nécessaire pour passer de la température la plus haute à la température la plus basse, Δ désignant la différence de température, et T la température absolue. Dans le cas qui nous occupe, la quantité de chaleur totale est $\frac{g}{n} w$ calories, et par suite la quantité qui a été transformée en travail sera

$$\frac{\Delta g w}{T n}.$$

Mais on a trouvé précédemment que cette dernière quantité était égale à $p v$ ou à $R T$, et on a par suite

$$\frac{\Delta g w}{T n} = R T.$$

Ici R doit être exprimé en unités thermiques. Ce calcul a déjà été effectué, et l'on a trouvé $R = 2$.

Nous avons par suite :

$$\frac{\Delta g w}{T n} = 2 T,$$

ou

$$\Delta = \frac{2 T^2}{w} \frac{n}{g}.$$

Si l'on compare cette valeur de Δ à celle que l'on a déjà trouvée, on a

$$r = \frac{2 T^2}{w}.$$

La constante r est ainsi déterminée par la chaleur latente de fusion w et par la température absolue de fusion T .

Pour contrôler ce résultat théorique

$$r = \frac{2 T^2}{w},$$

van't Hoff, auquel nous devons cette démonstration, a calculé les constantes relatives à plusieurs substances d'après les chaleurs latentes de fusion et de leurs températures absolues de fusion, et a comparé les nombres ainsi obtenus avec les valeurs trouvées empiriquement par Raoult. Les nombres sont :

	T	w	$\frac{2 T^2}{w}$	r
Eau	273	79	1890	1850
Acide acétique. . .	290	43,2	3880	3860
Acide formique . . .	281,5	53,6	2840	2770
Benzine	277,9	29,1	5300	5000
Nitrobenzine . . .	278,3	22,3	6950	7070

La concordance est satisfaisante si l'on tient compte du peu d'exactitude avec laquelle on a déterminé plusieurs chaleurs de fusion.

CHAPITRE VII

DISSOLUTIONS SALINES

Comme on l'a déjà vu, un groupe assez considérable de substances, notamment les acides, les bases et les sels, n'obéit pas aux lois simples des dissolutions. Ce n'est pas une propriété que ces corps possèdent constamment, car dans des dissolutions alcooliques et étherées ils se comportent normalement et agissent comme le fait prévoir la grandeur de leurs poids moléculaires. De même l'eau ne présente aucune espèce d'exception par rapport à d'autres dissolvants, lorsque l'on y dissout des matières indifférentes. L'exception ne se présente que lorsque l'on dissout dans l'eau les substances indiquées plus haut, et c'est un résultat de l'action mutuelle des deux facteurs ¹.

Le poids moléculaire de ces substances déterminé par les méthodes indiquées précédemment, d'après l'étude de leurs solutions aqueuses, est toujours plus petit qu'il ne devrait être d'après la formule chimique. Si on désigne par M le poids moléculaire correspondant à la formule, et par M_e celui qu'on a trouvé dans les solutions aqueuses, on peut écrire $M = iM_e$; où i représente un nombre, qui est toujours plus grand que 1, et qui peut croître jusqu'à 4 et 5. Il faut remarquer que, pour une même solution, les différentes méthodes donnent toutes la même valeur de i ; une dissolution de chlorure de potassium, pour laquelle i est égal à peu près à 2, ne présente pas seulement un abaissement du point de congélation double de celui qui correspond à la

¹ Il faut indiquer déjà ici un point qui sera d'une très grande importance pour la théorie que nous donnerons de ce phénomène : *c'est que les dissolutions qui présentent ces exceptions, et celles-là seulement, sont des électrolytes*. Les deux propriétés sont reliées l'une à l'autre sans exception.

formule ; la diminution de la tension de vapeur, et la pression osmotique sont également trop grandes dans le même rapport 2 : 1. Le nombre i ne dépend donc pas de la méthode employée, mais exclusivement de la nature de la matière dissoute et un peu aussi de la concentration ainsi que de la température. L'explication de ce phénomène a déjà été indiquée. Il faut admettre que les substances en question se dissocient dans leur dissolution, c'est-à-dire se divisent en molécules plus petites, de même que le chlorure d'ammonium se dissocie en se vaporisant. Il est vrai qu'il s'agit ici d'une dissociation toute particulière qui a des rapports très étroits avec les propriétés électriques de ces dissolutions, et que l'on étudiera plus en détail, à propos de l'électrochimie. Nous n'insisterons ici que sur ce fait, que les dissolutions des sels, des acides et des bases se conforment aux lois générales sur les dissolutions, à condition de tenir compte de ce facteur i .

On a fait de nombreuses expériences pour étudier les propriétés des dissolutions salines, et elles ont conduit à des relations plus ou moins générales. Il faut citer en premier lieu les lois des modules trouvées par Valson, en 1874.

Si l'on place dans un tableau les poids spécifiques de différentes dissolutions, qui contiennent des masses équivalentes de différents sels dans une même quantité d'eau, de telle sorte que tous les sels qui contiennent une même base se trouvent dans une colonne verticale, et que tous les sels qui contiennent le même acide se trouvent dans une ligne horizontale, on trouve que les différences entre les membres correspondants des lignes sont constantes dans les deux directions. On déduit de là que les poids spécifiques des solutions salines équivalentes s'obtiennent en additionnant deux termes, dont le premier ne dépend que de l'acide, et l'autre ne dépend que de la base.

Valson choisit comme point de départ une dissolution de chlorure d'ammonium (49,5 grammes par litre) dont le poids spécifique était 1,015, et détermina les termes à additionner (en allant jusqu'aux troisièmes décimales) pour calculer les poids spécifiques des autres dissolutions.

Potassium . . .	30	Fer	37	Chlorures . . .	0
Sodium	25	Zinc	41	Bromures . . .	34
Calcium	27	Cuivre	42	Iodures	64
Magnésium . . .	20	Cadmium	61	Sulfates	20
Strontium	55	Plomb	103	Azotates	15
Baryum	73	Argent	105	Carbonates . . .	14
Manganèse . . .	37			Bicarbonates . .	16

Pour calculer, par exemple, la densité d'une solution normale d'azotate de calcium, il suffit d'ajouter à 1,015 les nombres 0,027 pour le calcium, 0,015 pour l'acide azotique, et l'on obtient 1,057, ce qui concorde à peu près avec l'expérience.

Cette relation a été étendue plus tard par Bender (1883) ; il fit voir que l'on peut obtenir ainsi la densité d'une dissolution contenant n équivalents de sel, en ajoutant n fois les modules à la densité d'une solution contenant n équivalents de chlorure d'ammonium. Néanmoins cette relation n'est pas tout à fait exacte.

Les densités des dissolutions d'un seul et même sel dans l'eau ne sont pas, comme on pourrait le croire, telles que les excès de leurs valeurs sur l'unité soient proportionnels aux masses de sel dissoutes. Ce serait à peu près le cas qui se présenterait si une solution saline pouvait se mélanger avec l'eau sans variations de volume ; mais il se produit régulièrement une contraction : le volume de la dissolution étendue devient plus petit et par suite le poids spécifique devient plus grand que celui qu'indique le calcul.

Toutes ces relations deviennent beaucoup plus claires, si l'on considère les changements de volumes au lieu de ceux des poids spécifiques.

W. Ostwald a fait en 1878 des expériences sur les variations de volume qui accompagnent les réactions chimiques dans les solutions aqueuses, expériences qui conduisent aux conclusions générales suivantes :

Si l'on neutralise un acide par une base, les deux corps étant dissous dans l'eau, il se produit une augmentation de volume si la base est de la potasse ou de la soude, une diminution de volume si c'est de l'ammoniaque. Le changement de volume dépend de la nature de l'acide ; il s'élève à 20 centimètres cubes, si l'on mélange 1 litre de dissolution normale de potasse avec un litre d'acide chlorhydrique normal, et n'est que de 6,3 centimètres cubes si l'on emploie la potasse et l'acide isobutyrique.

Si l'on compare les changements de volume qui se produisent par l'action sur une base de différents acides A_1, A_2, A_3 , avec les changements de volume que donne une autre base avec les mêmes acides, on trouve que les différences sont les mêmes pour tous les acides, c'est-à-dire ne dépendent pas de leur nature. De même les différences des changements de volume, qui se produisent dans l'action de plusieurs acides sur une même base, ont la même valeur pour une base quelconque.

Les changements de volume dans la formation des sels s'obtiennent donc par l'addition de deux facteurs, dont le premier n'est déterminé que par l'acide, et l'autre par la base seulement; la nature particulière du sel formé n'a aucune influence sur la réaction, en supposant que tout reste dissous.

Le rapport de ce fait avec la loi formulée par Valson sur les modules est évident.

Le volume d'une dissolution saline est donné par la formule

$$v = a + b + d_a + d_b;$$

il est égal à la somme des volumes occupés par la dissolution de l'acide et par la dissolution de la base, plus le changement de volume d_a dépendant de l'acide seulement, et plus le changement de volume d_b dépendant de la base seulement.

Si l'on écrit la formule

$$v = (a + d_a) + (b + d_b),$$

on voit encore mieux que le volume d'une dissolution saline est égal à la somme de deux volumes, dont l'un ne dépend que de l'acide et l'autre de la base seulement. Comme les volumes sont les inverses des densités, et comme ces valeurs sont très peu différentes de l'unité, de telle sorte qu'on peut écrire

$$\frac{1}{1 + \alpha + \beta} = 1 - \alpha - \beta$$

(où α et β représentent les modules), on voit que la loi sur les modules de densité n'est qu'un corollaire de la loi sur les volumes.

Les relations énoncées plus haut nous montrent que dans les réactions qui accompagnent la formation des sels la nature du sel formé n'exerce aucune influence spécifique, et que ce n'est que la nature des deux composants qui intervient. Cette circonstance nous rappelle la conclusion déjà indiquée, et que nous étudierons plus tard d'une façon plus approfondie, que, dans une dissolution saline, les deux composants des sels, le métal et le radical acide, sont à peu près indépendants l'un de l'autre.

LIVRE V

STOECHIMÉTRIE DES CORPS SOLIDES

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Les corps solides diffèrent des liquides en ce qu'ils possèdent non seulement un volume propre, mais aussi une forme propre. A côté des causes qui maintiennent invariable dans les liquides l'éloignement des plus petites particules, et qui par là déterminent le volume de ces derniers, il en existe, dans les solides, qui maintiennent invariable la position réciproque de ces particules, et par là déterminent la forme du corps. D'après l'hypothèse moléculaire, un corps solide est donc un corps dont les molécules s'influencent mutuellement de telle façon que leur déplacement est rendu très difficile. On peut s'expliquer un pareil état en supposant que dans les actions réciproques des molécules leur forme même intervient, ce qui fait qu'elles agissent d'une manière différente dans les différentes directions, et exigent une dépense de travail lorsqu'on modifie leurs positions réciproques.

Il y a une transition continue entre les liquides et les solides. A mesure que le frottement interne d'un liquide augmente, ce dernier prend de plus en plus les propriétés d'un corps solide. L'expérience suivante montre bien que des corps que l'on considère indubitablement comme des solides, le verre par exemple, conservent encore un reste des propriétés des liquides : une longue barre de verre horizontale, soutenue seulement à ses extrémités, se déforme peu à peu et se

courbe. Les particules obéissent, comme celles des liquides, aux lois de la pesanteur, mais d'une façon infiniment plus lente.

Outre cette propriété de changer lentement de forme, que possèdent vraisemblablement tous les corps solides, quoique à des degrés très différents, ils possèdent la propriété générale d'éprouver des changements de forme temporaires, disparaissant avec la cause qui les a provoqués. Nous devons distinguer ici deux propriétés, essentiellement différentes : l'une est une variation de forme sous l'influence d'une pression extérieure également répartie sur toute la surface et qui correspond en tous points à la compressibilité des liquides ; l'autre est particulière aux corps solides et apparaît lorsqu'on les soumet à des variations de forme telles que flexions, torsions, etc. Cette dernière propriété est appelée *élasticité*. On ne peut, il est vrai, la faire apparaître isolément, car toutes les variations de forme indiquées plus haut sont accompagnées de variations de volume ; les *coefficients d'élasticité* donnés par l'expérience sont fonctions des deux valeurs.

Les corps solides se présentent sous deux états essentiellement différents, que l'on désigne par les mots *état amorphe* et *état cristallin*. Les solides du premier groupe peuvent seuls se relier d'une manière continue aux liquides. On peut les considérer comme des liquides à très grand frottement interne. L'état cristallin est d'un ordre tout autre. Ici les molécules ne sont pas placées d'une manière quelconque comme dans les liquides et les solides amorphes : la forme des molécules provoque une disposition régulière des petites particules, qui se traduit par une limitation extérieure régulière et par des propriétés variables suivant les directions.

Pour se rendre compte de la différence des deux états par une image, que l'on se figure le corps amorphe comme un tas de briques jetées pêle-mêle, tandis que les corps cristallisés seraient représentés par des briques rangées d'une manière régulière.

Nous remarquerons ici que, si ce dernier groupement est généralement *le plus dense*, il ne l'est pas *nécessairement*. On peut ranger les briques en laissant des intervalles réguliers de telle façon qu'elles occupent un volume total plus grand que si elles étaient pêle-mêle. Cela explique que, dans certains cas, rares, il est vrai, la densité d'un corps à l'état cristallisé peut être plus faible qu'à l'état amorphe ou liquide.

CHAPITRE II

FUSION ET SOLIDIFICATION

On a indiqué plus haut que l'état solide amorphe était la continuation régulière de l'état liquide. Il n'y a jamais de passage brusque d'un état à l'autre, et, en particulier, les corps amorphes n'ont pas de véritable point de fusion. En ce sens on peut comparer ce passage à la liquéfaction des gaz sous une pression supérieure à la pression critique. Le passage de l'état liquide à l'état cristallisé est, par contre, instantané ; il a lieu à une température donnée, à laquelle les deux états peuvent avoir lieu simultanément, mais en dehors de laquelle l'un ou l'autre est seul stable. Ce passage est comparable à la liquéfaction d'une vapeur au-dessous de la pression critique ; l'analogie des deux phénomènes s'étend en réalité très loin.

Si l'on refroidit lentement et avec précautions un liquide, capable de cristalliser, il n'y aura généralement pas de cristallisation à la température à laquelle les deux états peuvent coexister : le liquide se rapprochera progressivement de l'état amorphe solide. De tels liquides, mis en contact avec de faibles quantités du corps cristallisé, prennent immédiatement l'état cristallin, d'une façon plus ou moins complète ; la chaleur mise en liberté par la solidification les chauffe, mais naturellement jamais au-dessus du point de fusion.

Si l'on s'arrange de façon à ce qu'il y ait dès le début un peu de la modification cristalline, le phénomène de la *surfusion*, que l'on vient de décrire, ne se produit pas ; à une température déterminée, le passage de l'état liquide à l'état solide a lieu régulièrement. La température reste constante pendant toute la transformation ; la chaleur perdue par rayonnement et par conductibilité est exactement remplacée par

la chaleur que la solidification met en liberté, jusqu'à ce que tout soit solidifié.

Sous ce rapport, il y a analogie complète avec les vapeurs. Celles-ci aussi peuvent se maintenir au-dessous du point de liquéfaction, mais cet état cesse aussitôt qu'il y a un peu de corps à l'état liquide en présence.

Pour le phénomène inverse, il n'y a rien d'analogue dans les corps cristallisés à l'état de liquides surchauffés. Si on chauffe les corps cristallisés jusqu'à une température donnée, qui coïncide avec leur température de solidification, ils commencent à se liquéfier ou à fondre ; la température reste constante, toute la chaleur fournie servant à la liquéfaction, tant que le corps n'est pas complètement liquide.

L'analogie avec le passage de l'état liquide à l'état gazeux existe aussi en ce sens que la température de fusion dépend de la pression aussi bien que la température d'ébullition. Mais, tandis que celle-ci croît toujours avec la pression (la vapeur occupant toujours un espace plus grand que le liquide), la température de fusion ne s'élève par augmentation de pression que si le corps augmente de volume en fondant, ce qui est d'ailleurs le cas général ; si le volume diminue par la fusion, ce qui a lieu par exemple pour la glace, la température de fusion s'abaisse quand la pression augmente (Thomson, 1849 ; Bunsen, 1850). Les différences dues aux variations de pression sont très faibles ; dans le cas de l'eau on a une variation de température de 0^o,007 pour une variation de pression de 1 atmosphère.

La solidification d'un liquide en surfusion par le contact avec un cristal du même corps est produite exclusivement par le cristal. Si, par exemple, on plonge dans de l'hyposulfite de soude fondu et refroidi à la température ordinaire une baguette de verre recouverte du même sel cristallisé, il se formera aussitôt une masse cristalline adhérente à la baguette. Si on retire cette baguette de façon à ce qu'il ne reste pas de cristal dans le liquide, ce dernier ne se solidifie plus et conserve l'état liquide tant qu'il n'y aura pas de cristal en présence. L'état des liquides en surfusion n'est pas instable en lui-même, comme on l'a dit souvent, il ne l'est qu'en présence d'une petite parcelle du corps à l'état solide.

On peut se faire une représentation très nette de ce phénomène en s'appuyant sur la théorie moléculaire. Dans un liquide, les molécules se meuvent d'une manière quelconque et sont placées d'une manière quelconque les unes par rapport aux autres. Un cristal du même corps introduit dans le liquide se liquéfiera, si la température est supérieure au point de fusion, la force vive des molécules étant supérieure

au travail nécessaire pour désagréger le cristal. Si la température est exactement égale au point de fusion, il y a équilibre.

En un espace de temps donné, le cristal perd autant de molécules par dissolution qu'il en gagne de nouvelles ; ses dimensions ne varient pas en général.

Si enfin la température est inférieure au point de fusion, le nombre de molécules que le cristal perd par dissolution est moindre que celui des molécules reçues : le cristal croît.

Mais, si on laisse le liquide se refroidir sans le mettre en contact avec un cristal, rien ne déterminera un arrangement régulier des molécules, et il y aura « surfusion ». La force vive des molécules diminue : elles se rapprochent de plus en plus, et il pourra alors se faire que, parmi toutes les dispositions diverses provoquées par les mouvements des molécules, il y ait précisément celle qui corresponde à une disposition régulière et particulièrement stable, celle que nécessite le phénomène de la cristallisation. Ce sont là les circonstances dans lesquelles le liquide cristallise spontanément ; au noyau cristallin formé s'ajoutent alors d'une manière régulière les molécules disposées d'une manière favorable, jusqu'à ce que la chaleur fournie par la cristallisation ait fait atteindre le point de fusion, pour laquelle le nombre de molécules cristallines dissoutes égale le nombre de molécules cristallines formées.

Si l'on introduit dans le liquide en surfusion, avant qu'il n'y ait cristallisation spontanée, un cristal de même nature, le phénomène décrit plus haut a lieu immédiatement ; si on éloigne les cristaux formés, il n'y a plus de cause pour que le liquide cristallise.

D'après cela, la possibilité d'obtenir la surfusion dépend évidemment de la facilité avec laquelle les molécules peuvent accidentellement prendre la position régulière qui est nécessaire à la cristallisation. Par suite, des liquides très fluides sont plus difficiles à mettre en surfusion que des liquides visqueux, et, pour un même liquide, la cristallisation a lieu d'autant plus facilement, qu'il est en plus grande quantité. En effet, pour que celle-ci ait lieu, il suffit qu'il y ait en un endroit quelconque la disposition moléculaire voulue ; la probabilité, pour que ce fait ait lieu, croîtra évidemment en même temps que le nombre des molécules, c'est-à-dire que la quantité de liquide en surfusion.

CHAPITRE III

DISSOLUTIONS DES SOLIDES DANS LES LIQUIDES

La dissolution des solides dans les liquides et la séparation d'un solide d'une dissolution présentent une grande analogie avec le phénomène de la vaporisation et de la liquéfaction.

Si l'on met un corps solide cristallisé en contact avec un liquide approprié, le corps se répartira dans le liquide, c'est-à-dire se dissoudra. Ce phénomène durera jusqu'à ce que l'on ait obtenu dans le liquide une concentration déterminée, qui dépend à la fois de la nature des deux corps et de la température : alors il y a équilibre. L'analogie avec la vaporisation est complète, surtout si l'on se souvient que les corps dissous ont une pression propre, la pression osmotique (v. p. 148) ; la dissolution et la vaporisation ont lieu jusqu'à ce qu'une certaine pression soit atteinte.

L'équilibre entre la dissolution et le corps solide est produit par l'action réciproque des deux corps, et dépend par suite de leurs natures. On peut assigner à chaque solide, par rapport à un liquide donné et à une température donnée, une *tension de dissolution* déterminée, de même que chaque liquide possède une tension de vapeur bien définie ; la dissolution, de même que la vaporisation, se produira jusqu'à ce que la contre-pression soit devenue égale à cette tension de dissolution. (Nernst, 1889.)

Par suite, la solubilité d'une combinaison chimique n'est déterminée que si l'on définit bien nettement le corps solide que l'on considère. Le sulfate de chaux *anhydre* se dissout dans l'eau en bien plus grande quantité que le gypse, sulfate hydraté. On ne peut donc pas parler

d'une solubilité du sulfate de calcium, mais seulement de la solubilité du sel anhydre, ou de celle du sel hydraté.

On a beaucoup étudié, aussi bien pour des raisons théoriques que des raisons pratiques, la solubilité des différents corps solides et, en particulier, des sels dans l'eau.

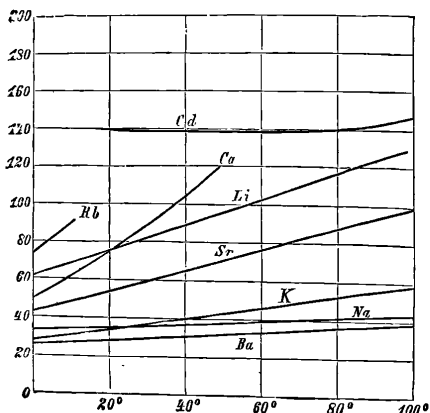


FIG. 19. — Chlorures.

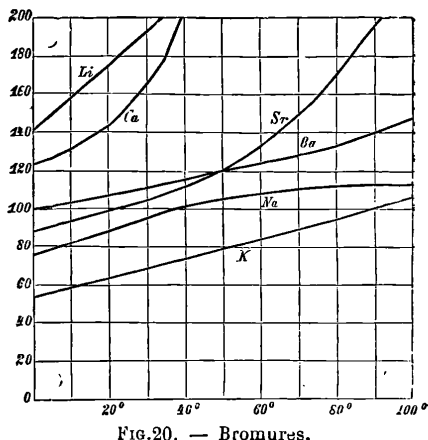


FIG. 20. — Bromures.

Le meilleur moyen pour représenter la relation entre la température et la solubilité est de tracer une courbe rapportée à deux axes rectangulaires, les températures étant portées en abscisses, les quantités dissoutes par 100 par-

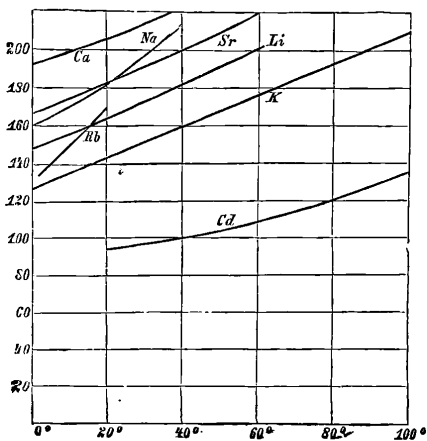


FIG. 21. — Iodures.

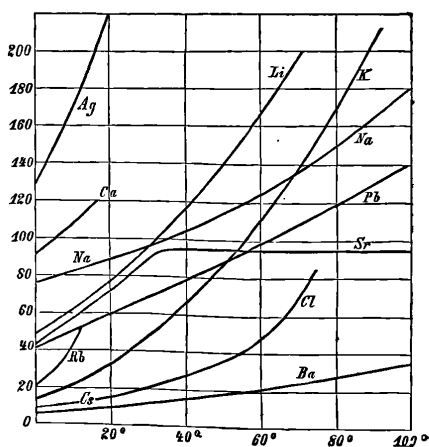


FIG. 22. — Azotates.

ties du dissolvant en ordonnées. De pareilles courbes sont représentées figures 19, 20, 21 et 22. Comme on le voit, la plupart des courbes de solubi-

lité ont leur concavité tournée vers le haut, de même que les courbes de tension de vapeur. Il existe cependant des corps dont la solubilité décroît lorsque la température croît, comme par exemple l'hydrate de calcium, l'isobutyrate de calcium, etc. Une relation étroite existe entre l'influence de la température sur la solubilité, et la variation de température produite par la dissolution. Quand l'addition d'une petite quantité du corps dissous à une solution presque saturée détermine un abaissement de température, la solubilité augmente à mesure que la température s'élève, et inversement. C'est là un cas particulier d'un principe tout à fait général : lorsque, dans un système en équilibre, on fait varier, par une intervention extérieure, l'une des conditions de l'équilibre, les phénomènes concomitants ont lieu dans un sens tel qu'ils s'opposent à la variation produite.

Certaines courbes sont évidemment composées de plusieurs portions distinctes : par exemple, pour l'azotate de strontium (*fig. 22*). Dans ce cas, les deux parties de la courbe correspondent à des corps solides différents, généralement à des hydrates contenant plus ou moins d'eau.

Beaucoup d'erreurs ont été causées par la négligence de ce fait que la solubilité ne peut être définie que par rapport à un solide bien déterminé.

Si l'on dissout dans l'eau du sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, la proportion de sel dissous croît avec la température jusqu'à 33 degrés. Au-dessus de cette température la solubilité décroît, et à 100 degrés elle est environ la moitié de ce qu'elle est à 33 degrés. On explique ordinairement ce fait en admettant qu'au-dessous de 33 degrés le sel dissous est hydraté, tandis qu'il est anhydre au-dessus de cette température. Cette explication est inexacte, car les propriétés des solutions de sulfate de sodium ne présentent aucune discontinuité à 33 degrés.

Une explication plus exacte est la suivante : le sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ n'existe qu'au-dessous de 33 degrés ; si on l'échauffe au-dessus de cette température, les cristaux fondent et donnent du sel anhydre.

Le point anguleux dans la courbe de solubilité à 33 degrés ne provient donc pas de ce qu'il y a dans la solution différents sels, mais bien de ce qu'il y a en présence de la dissolution des sels d'espèces différentes.

La solubilité entre 0 degré et 33 degrés est celle du sulfate hydraté ; à partir de 33 degrés, c'est celle du sulfate anhydre ; les deux courbes se coupent à 33 degrés. On peut poursuivre la solubilité du sulfate anhydre même au-dessous de 33 degrés, en mettant dans la solution du sel anhydre ; la solubilité est bien plus grande que celle du sel de Glauber.

Ces considérations permettent aussi d'expliquer les phénomènes des solutions dites sursaturées.

Si on laisse une solution saline refroidir ou s'évaporer, il n'y a en général pas de raison pour qu'il se dépose un corps solide. Si cependant, à un moment où la pression osmotique dans la solution dépasse la tension de dissolution d'un des sels que la solution peut déposer, on met en contact avec le liquide une parcelle de ce corps, il y a un dépôt rapide du sel jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. On dit que de pareilles solutions sont sursaturées, mais il est bien clair que la sursaturation ne peut se rapporter qu'à un corps solide bien déterminé ; sinon, une pareille expression n'aurait aucun sens.

Une solution de sulfate de sodium refroidie à assez basse température peut laisser déposer aussi bien le sel $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ que le sel $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$. Comme le premier est plus soluble que le second, on peut établir des solutions telles qu'en les mettant en contact avec $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$ elles cristallisent immédiatement, tandis qu'elles peuvent encore dissoudre de petites quantités de $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, et par suite ne sont pas saturées par rapport à ce sel. Si l'on refroidit encore de pareilles solutions, elles peuvent être sursaturées par rapport à ces deux sels. Le caractère relatif des deux phénomènes est ici bien manifeste.

L'hypothèse moléculaire rend compte de ces phénomènes de la même manière que pour la fusion et la solidification, si bien qu'on peut rapporter presque textuellement les explications données plus haut.

Par le contact d'un corps soluble avec un dissolvant, les molécules du premier acquièrent la faculté de se mouvoir librement ; elles passent dans le dissolvant, et cela tant que le nombre des molécules perdues par le solide n'est pas égal au nombre des molécules reçues. Ceci dépend évidemment du nombre de molécules contenues dans l'unité de volume du dissolvant, c'est-à-dire de la concentration. Si le solide est mis en contact avec une solution de concentration plus grande, il recevra plus de molécules qu'il n'en enverra ; la solution est « sursaturée », et le cristal croît. Si on l'éloigne, la cause de dépôt disparaît, et la solution reste sursaturée. La cristallisation spontanée d'une solution sursaturée dépend des mêmes conditions que celle d'une masse liquide en surfusion ; il suffira donc de se reporter aux considérations exposées plus haut.

Pour terminer, nous ajouterons que les considérations précédentes sont valables non seulement pour les solutions dans l'eau, mais aussi pour les autres dissolvants et pour les corps en fusion. En particulier, elles jouent un rôle décisif, trop négligé jusqu'ici, dans la cristallisation des silicates fondus, telle qu'elle a lieu dans les laves et autres matières éruptives, et forment la base de l'explication de ces phénomènes très importants au point de vue géologique.

Les considérations exposées plus haut permettent de tenter l'explication de toute une classe de phénomènes qui, jusqu'ici, avait présenté les plus grandes difficultés : la solubilité des *mélanges salins*. Il y a sur ce sujet des travaux de Kopp (1840), Karsten (1841), Hauer (1860), et notamment Rüdorff (1873), travaux dont voici les principaux résultats :

Certains sels, mis simultanément au contact de l'eau, se dissolvent de façon à former une solution de composition déterminée à une température donnée, cette composition étant indépendante de la quantité des sels employés, pourvu qu'il y en ait un excès. Tels sont les chlorures et les azotates alcalins, l'azotate de potassium avec l'azotate de plomb, le chlorure de baryum et le chlorure d'ammonium, le sulfate de sodium et le sulfate de cuivre, le chlorure de sodium et le chlorure de cuivre.

D'autres sels ont la propriété de se déplacer mutuellement de leurs solutions, ce qui fait qu'on peut obtenir des solutions saturées très différentes, suivant la proportion relative des sels employés. Ces sels se divisent en deux groupes : ou bien ils sont isomorphes, ou bien ils peuvent former des sels doubles. Les deux groupes se comportent d'une manière différente, ce qui n'avait pas été observé jusqu'ici. Si dans la solution d'un sel double on dissout par élévation de température l'un des sels constituants et qu'on laisse cristalliser, on trouve que dans la solution restante la proportion de l'autre sel a diminué. En répétant cette opération, on obtient finalement une *solution de composition constante* dont on ne peut plus déplacer une nouvelle portion de sel. Le même fait a lieu pour l'autre composant. Au lieu de la solution unique que donnent les groupes de sels de la première espèce, on peut donc obtenir *deux* solutions limites de composition constante, ainsi que toutes les compositions intermédiaires.

Les sels isomorphes enfin se déplacent en général d'une manière complète lorsque, à plusieurs reprises, on traite la solution chaude par un excès de l'un des sels, et qu'on laisse cristalliser.

L'explication de ces faits est facile d'après les principes posés plus haut. Comme l'état de la solution est déterminé par celui du corps solide, qui est en contact avec elle, on obtiendra une solution de composition constante toutes les fois que la composition du solide sera elle-même constante. C'est le cas des sels qui ne cristallisent pas ensemble, ni comme sels doubles, ni comme mélanges isomorphes. Ces sels précipitent des solutions à chaud de leurs mélanges sans changer de composition, et la solution est saturée par rapport à chacun d'eux, quelles que soient du reste les proportions des sels en présence.

Le phénomène est complètement analogue à la vaporisation de liquides non miscibles, pour lesquels la vapeur a une composition complètement indépendante du rapport des quantités des deux liquides.

Quand on dissout un sel double, on obtient une solution saturée par rapport à ce sel. Si l'on ajoute à une pareille solution un excès de l'un des composants, un nouveau facteur entre en jeu, la solubilité du sel simple. Si ce dernier est en quantité suffisante, il se formera finalement une solution qui sera saturée à la fois par rapport au sel double et par rapport au sel simple en excès, solution dans laquelle le premier sera dissous en bien moindre quantité que dans la solution saturée uniquement par rapport à ce sel double. Les mêmes considérations sont valables pour un excès de l'autre composant ; ici aussi il devra y avoir une solution saturée simultanément pour le sel simple et le sel double. Il y aura donc, en somme, trois solutions saturées : l'une pour le sel double seulement, et les deux autres pour le sel double et chacun des deux sels simples. Entre ces deux dernières peuvent exister toutes les solutions intermédiaires ; mais au contact du corps solide elles ne représentent pas un système stable et sont soumises à une transformation lente et régulière.

Pour les corps enfin qui peuvent donner des mélanges isomorphes dans tous les rapports, il y a un point de saturation pour chaque mélange. L'équilibre s'établit relativement à un corps solide (le mélange salin isomorphe déposé) qui peut avoir toutes les compositions intermédiaires entre les deux corps à l'état de pureté, et il ne peut pas être question d'une solubilité déterminée.

CHAPITRE IV

CRISTAUX

On a déjà cité, à plusieurs reprises, la propriété que possèdent souvent les corps solides d'avoir leurs particules rangées suivant une disposition régulière. Ce mode d'arrangement se fait sentir dans toutes les propriétés où des directions entrent en jeu, c'est-à-dire dans la limitation extérieure, l'élasticité, les propriétés optiques, la conductibilité de la chaleur, etc. Tandis que dans un corps amorphe, comme le verre, ces propriétés ont la même valeur dans toutes les directions, dans les cristaux (on désigne ainsi les corps à structure régulière) ces propriétés ne sont égales que dans des directions parallèles; pour d'autres directions elles sont généralement différentes.

Parmi les propriétés dont il est ici question, celle qui a été étudiée la première et dont les lois ont été le mieux approfondies est la forme extérieure. La première loi a été énoncée de la façon suivante par N. Steno (1669) : La forme et la grandeur des faces sont variables pour les cristaux d'un même corps, mais les angles dièdres sous lesquels les faces se coupent sont constants.

Haüy (1781) trouva ensuite entre les différentes faces d'un même cristal une relation régulière qu'il exprima comme il suit : Si l'on se figure, ce qui est toujours possible, que les formes les plus simples d'un cristal sont construites au moyen d'éléments prismatiques dont les faces aient des angles et des proportions déterminées, on peut toujours, à l'aide des mêmes éléments prismatiques, construire toutes les autres formes existantes de ce même cristal, les plans déterminés par les angles dièdres des prismes élémentaires formant les faces du cristal.

La forme actuelle de la cristallographie lui a été donnée par Weiss

(1809), qui eut l'idée de rapporter les différentes formes cristallines à des *systèmes d'axes*. Les deux lois indiquées plus haut correspondent, dans cet ordre d'idées, aux énoncés suivants : 1° chaque substance possède un système d'axes particuliers dont les angles et les longueurs relatives ont des valeurs bien déterminées ; 2° les différentes faces du cristal, transportées parallèlement à elles-mêmes de façon à passer par un point d'un axe, déterminent sur les autres axes des longueurs qui sont entre elles dans des rapports rationnels simples.

A ces deux lois il faut joindre encore la *loi de symétrie*, qui fut partiellement découverte par Haüy. Elle n'a été établie complètement que beaucoup plus tard, par von Lang (1865) : Les cristaux sont, en général, des figures symétriques, c'est-à-dire qu'on peut les couper par des plans tels que les parties du cristal situées de part et d'autre soient comme un objet et son image par réflexion. Le nombre et la disposition de ces plans diffèrent d'un cristal à l'autre et permet ainsi une classification systématique des cristaux.

On partage, d'après leur symétrie, les cristaux en six groupes, que nous allons brièvement étudier, autant toutefois que leur connaissance peut nous être utile pour le but que nous nous proposons.

Le système le plus simple et le moins régulier est le système *asymétrique*. Le système d'axes auquel on le rapporte se compose de trois axes de longueurs différentes inclinés les uns sur les autres. Il n'y a pas de plan de symétrie, et toute la régularité du système se réduit à ce que, dans un cristal complètement formé, à chaque face correspond une face opposée parallèle. Si l'on mène par les extrémités des axes les huit faces possibles, on obtient la forme fondamentale du système dans laquelle deux faces opposées seulement sont égales. Comme formes indépendantes du système asymétrique, il n'y a donc que des couples de faces parallèles.

Dans le système *monosymétrique*, il y a un plan de symétrie. Le système d'axes se compose de deux axes qui se coupent sous un angle quelconque et d'un troisième axe perpendiculaire au plan (de symétrie) formé par les deux premiers. A un plan quelconque, qui rencontre les axes, correspond un deuxième plan, symétrique du premier, c'est-à-dire placé comme l'image du premier dans le plan de symétrie considéré comme un miroir.

A chacun de ces plans correspond, en outre, un plan opposé parallèle ; les formes du système monosymétrique se composent donc de *prismes* à quatre faces. Chacun d'eux peut se transformer en un couple de plans en laissant diminuer indéfiniment deux angles opposés. Toutes les formes du système monosymétrique sont des prismes indéfinis et

des couples de plans. Aussi la forme octaédrique fondamentale que l'on obtient en menant huit plans par les extrémités des axes n'est-elle autre chose que la combinaison de deux prismes indépendants.

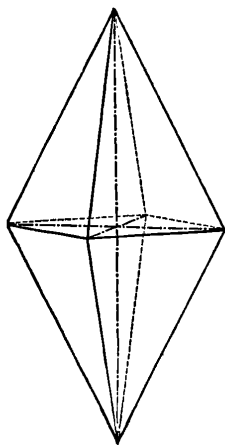


FIG. 23.

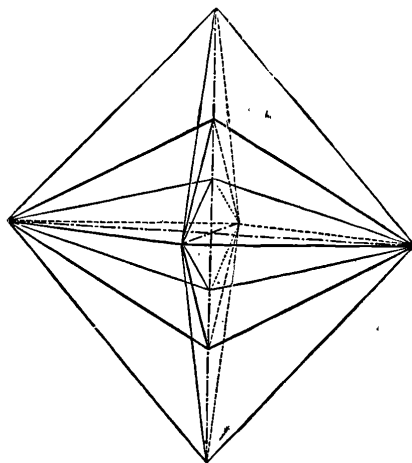


FIG. 24.

Dans le système *rhombique*, il y a trois plans de symétrie, et le système d'axes se compose de trois droites de longueurs inégales, se coupant à angle droit.

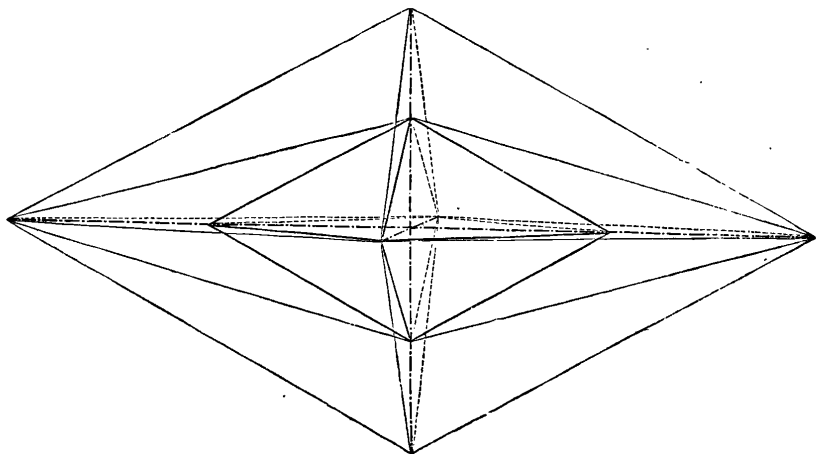


FIG. 25.

Si l'on mène un plan quelconque coupant les axes, le premier plan de symétrie détermine un deuxième plan disposé symétriquement. Le deuxième plan de symétrie double le nombre des plans ; il y en a par

suite quatre. Le troisième plan de symétrie (conséquence nécessaire de l'existence des deux premiers) ne provoque plus de plans nouveaux, mais détermine seulement les plans parallèles opposés : il se formera donc une figure octaédrique fermée (*fig. 23*) : la *pyramide rhombique*. En prenant une pareille forme pour forme fondamentale, on peut, par application de la loi fondamentale de la cristallographie, déduire des pyramides nouvelles en multipliant ou divisant rationnellement un ou deux axes (*fig. 24 et 25*).

Si l'un des axes s'allonge indéfiniment, la pyramide se transforme à la limite en un prisme parallèle à cet axe, prisme qui peut être de trois espèces, suivant qu'il est parallèle à l'un ou l'autre des trois axes. Si on fait croître aussi indéfiniment un deuxième axe, les prismes se transforment en couples de plans, dont il existe aussi trois espèces, chacune étant perpendiculaire à l'un des trois axes. Les figures du système rhombique se composent donc de ces trois formes fondamentales.

Si deux plans de symétrie du système rhombique deviennent *équivalents*, on obtient le système *quadratique*. Suivant la condition indiquée plus haut, les axes situés dans les plans équivalents sont égaux ; le système d'axes se compose donc de trois axes rectangulaires, dont deux égaux. Si l'on mène par la bissectrice de l'angle de ces deux axes et le troisième axe un plan, les deux axes sont symétriques par rapport à ce plan. Ce plan et celui qu'on peut lui mener perpendiculairement par le troisième axe sont des plans de symétrie ; le système rhombique a donc cinq plans de symétrie.

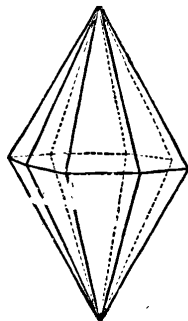


FIG. 26.

Si l'on mène un plan quelconque coupant le système des axes, le premier plan de symétrie en exigera un second, le deuxième plan de symétrie quatre, et le troisième huit. Le quatrième et le cinquième plans de symétrie n'en engendreront pas de nouveaux, mais détermineront seulement des plans opposés parallèles. La forme générale

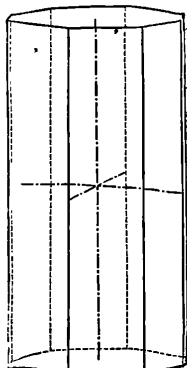


FIG. 27.

est donc composée de seize faces planes ; c'est une double pyramide octogonale (*fig. 26*) ; on l'appelle pyramide biquadratique. Elle peut prendre différentes formes si l'on fait varier dans des rapports rationnels soit l'axe inégal, dit *axe principal*, soit l'un des deux axes égaux ou *axes secondaires*.

Si l'on fait s'éloigner de plus en plus le point d'intersection du pre-

mier avec l'axe principal, on obtient à la limite des prismes biquadratiques (*fig. 27*).

Si les deux axes secondaires sont coupés à des distances égales de l'origine, une face sur deux disparaît, et l'on obtient une figure à huit

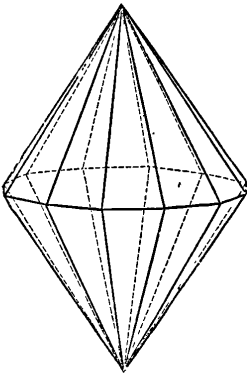


FIG. 28.

faces, la pyramide quadratique. On obtient une figure très analogue en laissant croître indéfiniment l'un des axes secondaires. Les deux figures se transforment, par allongement de l'axe principal, en prismes à quatre faces. Par un allongement simultané des deux axes secondaires on peut enfin obtenir

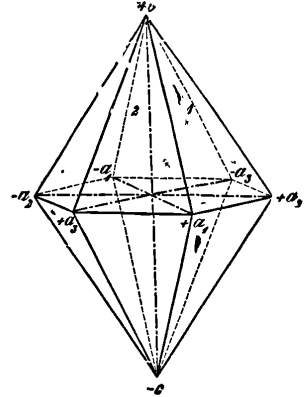


FIG. 29.

une coupe de plans perpendiculaires à l'axe principal.

Un système qui se rapproche sous beaucoup de rapports du système quadratique est le système *hexagonal*; on l'obtient en menant par une droite [(axe principal), non pas quatre plans de symétrie à 45 degrés, mais trois seulement faisant entre eux des angles de 60 degrés. On a

ainsi un système d'axes qui se compose de trois droites dans un plan, se coupant à 60 degrés et d'une quatrième perpendiculaire à ce plan.

La forme la plus générale est une pyramide double, à douze faces (*fig. 28*), qui, par une simplification progressive, donne la pyramide hexagonale (*fig. 29*),

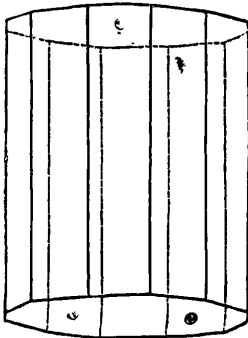


FIG. 30.

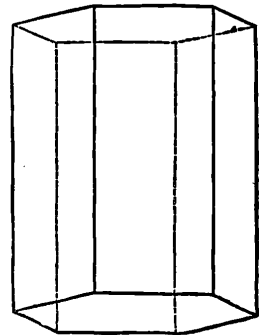


FIG. 31.

le prisme dihexagonal (*fig. 30*) et le prisme hexagonal (*fig. 31*), ce dernier pouvant être obtenu de deux manières différentes, et enfin un couple de plans perpendiculaires à l'axe principal. Les déductions sont analogues à celles dont on s'est servi pour le système quadratique.

Le système *régulier* apparaît lorsqu'on donne des valeurs égales à

tous les plans de symétrie du système quadratique. Le système des axes se compose alors de trois droites rectangulaires de même longueur; aux trois plans de symétrie principaux viennent s'en ajouter encore six autres. Le groupement de seize faces, donné comme forme la plus générale pour le système quadratique, se répète pour chacun des trois axes: la forme la plus générale du système régulier est donc un polyèdre à quarante-huit faces.

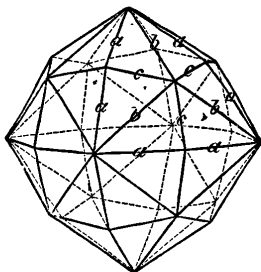


FIG. 32.

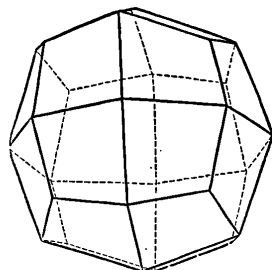


FIG. 33.

Par des simplifications progressives, cet hexakisoctaèdre (*fig. 32*) se transforme successivement en toutes les autres formes du système régulier. Si l'on fait l'un des axes égal à l'unité, et les deux autres égaux au même multiple de l'unité, on obtient l'ikositétraèdre (*fig. 33*). Si l'on fait deux axes égaux à l'unité, on obtient l'octaèdre pyramidal (*fig. 34*). Si enfin les trois axes deviennent égaux, on a la forme fondamentale de l'octaèdre

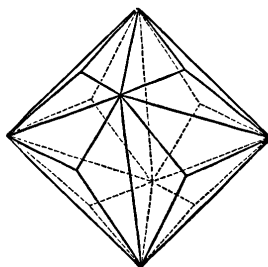


FIG. 34.

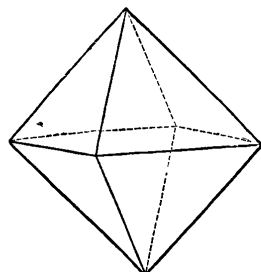


FIG. 35.

(*fig. 35*). Lorsque l'un des axes croît indéfiniment, l'hexakisoctaèdre

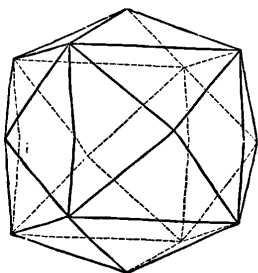


FIG. 36.

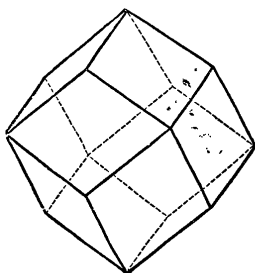


FIG. 37.

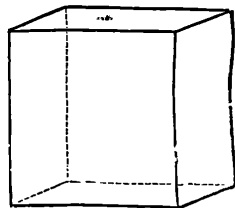


FIG. 38.

donne la pyramide cubique (*fig. 36*); si en même temps deux autres

axes deviennent égaux, on a le dodécaèdre rhomboédrique (*fig. 37*); si enfin deux axes ne sont coupés qu'à l'infini, on obtient le cube (*fig. 38*).

Outre ces formes qui s'obtiennent par le développement complet de toutes les faces nécessitées par la symétrie, il en existe d'autres qui diffèrent de celles-ci par l'absence régulière de certaines faces.

De pareilles formes hémihédriques¹ sont très répandues dans le système régulier qui est cependant le plus symétrique de tous; on en trouve aussi des exemples dans les systèmes quadratique et hexagonal. Nous ne pouvons entrer dans des considérations plus étendues à ce sujet, d'autant plus qu'elles se trouvent dans tous les traités de cristallographie.

On a déjà fait ressortir que les formes cristallines régulières, dont on vient de parler, n'étaient que la manifestation extérieure de la régularité qui règne dans la disposition intérieure.

La question qui se pose maintenant est donc de savoir si l'on ne peut pas se faire une représentation de cette régularité intime qui permettrait d'en déduire nécessairement ces formes particulières ainsi que les propriétés qui s'y rapportent, et qu'on étudiera plus tard. Des essais en ce sens ont été tentés, en effet, par Frankenheim (1832-56), Bravais (1849), Mœbius (1849) et Sohncke depuis 1867, et ont enfin conduit au résultat cherché.

Représentons-nous, dans l'espace, un système de point répondant à la condition que la disposition soit la même autour d'un point quelconque. Si l'on réunit par une droite deux points voisins, cette droite prolongée dans les deux sens rencontrera d'autres points dont les intervalles seront égaux à l'intervalle des deux premiers, d'après ce que nous avons supposé; cette droite réunira donc une série indéfinie de points équidistants. Si du premier point on mène une autre droite passant par un autre point voisin, les considérations précédentes lui seront aussi applicables. Il en sera encore de même pour toute parallèle à la première droite menée par un des points de la deuxième, et inversement. Les deux séries de parallèles obtenues par cette construction sont dans un même plan, et leurs points d'intersection contiennent tous les points du système. La disposition caractéristique pour un cristal se compose donc dans un plan de deux séries de droites parallèles, se coupant sous un certain angle. Si l'on ajoute la condition que les deux droites menées du point initial soient menées vers les deux points voisins les plus

¹ Les formes incomplètes sont, en général, désignées sous le nom de formes mériédriques. Le mot hémihédrique s'applique aux formes dans lesquelles il manque la moitié des faces qu'exigerait la symétrie du cristal. Ce cas est le plus fréquent, mais ce n'est pas le seul connu. Il existe des formes tétrahédriques dans lesquelles il manque les trois quarts des faces. (Trad.)

proches, on peut démontrer que l'angle des deux droites doit être compris entre 60 degrés et 120 degrés.

Si nous menons ensuite une troisième droite par le point initial et un point voisin non situé dans le plan précédemment considéré, les résultats trouvés plus haut s'appliquent pour chacune des parallèles menées par les points du plan. L'ensemble des points ainsi distribués régulièrement peut donc être représenté par les intersections de trois séries de plans parallèles, se coupant également sous des angles qui peuvent varier de 60 à 120 degrés. Si l'on ne donne aucune autre condition, on est dans le cas d'un système de moindre symétrie, du système *asymétrique*.

Ajoutons maintenant la condition qu'il y ait un *plan de symétrie*; ce plan sera évidemment perpendiculaire à celui qui est déterminé par deux séries de points, et divisera en deux parties égales l'angle formé par ces rangées de points; sans cela, la condition de symétrie ne pourrait être satisfaite. En outre, les distances comprises entre les lignes voisines, dans les deux systèmes de parallèles contenues dans le plan, doivent être égales; car, si l'on se figure l'une des séries de parallèles prolongée jusqu'à son intersection avec le plan de symétrie, cette série de parallèles exige une figure symétrique de l'autre côté du plan de symétrie.

Si maintenant l'on prolonge indéfiniment les parallèles des deux côtés, le réseau du plan est complètement déterminé. Par suite, un plan de symétrie exige dans un plan qui lui est perpendiculaire un réseau de points à maille rhombique, le plan de symétrie passant par une des diagonales de la maille. Pour ce qui est des points extérieurs à ce plan, nous rappelons d'abord que chaque plan mené par un de ces points parallèlement au plan précédemment considéré doit avoir un réseau identique. Nous pouvons donc obtenir ce deuxième réseau en déplaçant le premier d'une certaine longueur parallèlement à lui-même.

Mais la loi de symétrie doit être satisfaite. Or, comme la symétrie doublerait le nombre des points si le déplacement avait lieu d'une manière quelconque, il faut exécuter ce déplacement de façon que les points primitifs et leurs symétriques coïncident, c'est-à-dire que chaque point se meuve sur une parallèle au plan de symétrie.

Les projections des points extérieurs au plan de symétrie doivent donc tomber sur la diagonale des rhombes par lesquelles passent les plans de symétrie. On obtient alors comme forme fondamentale du grillage dans l'espace un parallélépipède à base rhombe dont deux faces latérales voisines ont même inclinaison sur la base. Si l'on mène les diagonales de la base et que l'on joigne leur point d'intersection au point correspondant de la face opposée, on obtient un *système d'axes* dans lequel les axes se coupent deux fois à angle droit, une fois à angle oblique. C'est ce qui caractérise le système *monosymétrique* ou *monoclinique*.

On peut encore obtenir la symétrie dans le plan d'une deuxième façon, en menant l'une des séries de points perpendiculairement au plan de symétrie, et l'autre parallèlement à ce dernier avec un éloignement différent du premier. La démonstration du fait que cet arrangement ne donne rien d'essentiellement différent du premier nous entraînerait trop loin; aussi la passerons-nous ici.

Supposons maintenant qu'il existe un deuxième plan de symétrie. Cela en

nécessitera un troisième, symétrique du second par rapport au premier, et un quatrième symétrique du premier par rapport au second. Chacun de ces nouveaux plans en produit trois autres, et ainsi de suite, indéfiniment.

Deux plans de symétrie quelconques en exigent donc un nombre infini d'autres, passant tous par l'intersection des deux premiers : ce qui est impossible (on obtiendrait une surface de révolution). Il faut donc prendre des cas particuliers, pour que le nombre des plans de symétrie reste fini. Ceci a lieu lorsque l'angle peut être exprimé par $\frac{180^\circ}{n}$, n étant entier.

Nous prendrons d'abord $n = 2$: les deux plans se coupent sous des angles droits. Tous deux doivent être, pour les raisons données plus haut, perpendiculaires à un réseau plan de points. Les parallèles de ce réseau doivent être symétriques par rapport aux deux plans. Cette condition ne peut être remplie que si les points du réseau déterminent des losanges par les deux diagonales desquels passent les plans de symétrie, ou bien des rectangles dont les côtés soient parallèles aux plans de symétrie. La maille du réseau est par suite rhombique ou rectangulaire. Les points du réseau parallèle peuvent également avoir deux positions : ou bien ils sont simultanément dans les deux plans de symétrie, c'est-à-dire placés perpendiculairement au-dessus des points inférieurs, ou bien au-dessus des points d'intersection des diagonales.

Dans les deux cas, cela a lieu aussi bien au-dessus qu'au-dessous du plan considéré, et ce dernier est, par suite, aussi un plan de symétrie. Ce raisonnement s'applique également à chaque système qui comporte plus de deux plans de symétrie passant par la même droite ; nous pouvons donc dire d'une manière générale : *Deux ou plusieurs plans de symétrie passant par la même droite exigent un nouveau plan de symétrie perpendiculaire à cette droite.*

Revenons maintenant à nos réseaux et à nos grillages dans l'espace. Dans le cas où les points du plan parallèle sont situés au-dessus du milieu des diagonales, les points du troisième plan sont situés perpendiculairement au-dessus de ceux du premier ; nous pouvons donc considérer de pareils systèmes comme la combinaison de deux grillages rectangulaires placés l'un dans l'autre. Dans tous les cas, nous arrivons à trois axes rectangulaires de valeurs différentes : c'est la caractéristique du *système rhombique*.

Le deuxième plan de symétrie peut aussi être déterminé par $n = 3$, l'angle est alors 60 degrés.

Il s'en présente alors un troisième également incliné à 60 degrés sur les deux autres, ces trois plans étant identiques entre eux et perpendiculaires au réseau primitif. Le seul arrangement possible des points, dans le plan fondamental, est formé de trois séries de points parallèles chacune à l'un des plans de symétrie ; les points forment des losanges ayant des angles de 60 et 120 degrés. Le plan parallèle peut avoir ses points soit perpendiculairement au-dessus du plan initial, soit perpendiculairement au-dessus des centres des losanges.

Pour les mêmes raisons que dans le système précédent, le plan initial est également un plan de symétrie ; le système en a donc quatre, trois à 60 degrés passant par la même droite et un quatrième perpendiculaire à cette droite.

Les axes sont déterminés par les intersections des quatre plans de symétrie, et nous avons le système *hexagonal* caractérisé par trois axes de même valeur

dans un plan, à 60 degrés les uns des autres, et un quatrième perpendiculaire aux trois premiers.

Pour $n = 4$ on a un deuxième plan de symétrie à 45 degrés du premier. Ces deux plans donnent naissance à deux autres, qui leur sont perpendiculaires et de même valeur; nous avons quatre plans de symétrie passant par la même droite, et formant deux couples de plans perpendiculaires, les deux plans d'un même couple étant équivalents entre eux et non à ceux de l'autre couple.

L'arrangement des points dans le plan ne peut être que quadratique, et le plan fondamental auquel sont perpendiculaires les quatre plans de symétrie est lui-même évidemment plan de symétrie. La position des points dans les plans parallèles est déterminée par les mêmes considérations que plus haut. Le système possède cinq axes, dont quatre dans un plan, équivalents deux à deux, et le cinquième perpendiculaire aux autres. Généralement on ne considère qu'une paire des quatre premiers axes, l'autre paire étant regardée comme secondaire. Ce système est dit *quadratique*.

Si l'on pose $n = 5$ ou un nombre plus grand, on trouve qu'un pareil nombre de plans de symétrie ne peut être réalisé.

On a indiqué plus haut que l'angle des deux droites menées d'un point aux deux points les plus voisins ne pouvait être inférieur à 60 degrés, tandis que cela serait nécessité par un nombre de plans de symétrie égal ou supérieur à 5; il y a donc impossibilité.

Il ne nous reste plus qu'un pas à faire pour atteindre le plus haut degré de symétrie. Pour cela, nous allons rendre le cinquième plan de symétrie du système quadratique équivalent aux autres plans; on a alors trois plans de symétrie principaux équivalents, se coupant à angle droit, auxquels viennent se joindre en tout six autres plans de symétrie secondaires. Des neuf axes ainsi obtenus, on ne considère généralement que les trois axes *principaux*, rectangulaires et équivalents. Nous avons ainsi le système *régulier*.

Les six systèmes que nous venons de trouver peuvent se subdiviser en trois classes, caractérisées par le nombre des axes principaux. Nous désignerons par ce nom des axes autour desquels on peut faire tourner le cristal d'un angle moindre que 180 degrés, pour l'amener en coïncidence avec lui-même.

Pour les systèmes asymétriques, monosymétriques et rhombique, il n'y a pas d'axe principal; ils forment la première classe. A la deuxième appartiennent les systèmes hexagonal et quadratique comportant un axe principal; à la troisième enfin, le système régulier à trois axes principaux.

Dans ces derniers temps Sohncke, ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut, a remplacé les considérations précédentes par d'autres, dans lesquelles il a abandonné l'hypothèse restrictive, faite tacitement, que tous les éléments cristallins étaient placés parallèlement: il lui a substitué l'hypothèse plus générale qu'autour de chaque élément les autres sont placés dans des positions correspondantes. Ces éléments ne sont pas forcément parallèles; ils peuvent aussi par exemple être alternativement parallèles et perpendiculaires les uns aux autres. Sohncke déclare que Chr. Wiener a le premier remarqué que la représentation précédente contenait une restriction.

Les résultats de cette considération plus générale sont dus à l'emploi et à l'extension des recherches cinématiques de C. Jordan. On trouva que, outre les grillages dans l'espace indiqués plus haut, il existe un grand

nombre d'autres dispositions régulières de points, rattachées aux précédentes par ce fait qu'elles peuvent être déduites de combinaisons de plusieurs gril-lages congruents.

Parmi les figures ainsi obtenues il s'en trouve qui permettent d'expliquer facilement les phénomènes d'hémiédrie, ainsi que la rotation du plan de polarisation dans les cristaux (voir plus loin). Je ne puis m'étendre sur ces relations, quelque intéressantes qu'elles soient; l'auteur ne compte pas moins de soixante-six arrangements réguliers. Disons cependant que l'application de la théorie à certains cas particuliers promet d'être féconde en résultats.



CHAPITRE V

ISOMORPHISME ET POLYMORPHISME

Au commencement du XIX^e siècle, Haüy posa les deux principes suivants : à chaque corps appartient une forme cristalline déterminée et une seule ; différents corps possèdent nécessairement des structures cristallines différentes (sauf dans le système régulier, où cela n'est pas possible).

Ces deux principes furent bientôt contredits par l'expérience ; Klaproth (1798) avait trouvé que le spath d'Islande et l'arragonite avaient des formes différentes, quoiqu'ayant même composition. Cette assertion fut vérifiée par des observations ultérieures. D'autre part, des corps ayant exactement la même forme cristalline, comme les aluns, certains minerais d'argent, des sulfates composés, possédaient des compositions complètement différentes. On a tenté d'expliquer ces phénomènes en admettant que les cristaux contenaient des substances étrangères à l'état de mélange ; mais cette hypothèse est contredite par la complète homogénéité et la transparence parfaite que l'on observe dans beaucoup de cas.

Ce fut Mitscherlich (1820) qui donna l'explication de ces phénomènes. Dans le cours de ses recherches sur les phosphates et les arséniates, il trouva que ces sels ont des formes cristallines identiques lorsqu'ils ont des compositions analogues, c'est-à-dire lorsque la seule différence provient de ce qu'un sel contient du phosphore, et l'autre de l'arsenic. Des relations semblables furent bientôt trouvées pour beaucoup d'autres corps, et l'on put dire d'une manière générale : Des corps constitués chimiquement d'une manière analogue cristallisent de la même façon.

Dans un cas cependant, pour les sels



on ne trouve point de concordance dans les formes cristallines ; mais le phosphate peut être obtenu sous une forme cristalline différant de la forme ordinaire et semblable à celle de l'arséniate.

Cela démontrait en même temps que le même corps pouvait prendre des formes différentes, et Mitscherlich montra bientôt la généralité du phénomène.

Le fait que des corps chimiquement analogues cristallisent d'une manière identique a été désigné par Mitscherlich sous le nom d'isomorphisme. On a, tout d'abord, appelé isomorphes les corps de constitution analogue, comme $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{HAsO}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$. Mais, comme beaucoup d'autres combinaisons du phosphore et de l'arsenic sont isomorphes, on s'est habitué à considérer ces deux corps simples comme isomorphes ; ce qualificatif ne s'applique donc plus seulement aux corps qui ont même forme, mais aussi à ceux qui ont la propriété de former, avec les mêmes autres corps, des composés de même forme cristalline.

La concordance des angles dans les corps isomorphes n'est pas très exacte ; à proprement parler, il ne faudrait donc pas dire isomorphisme, mais bien homéomorphisme.

Les écarts sont plus ou moins grands et atteignent parfois quelques degrés.

Un critérium plus sûr que la concordance des angles pour reconnaître l'isomorphisme de deux corps est la propriété de former des *cristaux mixtes*. Dans de pareils cristaux les composants isomorphes ne sont pas mélangés dans des proportions moléculaires, mais dans des proportions tout à fait quelconques, qui ne dépendent que des circonstances de formation du cristal ; mais la somme des éléments isomorphes est rigoureusement équivalente à la quantité correspondant à la formule de l'une des combinaisons simples ; en d'autres termes, les éléments isomorphes se remplacent dans le rapport de leurs poids équivalents.

Les propriétés de pareils cristaux mixtes peuvent être calculées par une simple règle de mélanges. Ceci a été vérifié pour les indices de réfraction et les poids spécifiques. Dans d'autres cas, pour les angles par exemple, on a trouvé des écarts qui ont encore besoin d'explication.

L'isomorphisme a été le point de départ de beaucoup de spéculations

théoriques, relativement à la forme des plus petites particules, etc.; mais on n'a pas obtenu ainsi de résultats sérieux. D'un autre côté, cependant, le principe de l'isomorphisme s'est trouvé excessivement utile pour déterminer et vérifier les analogies chimiques, comme on le verra plus loin. Pour en donner une idée, nous donnons ici une liste des corps simples isomorphes qui peuvent se substituer les uns aux autres.

- I. Cl, Br, I, Fl; Mn (dans les permanganates).
- II. S, Se; Te (dans les tellures); Cr, Mn, Te, dans les acides H^2RO^4 ; As et Sb dans les composés MR^2 .
- III. As, Sb, Bi; Te (comme élément); P, V (dans les sels), Az, P (dans les bases organiques).
- IV. K, Na, Cs, Rb, Li; Tl, Ag.
- V. Ca, Ba, Sr, Pb; Fe, Zn, Mn, Mg; Ni, Co, Cu; Ce, La, Di, Er, Y (avec Ca); Cu, Hg avec Pb; Cd, Gl, In avec Zn; Tl avec Pb.
- VI. Al, Fe, Cr, Mn; Ce, U dans les sesquioxides.
- VII. Cu, Ag dans les composés de sous-oxyde; Au.
- VIII. Pt, Ir, Pd, Rh, Ru, Os; Au, Fe, Ni; Se, Te.
- IX. C, Si, Ti, Zr, Th, Sn; Fe, Ti.
- X. Ta, Nb.
- XI. Mo, W, Cr.

Pour les éléments séparés par un point et virgule, l'isomorphisme n'est que partiel.

Aux phénomènes de l'isomorphisme se joignent ceux de la morphotropie, mis en lumière par Groth (1870). On connaît notamment en chimie organique un grand nombre de corps qui se déduisent les uns des autres par la substitution à un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'autres corps simples ou radicaux.

On avait déjà souvent soupçonné des relations de forme entre de pareils corps. Groth montra que ces relations se présentent souvent et sont telles que les rapports des axes ne soient changés que dans une direction.

Ainsi, pour la benzine, les dérivés oxygénés et nitrés sont tous rhombiques; dans ces combinaisons, le rapport de deux axes reste sensiblement constant, tandis que le troisième axe éprouve des variations très notables. De pareilles relations ont été indiquées plus tard pour beaucoup d'autres séries de corps. Souvent la substitution a pour conséquence le passage d'un système cristallin à un autre système, ainsi par exemple du système rhombique au système monosymétrique. Même dans ce cas il subsiste souvent une certaine ressemblance générale, et les angles analogues sont sensiblement conservés.

La compréhension claire de ces phénomènes est rendue difficile par la propriété, déjà indiquée, que possèdent différents corps de se pré-

senter sous plusieurs formes cristallines différentes. Cette propriété a été désignée sous le nom de *polymorphisme*.

Le polymorphisme est un phénomène beaucoup plus général qu'on ne le croyait autrefois ; l'étude cristallographique des combinaisons organiques, surtout avec l'aide du microscope, a montré que presque tous les corps pouvaient être obtenus sous deux ou plusieurs formes différentes, en disposant convenablement les conditions de l'expérience.

Ce fait va d'abord nous permettre de conclure qu'il n'y a pas entre la constitution chimique des corps et leur forme cristalline cette relation intime qu'on a si souvent admise, relation d'après laquelle l'une de ces propriétés devrait se déduire nécessairement de l'autre. Ce fait conduit bien plutôt à cette façon de voir : si les propriétés de forme des molécules, telles qu'elles se présentent dans les gaz et dans les liquides, déterminent la forme cristalline, cela n'a lieu qu'en ce sens que les différentes dispositions dans l'espace peuvent se former plus ou moins facilement. En outre, on peut se demander si les molécules qui occupent les différents points du grillage dans l'espace ne sont pas composées de molécules plus simples ; il est vrai qu'on pourrait même se demander si, en général, la théorie moléculaire est applicable dans ce cas.

Les conditions dans lesquelles des formes polymorphes peuvent exister sont encore inconnues en grande partie. On peut distinguer deux espèces de corps polymorphes, qui se comportent de manières très différentes. Le soufre fournit un exemple de la première espèce ; ce corps cristallise à la température ordinaire en cristaux rhombiques, aux températures plus élevées en cristaux monosymétriques.

Du soufre monosymétrique, maintenu à basse température, se transforme complètement en soufre rhombique ; du soufre rhombique, maintenu à haute température, se transforme totalement en soufre monosymétrique ; la température de transformation, qui marque la limite de stabilité des différentes formes est, d'après les mesures de Reicher, de 95°, 6.

Beaucoup d'autres corps se comportent comme le soufre. Ainsi l'azotate d'ammonium qui cristallise sous quatre formes différentes, avec les températures de transformation 35, 85 et 123 degrés.

L'iodure de mercure, qui est habituellement rouge, se transforme par la chaleur en une modification couleur jaune de soufre, qui à froid reprend la couleur rouge, etc.

Pour ces corps il y a donc, dans les limites de température où ils sont solides, une (ou plusieurs) température qui partage cet intervalle

en deux parties (ou plus), l'une des modifications n'étant stable qu'au-dessous, l'autre qu'au-dessus de cette température.

La benzophénone est le premier exemple, observé, des corps polymorphes de la seconde espèce; ce corps a été étudié par Zincke (1871); il cristallise généralement en cristaux rhombiques qui fondent à 48 degrés, quelquefois, cependant, en rhomboèdres qui fondent à 26 degrés. Ces rhomboèdres sont instables à toutes les températures inférieures à leur point de fusion, car ils se transforment souvent spontanément, mais plus sûrement par le contact d'un cristal rhombique, dans la modification rhombique.

On les obtient le plus souvent, quoique pas à coup sûr, en refroidissant rapidement de la benzophénone fondue et chauffée à une température élevée.

On trouve souvent en chimie de tels exemples de corps à forme stable et à forme instable; on obtient généralement la forme instable par un refroidissement brusque du corps fondu; son point de fusion est toujours plus bas que celui de la modification stable.

La différence des deux groupes réside dans la position de la température de transformation relativement aux températures de fusion des deux modifications. Si la première est au-dessous des dernières, il y a entre la température de transformation et celle de fusion un intervalle de température dans lequel la modification instable au-dessous de la température de transformation est stable; c'est le premier cas. Si par contre la température de transformation est supérieure à la température de fusion la plus basse, il n'y a pas d'intervalle où la deuxième modification puisse être stable, et on est dans le deuxième cas.

Il faut remarquer ici qu'il ne faut comprendre cette instabilité que par rapport à la faculté de transformation en une autre modification.

Si l'on rend cette transformation impossible par un moyen quelconque (par exemple par compression), l'instabilité disparaît.

La vitesse avec laquelle la modification instable se transforme en modification stable est très variable. Si la température s'abaisse à partir du point de transformation, cette vitesse (pour le soufre par exemple) va d'abord en croissant, ensuite en décroissant, pour devenir très faible aux environs de 0°. La difficulté croissante du mouvement des particules, lorsque la température décroît, s'oppose à la tendance à la transformation croissante et provoque finalement un arrêt complet.

Ainsi, par exemple, l'arragonite à température ordinaire est très probablement une modification du carbonate de calcium moins stable que le spath d'Islande; cependant la transformation n'a lieu qu'à une température plus élevée, et assez brusquement, tandis qu'à la température ordinaire l'arragonite ne présente aucune tendance à la transformation.

CHAPITRE VI

VOLUMES DES CORPS SOLIDES

Les quelques indications de relations régulières que l'on a trouvées jusqu'ici pour les volumes des corps solides sont du même ordre que celles que nous avons rencontrées pour les liquides.

La difficulté relative à la température de comparaison disparaît presque complètement pour les solides à cause de leur faible dilatation ; mais il s'en présente une nouvelle, due à ce que beaucoup de corps cristallisent sous des formes différentes, auxquelles correspondent des volumes spécifiques et moléculaires différents. Dans de pareils cas on ne peut faire de comparaison justifiée que lorsque les corps à comparer sont isomorphes ; s'ils ne le sont pas, on ne peut rien décider à priori sur les formes qu'il convient de comparer.

A cette difficulté de principe vient s'en ajouter une autre toute pratique. La détermination des poids spécifiques des corps solides n'est pas en elle-même un problème bien difficile, et les procédés du pycnomètre ou de la balance hydrostatique permettent d'obtenir les chiffres à un millième près.

Mais il est très difficile d'obtenir les corps à étudier, généralement des cristaux, dans un état qui permette une détermination exacte.

Lorsqu'on obtient les corps en les faisant cristalliser de leurs dissolutions, les cristaux formés renferment très souvent des bulles d'eaux mères, qui diminuent le poids spécifique en raison même de sa grandeur. C'est ce qui explique les différences, parfois énormes, trouvées pour un même corps par des expérimentateurs consciencieux ; en général, il faut avoir le plus confiance dans les plus grandes valeurs du poids spécifique ou les plus petites du volume spécifique, ce qui n'empêche pas l'erreur probable d'atteindre parfois plusieurs unités pour cent.

Il y a peu de choses à dire sur les travaux déjà anciens de Le Royer et Dumas (1821), Herapath (1823), Karsten (1824) et Boullay (1830); Ces expérimentateurs (surtout les deux derniers) établirent que le volume d'une combinaison chimique d'éléments solides n'est généralement pas la somme des volumes des composants; il y a le plus souvent diminution de volume, parfois aussi augmentation.

La première relation régulière fut trouvée par Ammermüller (1840) qui fit la remarque suivante: le sous-oxyde de cuivre Cu^2O et l'oxyde CuO ont même volume moléculaire, si l'on compare Cu^2O et Cu^2O^2 ; tout se passe donc comme si l'atome d'oxygène du sous-oxyde occupait le même volume que les deux atomes d'oxygène de l'oxyde. Quelques autres exemples donnèrent aussi des régularités analogues, mais il se trouva bientôt un aussi grand nombre d'exceptions.

La question de savoir si le volume moléculaire ou le rapport $\frac{m}{s}$ (m étant le poids moléculaire, et s le poids spécifique) peut être considéré pour les solides de même que pour les liquides comme une propriété additive a été étudiée à fond par H. Kopp (1844). Il est arrivé à une réponse affirmative pour l'ensemble. En effet les volumes moléculaires sont approximativement les sommes de termes qui dépendent de la nature des atomes ou groupes d'atomes combinés. Mais, d'une part, ces volumes partiels ne sont pas toujours égaux aux volumes atomiques des éléments libres; d'autre part, ils ne sont réellement constants que dans des groupes assez étroits. Ces groupes sont généralement formés de combinaisons isomorphes, et c'est là une remarque à rapprocher de l'observation faite plus haut.

Le « parallélostérisme » des groupes isomorphes, indiqué par Schröder (1859), est étroitement lié à cette relation. Si on range en tableaux les combinaisons salines analogues (par exemple, les chlorures, bromures et iodures des métaux alcalins et de l'argent), de façon que les combinaisons d'un même corps se trouvent dans une même rangée verticale ou horizontale, les différences des volumes moléculaires des termes de rangées parallèles sont constantes. On trouva ainsi :

KCl.	37,4	NaCl.	27,1	AgCl.	25,6
KBr.	44,3	NaBr.	33,8	AgBr.	31,8
KI.	54,0	NaI.	43,5	AgI.	42,0

Les volumes moléculaires donnés dans ce tableau présentent bien les relations indiquées, en ce sens que tous les iodures ont des volumes moléculaires plus grands d'environ seize unités que ceux des chlorures;

de même, les combinaisons du sodium et de l'argent ne diffèrent que de une à trois unités, indépendamment de l'autre composant du sel.

Un groupe analogue est formé par les sulfates, carbonates et azotates de baryum, plomb et strontium ; mais, comme il a été dit plus haut, ces relations ne se rapportent évidemment qu'à des groupes isomorphes.

Une autre question, à laquelle il n'a été répondu que d'une manière très incomplète, est celle de savoir quelle relation il y a entre les volumes atomiques des éléments libres et les volumes atomiques des éléments combinés.

Du fait que, par exemple, le chlorure de potassium occupe un volume (37,4) moindre que le potassium qu'il contient (45,2), il ressort déjà que certains éléments libres diminuent beaucoup de volume lorsqu'ils se combinent. Schröder a fait la supposition que le volume occupé dans la combinaison est une fraction rationnelle du volume atomique, lorsqu'il y a condensation.

Cette hypothèse permet de bien représenter certains faits ; mais il n'est actuellement pas possible de concevoir clairement comment un composant d'un corps solide occupe une partie définie du volume intérieur.

Si l'on admet que dans le chlorure d'argent l'argent est contenu avec le volume qui lui revient à l'état solide, c'est-à-dire 10,3, il reste celui du chlore 13,3 ; si l'on retranche ce nombre des volumes du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, on obtient les chiffres 22,1 et 11,8. D'autre part, les volumes du potassium et du sodium à l'état libre sont 45,2 et 23,8, valeurs sensiblement doubles des valeurs calculées plus haut comme volumes des mêmes métaux combinés.

De pareilles relations sont malheureusement trop restreintes. Elles pourraient être étendues lorsque la théorie de Frankenheim et de Sohncke sur la structure des cristaux sera suffisamment développée pour permettre de faire des hypothèses raisonnées sur le système réticulaire appartenant à chaque cristal et sur les propriétés des molécules composantes.

CHAPITRE VII

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CORPS SOLIDES

Les corps amorphes ne diffèrent pas essentiellement des corps liquides en ce qui concerne leurs propriétés optiques générales. Des phénomènes tout nouveaux se présentent par contre pour les cristaux, phénomènes qui sont en relation intime avec les propriétés générales de symétrie; ainsi que Burton l'a montré le premier en 1819.

Les cristaux du système cubique se comportent, au point de vue optique, comme les corps amorphes et les liquides; le rayon incident se réfracte dans le plan d'incidence, le sinus de l'angle de réfraction étant à celui de l'angle d'incidence dans un rapport constant.

Mais la lumière se meut différemment dans les cristaux qui n'appartiennent pas au système régulier. Fresnel (1831) a montré que dans les cristaux les propriétés du milieu qui transmet les vibrations lumineuses (éther) ne sont pas les mêmes dans toutes les directions.

Dans un pareil milieu, chaque ondulation se décompose en deux autres, indépendantes et perpendiculaires l'une à l'autre, qui progressent suivant les axes de plus grande et de plus petite élasticité. Chaque rayon lumineux se partage donc généralement en deux autres, quand il pénètre dans un cristal non régulier. L'étude mathématique des équations du mouvement dans un pareil milieu a permis d'expliquer théoriquement un grand nombre de phénomènes remarquables dus aux cristaux; elle a même permis d'en prédire qui n'avaient pas encore été observés, ce qui a permis de reconnaître l'exactitude de ces hypothèses fondamentales. Les principaux résultats sont les suivants :

Si l'on mène un plan par les axes de plus grande et de plus petite élasticité, il y a dans ce plan deux directions suivant lesquelles les rayons

se meuvent avec une même vitesse. Dans ces directions, qui sont appelées *axes optiques*, il n'y a donc pas décomposition en deux rayons; leur position dépend du rapport des deux élasticités suivant les axes; les axes optiques se coupent sous un angle quelconque, mais sont toujours symétriques par rapport aux axes d'élasticité; ceux-ci sont donc les bissectrices des angles formés par les axes optiques.

Si l'axe de plus grande élasticité bissecte l'angle aigu formé par les axes optiques, le cristal est dit positif; dans le cas contraire, il est dit négatif.

Perpendiculairement aux deux directions de plus grande et de plus petite élasticité se trouve enfin un axe de moyenne élasticité dont la valeur définit complètement les propriétés optiques du cristal. Cette élasticité moyenne peut, suivant la nature du cristal, prendre toutes les valeurs intermédiaires entre la plus grande et la plus petite élasticité.

A la limite, quand elle devient égale à l'une des deux, de nouvelles propriétés apparaissent. Dans le cas, les deux axes optiques se confondent en un seul, qui a même direction que le troisième axe d'élasticité. Au lieu des deux axes optiques, il n'y en a donc plus qu'un, et tous les plans passant par cet axe sont équivalents au point de vue optique. Tandis que, dans le cas général étudié plus haut, les rayons réfractés ne restaient pas dans le plan d'incidence, il n'y a plus dans le cas des cristaux à un seul axe optique qu'un seul des deux rayons qui possède cette propriété; l'autre rayon suit la loi de réfraction ordinaire. On appelle le premier rayon extraordinaire, et le deuxième rayon ordinaire.

Si enfin l'élasticité suivant le troisième axe devient égale aux deux autres, les mouvements de l'éther sont les mêmes dans toutes les directions, pour les mêmes circonstances, et il n'y a point de double réfraction; le cristal est *isotrope* et se comporte comme un corps amorphe.

Les trois groupes de cristaux isotropes, à un axe optique et à deux axes optiques, se confondent avec les trois groupes cristallographiques, régulier, à un axe principal (quadratique et hexagonal) et sans axe principal (rhombique, monosymétrique et asymétrique).

Les cristaux du premier groupe sont isotropes, ceux du deuxième ont un axe optique, et ceux du troisième en ont deux. Pour ces derniers, dans le système rhombique, les axes d'élasticité coïncident avec les axes cristallographiques, et les axes optiques sont situés symétriquement par rapport à ces derniers. Dans le système monosymétrique, deux axes d'élasticité sont dans le plan de symétrie, le troisième per-

pendiculaire à ce plan. Les deux axes optiques sont ou bien dans le plan de symétrie, ou bien dans un plan perpendiculaire à ce dernier, passant par le troisième axe d'élasticité.

Dans le système asymétrique, enfin, il n'y a aucune relation déterminée entre les propriétés optiques et les propriétés cristallographiques.

Ces relations permettent de déduire des propriétés optiques des lames cristallines certaines conclusions sur leur nature cristallographique.

La lumière est polarisée par le passage à travers les lames doublement réfringentes ; si donc l'on étudie une lame cristalline placée entre deux polariseurs, par exemple deux lames de tourmaline ou deux prismes de Nicol, on pourra d'abord décider s'il s'agit d'un cristal régulier ou non. Lorsque les plans de polarisation de la lumière des deux appareils sont en croix, il ne passe pas de lumière à travers le système, même si l'on interpose une lame d'un système régulier ; mais, si cette lame jouit de la propriété de double réfraction, elle décompose la lumière polarisée provenant du premier polariseur en deux faisceaux, que l'analyseur fait généralement interférer de telle façon que le système donne de la lumière colorée.

Si donc une lame placée entre des nicols ou des tourmalines mis en croix apparaît lumineuse, c'est qu'elle est biréfringente.

Pour distinguer les différentes espèces de cristaux biréfringents, on se sert généralement de lames limitées par des plans perpendiculaires à l'un des axes d'élasticité, et on les observe sous une lumière convergente. Il se forme alors des figures colorées dont la théorie est complètement connue, mais ne peut être développée ici.

Les cristaux à un seul axe optique donnent, lorsque les lames sont coupées perpendiculairement à l'axe principal, la figure 39, qui se compose d'anneaux colorés, coupés par une croix noire. Les cristaux à deux axes optiques donnent les figures 40 et 41, que deux diamètres rectangulaires partagent en quadrants symétriques. Pour les cristaux rhombiques, les anneaux sont colorés d'une manière identique dans les quatre quadrants ; pour les cristaux monosymétriques, il y a symétrie des couleurs par rapport à l'un des diamètres. Pour les lames des cristaux asymétriques, les colorations ne sont symétriques par rapport à aucun des diamètres.

Ces lois générales supportent quelques exceptions, en ce sens que souvent des cristaux réguliers sont biréfringents. On a cherché à donner l'explication de ce fait de deux manières différentes. D'une part, on a pu démontrer que, dans beaucoup de cas, il existait dans les cristaux des tensions internes qui les rendaient biréfringents, comme cela a lieu pour des corps amorphes inégalement dilatés ou comprimés. Dans d'autres cas, la forme cristalline régulière semble n'être qu'apparente :

les cristaux sont formés de cristaux à deux axes, auxquels leur accollement donne une apparence de forme régulière. Jusqu'ici ce point n'a pas encore été complètement élucidé.

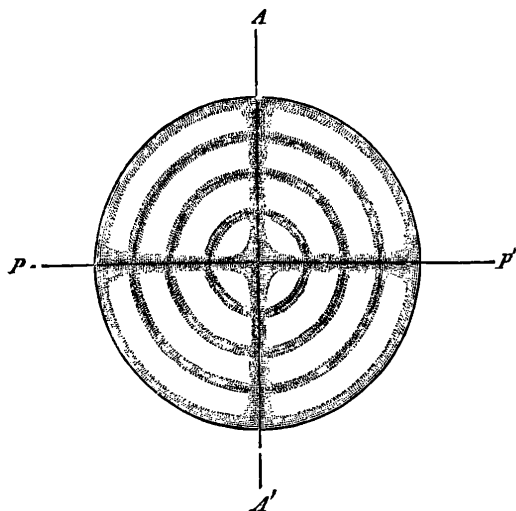


FIG. 39.

Une relation très intéressante a été trouvée par Herschel (1835) entre la forme cristallographique et la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. Le quartz cristallise en prismes hexagonaux terminés par des pyramides de même espèce. Aux angles de la combinaison se trouvent des faces, disposées d'un côté seulement, dites « tétartoédriques » et qui se présentent soit à droite, soit à gauche.

La propriété de faire tourner à droite ou à gauche un rayon lumineux polarisé envoyé dans la direction de l'axe optique est en parallélisme complet avec l'apparition de ces facettes, à droite ou à gauche.

On peut donc voir, à l'aspect d'un cristal de quartz, quelles sont ses propriétés optiques.

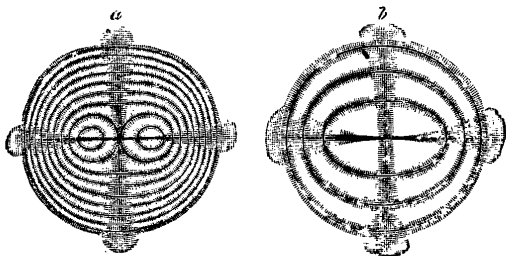


FIG. 40.

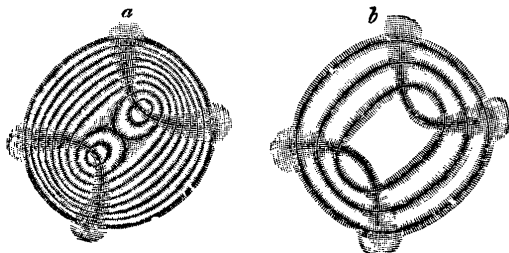


FIG. 41.

Dans le quartz, cette propriété est liée à la forme cristalline ; du quartz fondu ne produit plus la rotation du plan de polarisation. Tous les autres cristaux qui font dévier le plan de polarisation possèdent aussi de pareilles faces secondaires asymétriques. Si elles n'apparaissent pas à la surface exté-

rière du cristal, on peut facilement se rendre compte de la nature hémiédrique ou té tartoédrique de pareils cristaux, en les attaquant légèrement à la surface. Il se produit alors des figures microscopiques très nettes, symétriques pour les cristaux ordinaires, tandis que les cristaux en question traduisent leurs propriétés optiques par des figures développées soit dans le sens droit, soit dans le sens gauche.

Dans ces cristaux, la cause de la rotation du plan de polarisation réside dans la structure même du cristal ; en effet, la fusion ou la dissolution du cristal font disparaître la propriété. Nous avons rencontré précédemment des corps dont les molécules mêmes devaient être construites d'une façon analogue. Lorsque de pareils corps cristallisent, ils sont également, sans exception aucune, formés hémiédriquement ou té tartoédriquement, ce que l'on peut toujours voir au moyen des figures d'attaque. Si la propriété optique disparaît, comme dans le passage de l'acide tartrique à l'acide racémique, ces développements dissymétriques disparaissent aussi dans le cristal.

La façon dont les molécules ou atomes doivent être distribués pour qu'il y ait action optique se conçoit nettement d'après une expérience de Reusch (1869). Ce savant forma une pile avec un certain nombre de feuillets de mica (qui possède deux axes optiques), de telle façon que la section optique principale de chaque feuillet fit un angle de 60 degrés dans un sens déterminé avec celle du feuillet précédent. Un pareil système se comporte comme une lame de quartz, et fait dévier le plan de polarisation à droite ou à gauche suivant le sens dans lequel on a compté les angles. Une pareille distribution hélicoïdale est donc vraisemblable dans les cristaux et autres corps qui font dévier le plan de polarisation de la lumière. La théorie de la structure cristalline permet de recevoir beaucoup de pareilles distributions hélicoïdales, qui peuvent servir de types pour des corps tels que le quartz et le chlorate de sodium.

CHAPITRE VIII

CHALEURS SPÉCIFIQUES

A l'occasion d'un travail étendu sur les lois de la chaleur, Dulong et Petit (1818) trouvèrent une loi d'une simplicité remarquable, qu'ils exprimèrent ainsi : *Les atomes de tous les corps simples ont la même capacité calorifique.*

En d'autres termes, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est une quantité constante. Ou bien : Une même quantité de chaleur fournie à des masses des différents corps simples, proportionnelles à leurs poids atomiques, a toujours produit des élévations de température égales.

L'importance de la découverte fut reconnue aussitôt; mais bientôt des doutes s'élevèrent sur la généralité de la loi, étant donné surtout que les chiffres obtenus mettaient en question l'analogie indiscutable du nickel et du cobalt.

L'étude n'en fut point poursuivie, car Petit mourut bientôt, et Dulong ne voulut pas reprendre cette question.

Une généralisation de la loi de Dulong et Petit fut donnée par F. Neumann (1831), qui énonça un principe analogue pour les corps composés :

Dans des combinaisons chimiques analogues les chaleurs spécifiques sont inverses des poids moléculaires, ou, ce qui revient au même, les poids moléculaires des combinaisons chimiques analogues ont même capacité calorifique.

Les recherches les plus nombreuses à ce sujet ont été faites ensuite par Regnault (1840) et H. Kopp (1864). Elles ont, d'une part, confirmé dans des limites assez étendues les lois de Dulong et Petit et de Neu-

mann, mais ont montré en même temps que ces lois n'ont qu'un caractère approché. Les produits de la chaleur spécifique par le poids atomique sont égaux pour beaucoup de corps simples, mais non pour tous, et les écarts sont plus grands que ceux que comporteraient les erreurs d'expérience.

Pour ce qui est des relations entre les chaleurs atomiques des corps simples et celles des composés, des hypothèses antérieures d'Avogadro, Hermann et Schröder ont été reconnues fausses. Joule (1844) posa en principe que la capacité calorifique d'une combinaison était la somme des capacités calorifiques des composants; c'est à Kopp que revient l'honneur d'avoir montré la grande généralité de ce principe.

D'après lui, les corps simples qui ont une chaleur atomique « normale », c'est-à-dire une chaleur spécifique telle que son produit par le poids atomique donne le chiffre 6,4, sont les suivants :

Ag,	Al,	As,	Az,	Au,	Ba,	Bi,
Br,	Ca,	Cd,	Cl,	Co,	Cr,	Cu,
Fe,	Hg,	I,	Ir,	K,	Li,	Mg,
Mn,	Mo,	Na,	Ni,	Os,	Pb,	Pd,
Pt,	Rb,	Rh,	Sb,	Se,	Sn,	Sr,
Te,	Ti,	Tl,	W,	Zn,	Zr.	

Les corps suivants ont une chaleur atomique plus faible : S = 5,4, P = 5,4, Fl = 5,0, O = 4,0, Si = 3,8, B = 2,7, H = 2,3, C = 1,8. Il faut encore y ajouter le glucinium.

Comme on peut le voir, il n'entre dans ce dernier groupe que des éléments à faible poids atomique. Dès que ce dernier dépasse 30, les corps simples obéissent à la loi de Dulong et Petit.

Pour plusieurs des corps de la deuxième série, il est démontré actuellement que leur chaleur atomique croît rapidement avec la température jusqu'à atteindre la valeur normale un peu supérieure à 6.

Ce fait a été prouvé par Weber pour le carbone, le silicium et le bore, par Nilson et Petterson pour le glucinium. De plus, quelques-uns des chiffres donnés plus haut n'ont pas été observés directement, mais calculés en retranchant des chaleurs moléculaires des combinaisons les chaleurs atomiques des autres éléments.

Il nous reste encore à parler de la signification théorique de la loi de Dulong et Petit. Dans ce sens, il faut encore presque tout attendre de l'avenir. On ne peut encore édifier une théorie de l'état solide analogue à la théorie cinétique des gaz ; il nous manque ainsi un guide important. Il faut, du reste, bien se rendre compte que la chaleur spécifique, telle que nous avons cou-

tume de la mesurer, est une fonction compliquée de travaux aussi bien intérieurs qu'extérieurs, sans qu'on connaisse la part de chacun.

Des essais faits en vue de déterminer le travail qui accompagne toute élévation de température par échauffement n'ont conduit à aucun résultat, les constantes qui interviennent, notamment la compressibilité des corps étant presque totalement inconnues. Boltzmann a calculé, d'après un certain nombre d'hypothèses approchées, que la quantité de chaleur employée à des travaux internes était la moitié de la quantité totale de chaleur fournie.

Avec une telle indécision sur la signification réelle de la loi de Dulong et Petit, il est impossible de se prononcer sur la signification des écarts observés.

On peut remarquer empiriquement qu'elle est valable pour les corps de poids atomique supérieur à 30, et peut leur être appliquée.

Cette loi a eu cependant une très grande importance pratique, car jusqu'à ces derniers temps elle était, avec les densités de vapeur et les relations du système périodique, le seul moyen que l'on eût pour fixer, entre toutes les valeurs possibles, le poids atomique d'un corps nouvellement découvert.

LIVRE VI

CHAPITRE I

CHOIX DES POIDS ATOMIQUES

Une fois qu'on a déterminé pour chaque corps simple son nombre ou poids de combinaison, il reste à fixer les valeurs des poids atomiques. Les premiers sont, en effet, des nombres indépendants de toute conception théorique; en disant que 1 partie d'hydrogène se combine à 8 d'oxygène et à 3 de carbone, et que 8 d'oxygène se combinent à 3 de carbone, on ne fait qu'exprimer un résultat purement expérimental; il en est de même quand on dit que les nombres 1, 8, 3, sont les nombres de combinaison de ces corps simples.

Mais ici se présente une difficulté : 1 partie d'hydrogène peut aussi se combiner à 16 d'oxygène; d'autre part, il y a des combinaisons qui, pour 1 d'hydrogène, contiennent 6 et 12 de carbone; 8 d'oxygène peuvent aussi se combiner à 6 de carbone.

Devant de pareils faits, le concept simple des nombres de combinaison ou des « poids équivalents » n'est plus admissible, à moins de prendre pour un corps simple autant d'équivalents qu'il peut former de combinaisons avec un autre corps.

On a déjà indiqué plus haut comment ce fait que deux éléments peuvent se combiner dans des rapports différents conduit précisément à établir l'*hypothèse atomique*. Mais, en admettant cette hypothèse, on soulève immédiatement la question des poids atomiques.

Les poids relatifs des atomes peuvent ou bien être égaux aux poids de combinaison des corps simples, ou bien être des multiples de ces derniers.

La première hypothèse qui se présente aussitôt à l'esprit est aussi la plus simple ; mais elle ne résout pas la question lorsqu'il y a plusieurs combinaisons des mêmes corps simples. Dans ce cas-là, Berzélius, qui a très activement travaillé à ces questions, se servait comme guides des deux principes de *simplicité* et d'*analogie*.

Les poids atomiques furent déterminés par suite de telle façon que les combinaisons les plus importantes et les plus connues eussent des formules aussi simples que possible. Ensuite on veilla à ce que les formules des corps qui se comportent chimiquement d'une manière analogue fussent elles-mêmes analogues. Ainsi le fer donne deux combinaisons oxygénées qui contiennent, pour 56 grammes de fer, 16 et 24 grammes d'oxygène. La supposition la plus simple est évidemment que dans le premier oxyde il y a un même nombre d'atomes de fer et d'oxygène, et dans le second pour deux atomes de fer trois d'oxygène. Si, en effet, on prenait pour le deuxième oxyde le rapport 1 : 1, on devrait avoir dans le premier cas trois atomes de fer pour deux d'oxygène, ce qui paraissait moins simple à Berzélius. Car non seulement cela ne simplifiait en rien les formules des combinaisons du fer, mais il y a un grand nombre d'autres oxydes, analogues au premier oxyde de fer, et pour lesquels il aurait fallu, par suite du deuxième principe, admettre aussi trois atomes de métal pour deux d'oxygène. D'autre part, Berzélius donna à l'oxyde d'aluminium la formule Al^2O^3 , qui est moins simple que la formule AlO et qui n'est nécessitée par aucune autre combinaison d'aluminium et d'oxygène ; la raison de ce choix est dans la très grande analogie qui existe entre les combinaisons de l'oxyde d'aluminium et celles de l'oxyde ferrique.

De pareilles déterminations sont cependant toujours soumises à des appréciations personnelles ; on crut pouvoir obtenir un mode de détermination précis en s'appuyant sur la loi des volumes de Gay-Lussac. L'idée que, dans des volumes égaux de gaz simples, il y avait le même nombre d'atomes, se présenta tout d'abord, mais elle tomba quand on arriva à la considération des composés gazeux.

Si le chlore et l'hydrogène se combinent sans changement de volume, il doit y avoir dans un volume de gaz acide chlorhydrique moitié moins d' « atomes » que dans un gaz élémentaire. Avogadro montra bientôt, il est vrai, que cette difficulté pouvait être tournée en distinguant atomes et molécules, mais cette explication resta longtemps ignorée. Ce n'est que lorsque cette distinction fut de nouveau mise en avant par les développements de la théorie moléculaire et la découverte de faits nouveaux en chimie organique, que l'on en revint à cette explication, et qu'elle fut adoptée définitivement.

Une circonstance qui contribua beaucoup à faire adopter cette conception fut la preuve donnée par Cannizzaro (1858), du fait que les poids atomiques déduits de la densité à l'état gazeux, d'après la théorie moléculaire, concordaient à peu d'exceptions près avec ceux qui étaient déduits de la chaleur spécifique, en appliquant la loi de Dulong et Petit. Sauf pour les corps simples à faible poids atomique qui, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, font exception à la loi, la concordance est générale; les poids atomiques de ces derniers corps simples ont été déterminés d'après les densités de leurs composés gazeux avec une telle exactitude que l'exception qu'ils présentent n'a aucune signification pratique; elle n'aura pas non plus de signification théorique tant que la loi de Dulong et Petit n'aura pas elle-même été convenablement interprétée.

L'isomorphisme fournit un troisième moyen auxiliaire pour le classement des éléments. Comme des corps isomorphes sont généralement composés de la même manière, là où il y a isomorphisme il y aura généralement analogie de constitution; on obtient ainsi les données nécessaires pour fixer la valeur des poids atomiques.

Ces trois méthodes conduisent généralement au même résultat; elles ont ainsi permis de faire un choix irréprochable entre les différents poids atomiques possibles, choix qui a été, presque sans exception, généralement adopté. Les méthodes nouvellement découvertes n'ont servi qu'à confirmer l'exactitude de ce système de poids atomiques.

Dans le tableau suivant on a brièvement indiqué les raisons qui ont déterminé l'adoption du poids atomique actuellement en usage pour chaque corps simple.

Hydrogène, H = 1 sert de point de départ.

Oxygène, O = 16, d'après le rapport à l'hydrogène $\frac{1}{2}$ dans la formation de l'eau; d'après l'égalité des chaleurs atomiques avec l'hydrogène à l'état gazeux.

Azote, Az = 14, d'après le rapport volumétrique à l'hydrogène $\frac{1}{3}$ dans l'ammoniac, et à l'oxygène dans les combinaisons correspondantes; d'après l'égalité des chaleurs atomiques à l'état gazeux (oxygène et hydrogène).

Carbone, C = 12. Les densités de vapeur des combinaisons organiques et inorganiques n'ont jamais conduit à une valeur du poids moléculaire plus petite que celle qui correspond à C = 12. La chaleur spécifique ne donne pas d'indication bien nette.

Chlore, Cl = 35,46. D'après le rapport des volumes $\frac{1}{1}$ dans la combinaison avec l'hydrogène; et les rapports des volumes dans les combinaisons oxygénées.

Brome, Br = 79,96, et *Iode*, I = 126,86 par analogie et isomorphisme avec les combinaisons du chlore.

Fluor, Fl = 19,0, fixé, avec quelque incertitude, par analogie avec les combinaisons du chlore. Dans ces derniers temps cette valeur a été confirmée par la mesure de la densité gazeuse du fluor.

Soufre, S = 32,06, d'après la densité de vapeur, le rapport des volumes dans l'hydrogène sulfuré et aussi la chaleur spécifique.

Sélénium, Se = 79,1 ; isomorphisme et analogie avec le soufre.

Tellure, Te = 125 ; isomorphisme et analogie avec le soufre et le sélénium.

Phosphore, P = 31,0, d'après la chaleur spécifique (un peu incertain). On déduit de la densité de vapeur du phosphore une valeur double de celle-ci ; mais il y a contradiction avec la densité de vapeur du phosphore d'hydrogène qui donne P = 31.

Arsenic, As = 75, d'après la chaleur spécifique, la densité du trichlorure gazeux et l'isomorphisme avec le phosphore.

Silicium, Si = 28,4. La chaleur spécifique ne donne pas de résultat certain. Mais ce chiffre est déterminé par la densité de vapeur du trichlorure, ainsi que par l'isomorphisme avec le titane et le zirconium.

Bore, B = 11,0, d'après la composition des combinaisons volatiles du bore.

Lithium, Li = 7,03, d'après la chaleur spécifique qui, exceptionnellement et malgré le faible poids atomique, est normale.

Sodium, Na = 23,06, d'après la chaleur spécifique.

Potassium, K = 39,14, d'après la chaleur spécifique.

Rubidium, Rb = 85,4, isomorphisme avec le potassium.

Cæsium, Cs = 132,9, isomorphisme avec le potassium et le rubidium.

Glucinium, Gl = 9,10. Ce corps simple a présenté de grandes difficultés. La chaleur spécifique, se rapportant à un faible poids atomique, est très petite, et le corps ne présente pas d'isomorphisme indiscutable. Une détermination de la densité de vapeur du chlorure de glucinium a enfin résolu la question.

Magnésium, Mg = 24,38, d'après la chaleur spécifique.

Calcium, Ca = 40, d'après la chaleur spécifique.

Strontium, Sr = 87,5, isomorphisme avec le calcium et le plomb.

Baryum, Ba = 137,0, isomorphisme avec le calcium, le strontium et le plomb.

Aluminium, Al = 27, d'après la densité de vapeur du chlorure et la chaleur spécifique.

Gallium, Ga = 69,9. Les densités de vapeur des combinaisons volatiles, la chaleur spécifique et l'isomorphisme avec l'aluminium conduisent aux mêmes résultats.

Scandium, Sc = 44,1, isomorphisme avec l'aluminium.

Cérium, Ce = 140, d'après la chaleur spécifique.

Lanthane, La = 138,5, et *Didyme*, Di = 140 (?), chaleur spécifique.

Yttrium, *Ytterbium* et autres métaux terreux, d'après l'analogie ou l'isomorphisme avec le cérium, le lanthane et le didyme.

Fer, Fe = 56,0, d'après les densités de vapeur des combinaisons chlorées, la chaleur spécifique et l'isomorphisme avec le calcium.

Cobalt, Co = 59, d'après la chaleur spécifique, l'isomorphisme avec le fer, etc.

Nickel, Ni = 59, d'après la chaleur spécifique et l'isomorphisme avec le fer.

Zinc, Zn = 65,5, d'après la chaleur spécifique, l'isomorphisme avec le magnésium et la densité de vapeur du métal comme de celles des combinaisons chlorées.

Cadmium, Cd = 112,1, chaleur spécifique et densité de vapeur.

Cuivre, Cu = 63,3, chaleur spécifique et l'isomorphisme avec le fer, etc.

Argent, Ag = 107,9, chaleur spécifique et isomorphisme avec le sodium.

Mercure, Hg = 200, d'après la chaleur spécifique et la densité de vapeur du métal ainsi que celles de ses combinaisons halogénées.

Plomb, Pb = 200,9, d'après la chaleur spécifique et la densité de vapeur du chlorure. Isomorphisme avec le calcium, etc.

Thallium, Tl = 204,1, chaleur spécifique, isomorphisme avec le potassium, le cæsium, le rubidium ; densité de vapeur du chlorure.

Titane, Ti = 48,1, densité de vapeur du chlorure, isomorphisme avec le silicium et l'étain.

Zirconium, Zr = 90,7, densité de vapeur du chlorure et isomorphisme avec le silicium, le titane et l'étain.

Étain, Sn = 118,1, d'après la chaleur spécifique, la densité de vapeur du chlorure et l'isomorphisme avec le silicium, le titane et le zirconium.

Thorium, Th = 232,4, d'après la chaleur spécifique et l'isomorphisme avec le zirconium.

Vanadium, Vd = 51,2, d'après les densités de vapeur de l'oxychlorure et du chlorure, et l'isomorphisme avec le phosphore et l'arsenic.

Niobium, Nb = 94,2, densités de vapeur du chlorure et de l'oxychlorure.

Tantale, Ta = 182,8, densités de vapeur des combinaisons chlorées volatiles.

Antimoine, Sb = 120,3, chaleur spécifique, densité de vapeur du chlorure, etc., analogie avec l'arsenic.

Bismuth, Bi = 208,0, d'après la chaleur spécifique des densités de vapeur des combinaisons chlorées et l'analogie avec l'arsenic et l'antimoine.

Chrome, Cr = 52,3, d'après la chaleur spécifique, les densités de vapeur des combinaisons volatiles et l'isomorphisme avec le fer, le soufre, etc.

Molybdène, Mo = 93,9, chaleur spécifique (douteux) ; densités de vapeur des combinaisons volatiles et isomorphisme avec le chrome.

Tungstène, Tu = 184,0, d'après la chaleur spécifique, les densités de vapeur des combinaisons chlorées et l'analogie avec le chrome et le molybdène.

Or, Au = 197,2

Platine, Pt = 194,8

Iridium, Ir = 193,2

Osmium, Os = 192

Palladium, Pd = 106

Rhodium, Rh = 103

Ruthénium, Ru = 103,8

} chaleur spécifique.

Dans le tableau précédent on n'a indiqué que les considérations les plus importantes. Beaucoup d'autres relations qui confirment les choix effectués ont dû être passées sous silence.

CHAPITRE II

LA LOI PÉRIODIQUE

La confirmation la plus générale de l'exactitude des poids atomiques donnés plus haut réside dans les relations régulières qui apparaissent lorsqu'on range les corps simples d'après la grandeur de ces poids atomiques. Ces relations ont déjà été indiquées plus haut. Elles forment actuellement un quatrième moyen, en plus des trois autres donnés précédemment, moyen très important pour déterminer parmi les différents poids atomiques possibles celui qui convient en réalité. Dans beaucoup de cas on a pu ainsi résoudre la question, alors que les autres méthodes donnaient des résultats nuls ou ambigus.

Pour compléter ici ce qui a été dit précédemment, nous allons considérer quelques-unes des propriétés des corps simples, ainsi que leurs relations avec la loi périodique.

Depuis L. Meyer et D. Mendéléyeff, qui ont découvert la loi, Th. Carnelley a effectué de nombreuses recherches sur ce sujet, et actuellement on peut dire que toute propriété bien définie et comparable est une fonction périodique du poids atomique.

On a parlé plus haut des propriétés chimiques. Parmi les propriétés physiques, celle qui montre le mieux la périodicité est le *volume atomique*, ainsi que l'a indiqué Lothar Meyer. Dans la figure 42, les poids atomiques ont été portés en abscisses, les volumes atomiques en ordonnées, et les points représentatifs réunis par la ligne en traits gras. Comme on le voit, cette ligne présente une série d'ondulations toujours croissantes et montre très nettement la périodicité. Les corps simples de propriétés chimiques analogues sont toujours situés d'une manière analogue. Ainsi les métaux alcalins très fortement basiques

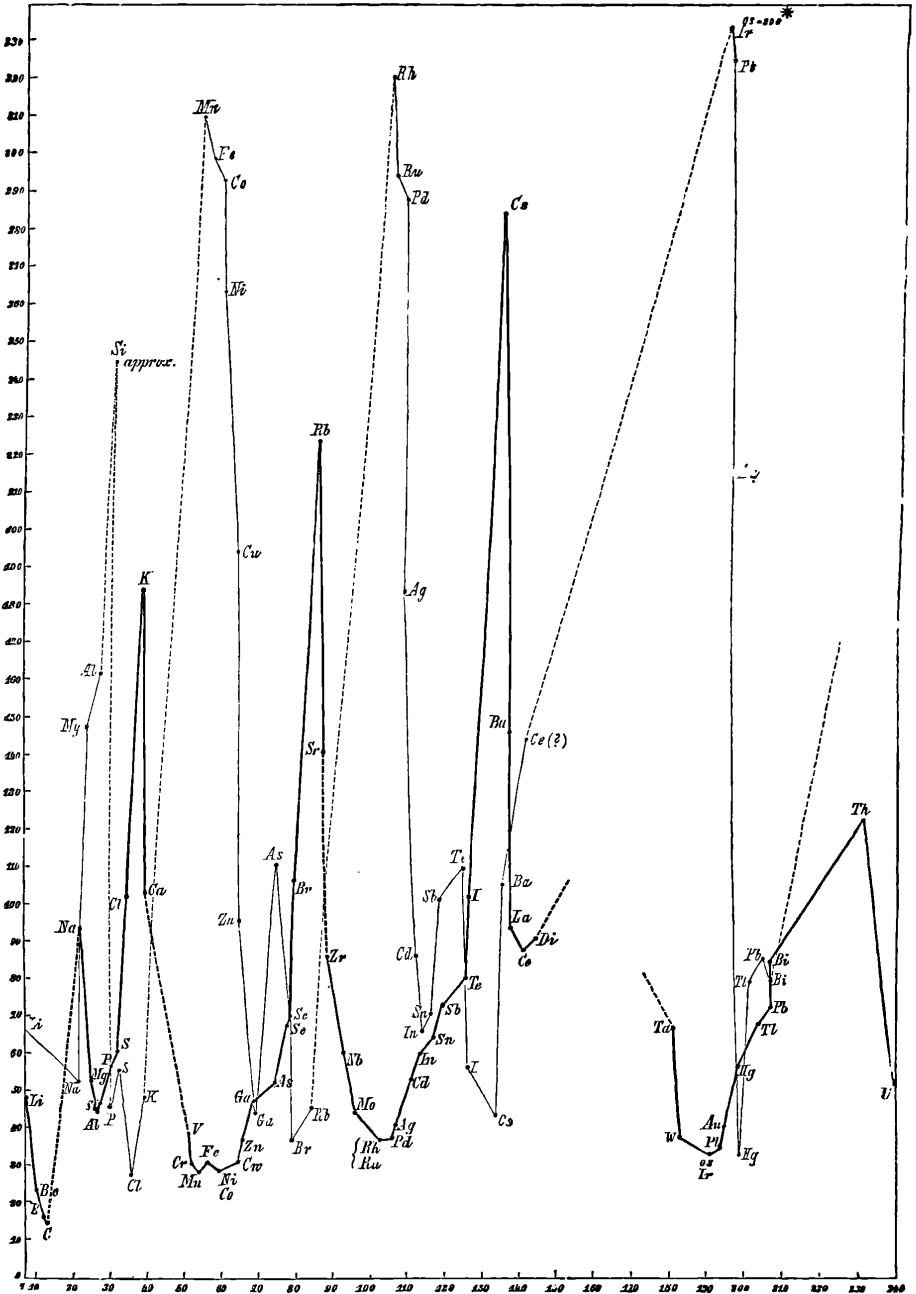


FIG. 42. — La ligne grosse représente les volumes atomiques, la ligne fine les points de fusion en températures absolues. Les ordonnées relatives aux volumes atomiques sont multipliées par quatre ; les ordonnées relatives aux points de fusion sont divisées par sept.

occupent toujours les points les plus élevés des ondes, tandis que les métalloïdes halogènes fortement acides les précèdent immédiatement. Ils sont suivis, sur les parties descendantes des ondes, par les métaux alcalino-terreux, les métaux terreux à propriétés basiques décroissantes ; tandis que les parties ascendantes sont formées par les corps simples à propriétés acides croissantes.

Une deuxième propriété de caractère périodique tout aussi marqué est le point de fusion. La courbe correspondante est donnée figure 42 en traits fins. Elle est située entre les ondes qui correspondent aux volumes atomiques et présente un caractère doublement périodique accentué, en ce sens que pour une onde du premier système on en a deux du second, une grande et une petite.

D'autres régularités de nature périodique ont été trouvées dans les propriétés suivantes : volumes moléculaires des oxydes (Brauner et Watts, 1881), équivalents de réfraction, chaleurs de formation des chlorures, bromures et iodures, etc., conductibilité pour la chaleur et l'électricité, coloration, etc. Il est inutile de nous y arrêter, les régularités en question n'ayant pas toujours un caractère très général et de plus ne donnant rien de nouveau.

Il faut bien dire aussi que les variations régulières connues jusqu'ici manquent beaucoup de rigueur et de précision. Elles ne sont pas de nature à permettre de calculer les propriétés d'un corps, connaissant celles des deux corps qui le comprennent ; elles peuvent seulement les faire prévoir approximativement. Cela ne diminue évidemment pas la valeur du fait général, mais montre bien qu'il y a encore là beaucoup de questions qui attendent une réponse.

Comme exemple de ces problèmes, citons le fait que certains corps dépendent évidemment de plusieurs groupes. Ainsi, le chrome appartient par son protoxyde franchement basique au groupe du magnésium et du zinc ; par son sesquioxyde, qui peut former des aluns, au groupe de l'aluminium et du gallium, tandis que son acide le rapproche du molybdène et du tungstène ; cette dernière relation seulement a pu être exprimée dans la figure 42. Le cuivre par son sous-oxyde et son chlorure insoluble se rapproche de l'argent à ces deux métaux se joignent le mercure de la rangée voisine et le thallium de la troisième, bien plutôt que le sodium et l'or ; d'autre part, l'oxyde de cuivre rapproche, sans doute possible, ce métal du magnésium et du zinc. Le manganèse pourrait être placé dans cinq rangées différentes, suivant ses cinq combinaisons MnO , Mn^2O^3 , MnO^2 , MnO^3 et Mn^2O^7 . Toutes ces relations et beaucoup d'autres encore ne sont pas mises en évidence dans le système périodique.

Il faut aussi remarquer les relations singulières qui caractérisent les corps simples à faible poids atomique.

Mendéléyeff les a appelés *éléments typiques*, expression qui signifie exactement le contraire de ce qui a lieu en réalité. Ces corps simples ne sont, en effet, aucunement les types des séries à l'entrée desquelles ils se trouvent ; ils possèdent, au contraire, une tendance très accentuée à passer, d'après leurs propriétés, dans la série suivante.

Le lithium forme un carbonate peu soluble et un bicarbonate très soluble, de même que les métaux alcalino-terreux bivalents et à l'encontre des métaux alcalins. Le glucinium est tellement semblable dans sa façon d'être à l'aluminium, que beaucoup de chimistes le considéreraient comme trivalent avant la détermination de la densité de vapeur de son chlorure. Le corps simple dont la base trivalente se rapproche le plus à l'état libre ou combiné est sans contredit le silicium quadrivalent. Le fluor forme de préférence des combinaisons dans lesquelles il se comporte comme un élément bivalent.

La loi périodique ne permet pas encore de donner une explication rationnelle de toutes ces anomalies.

D'autre part, les différences successives des valeurs numériques des poids atomiques ne sont pas constantes, mais peuvent varier du simple au double ; et cela a lieu pour des poids atomiques qui sont connus si exactement que l'on ne peut espérer voir des déterminations plus précises venir régulariser ces écarts. Il sera peut-être possible, néanmoins, de mettre plus tard ces irrégularités en correspondance régulière avec d'autres, et de les relier ainsi par une loi. Le système périodique fait actuellement l'impression d'un schéma régulier en lui-même sur lequel on a dispersé les corps simples un peu irrégulièrement, si bien que chacun ne se trouve pas exactement à l'endroit qu'il devrait occuper.

Malgré tout, il faut bien reconnaître que la découverte de la périodicité des propriétés des corps simples en fonction de leurs poids atomiques est un des progrès les plus importants qui aient été réalisés dans ces derniers temps par la chimie scientifique.

Ce principe a subi victorieusement plusieurs épreuves, qu'il se soit agi de prédire des propriétés de corps encore inconnues, ou d'indiquer les corrections à faire à certains poids atomiques mal définis. Nous rappellerons ici encore une fois l'étroite liaison qui existe entre le système périodique et les autres considérations relatives au choix des poids atomiques. Tous les essais pour trouver des règles générales analogues au moyen soit d'autres systèmes de poids atomiques, soit des « équivalents de Gmelin », ont été complètement infructueux ; la loi périodique prend donc rang à côté de l'isomorphisme, de la loi de Dulong et Petit et de l'hypothèse d'Avogadro pour la détermination des poids atomiques des corps simples.

CHAPITRE III

LA THÉORIE MOLÉCULAIRE

Lors de la discussion des propriétés des corps on a maintes fois insisté sur leur triple caractère. Certaines propriétés ne subissent aucun changement par suite des transformations chimiques ; elles sont indépendantes de l'état du corps simple, et leurs valeurs se retrouvent dans les combinaisons comme sommes des valeurs correspondantes à chaque élément. Ce sont les propriétés *additives* dont le type caractéristique est la masse qui reste invariablement constante dans tous les phénomènes chimiques. La chaleur spécifique semble aussi être essentiellement additive. Le volume moléculaire et la réfraction moléculaire présentent également le caractère additif ; dans ce cas, cependant, les propriétés des éléments n'entrent pas toujours avec la même valeur représentative dans les sommes relatives aux différentes combinaisons ; elles présentent, suivant la fonction chimique que remplissent les éléments, un certain nombre de valeurs différentes pour chaque corps simple.

Bien différentes de ces propriétés sont celles que nous avons désignées sous le nom de *colligatives*. Elles ont des valeurs constantes pour des complexes déterminés, quelle que soit d'ailleurs la nature de ceux-ci ; il ne peut être question de les sommer. Le type de ces propriétés est le volume à l'état de gaz ou de vapeur.

Tandis que les propriétés additives ont provoqué la *théorie atomique*, c'est-à-dire la supposition que dans les combinaisons chimiques les corps simples subsistaient comme tels, notamment avec une masse invariable, les propriétés colligatives ont attiré l'attention sur les complexes pour lesquels les propriétés en question prennent une même

valeur et ont ainsi conduit à la *théorie moléculaire*. Cette théorie, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, repose sur les hypothèses suivantes : Les substances, telles qu'elles se présentent à nous, sont formées par des groupes définis et identiques des atomes constituants ; les atomes, à l'intérieur de ces groupes ou molécules, sont liés plus intimement que les molécules ne sont liées entre elles ; toutes les fois que ces particules de la matière agissent par leur nombre et non par leur nature, on voit apparaître les propriétés colligatives.

Le volume des gaz présente un premier exemple de ces propriétés ; c'est d'ailleurs le cas qui est le mieux connu.

On a montré plus haut comment l'hypothèse qui rend actuellement le mieux compte de la nature de l'état gazeux, la théorie cinétique, conduit nécessairement à la conclusion que, dans des volumes égaux pour des circonstances identiques, il y a un même nombre de molécules des différents gaz. On peut dire avec sécurité que toute hypothèse future sur la nature des gaz, quelque éloignée qu'elle soit de l'hypothèse actuelle, devra s'accorder avec elle sur ce point.

Ce ne sont pas seulement les propriétés physiques des gaz qui ont mis en lumière le caractère utile et rationnel de la théorie moléculaire.

Autrefois, lorsqu'on admettait dans l'oxygène et l'hydrogène gazeux l'existence d'atomes isolés de ces corps simples, on ne pouvait s'expliquer pourquoi les deux gaz ne se combinaient pas immédiatement pour former de l'eau, lorsqu'on les mettait en présence. Il fallait aussi considérer comme des faits étonnants et inexplicables les actions spéciales des corps simples au moment de leur mise en liberté, à l'état naissant, comme on disait. Actuellement, on arrive à une explication satisfaisante de ces deux faits et de beaucoup d'autres analogues en attribuant aux corps simples « libres » une structure moléculaire, dans laquelle deux ou plusieurs atomes sont généralement combinés l'un à l'autre.

Lorsque les molécules de l'oxygène et de l'hydrogène doivent se combiner chimiquement, il s'effectue d'abord un travail de séparation des atomes groupés dans les molécules, avant que ces atomes mis en liberté puissent chercher d'autres positions d'équilibre. Si, par contre, des atomes isolés sont mis en liberté par des réactions chimiques, comme par exemple l'hydrogène dans l'action du sodium sur l'eau ($\text{Na} + \text{H}^2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$), ce travail n'est plus à effectuer, et l'atome peut librement manifester ses affinités chimiques pour d'autres atomes ou complexes d'atomes voisins. C'est l'état naissant.

Mais l'hypothèse moléculaire s'est surtout montrée utile dans la systématique des combinaisons organiques. Elle a beaucoup facilité l'étude des relations réciproques de ces combinaisons formées par l'union d'un petit nombre de corps simples, dans les rapports les plus

variés. De même que, pour le choix des poids atomiques, on a primitivement cherché à appliquer systématiquement le principe de l'équivalence, et l'on n'est arrivé que peu à peu au système actuel, la loi des proportions multiples opposant toujours un obstacle insurmontable aux essais précédents, de même on a essayé d'abord de suffire aux exigences de la chimie organique avec les formules les plus simples. Ce n'est qu'après les recherches de Graham et notamment de Liebig sur les acides polybasiques, la démonstration classique de Williamson que les éthers contiennent deux radicaux alcooliques, et l'exposé par Laurent et Gerhardt du fait qu'en ramenant les formules à un même volume de vapeur on obtenait un système d'une logique qu'on n'avait pu atteindre jusque-là, que la théorie moléculaire fut définitivement introduite en chimie.

Elle fut enfin admise par tous les chimistes (à l'exception d'une école ultra-conservatrice en France) lorsque Cannizzaro eut démontré que les hypothèses nécessitées par la théorie moléculaire s'accordaient pleinement avec les résultats déduits de la loi de Dulong et Petit.

Le but actuel de la chimie spéciale est, comme on le montrera dans le chapitre suivant, de déterminer la constitution des combinaisons chimiques.

Quand on a fixé la composition chimique et la formule empirique d'un composé, c'est-à-dire le plus petit nombre d'atomes qui peut représenter les proportions obtenues, le premier pas à faire dans cette direction est la détermination du *poids moléculaire*. Jusqu'à ces derniers temps on ne possédait qu'un seul moyen, la détermination de la densité de vapeur. Ce moyen ne pouvait donc être appliqué qu'aux corps volatils, et faisait par suite souvent défaut. On voit facilement qu'on peut résoudre la question par la mesure d'une quelconque des propriétés colligatives. Car les propriétés colligatives sont telles qu'elles prennent des valeurs égales pour des quantités équimoléculaires des différents corps. Si donc l'on détermine la quantité du corps dont on cherche le poids moléculaire qu'il faut prendre pour obtenir une certaine valeur numérique d'une propriété colligative donnée, valeur obtenue d'autre part à l'aide d'une quantité connue d'un corps de poids moléculaire connu, le rapport des quantités des deux corps sera égal à celui des poids moléculaires.

Jusqu'ici on n'a observé de propriétés colligatives, en dehors de celles des gaz, que pour les *solutions* et non pour les liquides proprement dits. Cela se comprend facilement. En effet, de pareilles propriétés qui ne dépendent que du nombre et non de la nature des complexes indépendants ne peuvent apparaître que dans des conditions telles que

les propriétés particulières de ces complexes ou molécules n'entrent pas en jeu. Ceci exige, en premier lieu, que ces complexes ou molécules soient suffisamment éloignés les uns des autres, ce qui, en dehors des gaz, ne peut être réalisé que dans les solutions. On ne peut donc guère s'attendre à trouver de propriétés colligatives dans d'autres conditions que celles que l'on vient de citer.

Pour la détermination des poids moléculaires des substances dissoutes, on peut employer l'une quelconque des propriétés colligatives citées plus haut, c'est-à-dire la pression osmotique, l'abaissement de la tension de vapeur et l'abaissement du point de congélation. Cette dernière est celle qui a été le mieux étudiée expérimentalement.

Une détermination de poids moléculaire par l'abaissement du point de congélation est bien plus facile et plus rapide que, par exemple, une détermination de densité de vapeur.

Ici s'élève la question de savoir dans quelles relations se trouvent les poids moléculaires déterminés par ces différentes méthodes et notamment s'ils sont concordants. Une vérification assez étendue, à laquelle Beckmann (1888) soumit la méthode du point de congélation montra une concordance très étendue entre les résultats donnés par cette méthode et ceux donnés par les densités de vapeur. Dans certains cas particuliers, où la densité de vapeur montre aussi une tendance à la formation de molécules doubles, par exemple pour l'acide acétique, on constate que les différents dissolvants agissent différemment. Dissous dans l'eau, l'acide acétique se décompose en molécules normales $C^2H^4O^2$; dissous dans la benzine, il donne des molécules doubles. Le premier dissolvant agit par suite sur l'acide acétique comme une température plus élevée, l'autre inversement. Pour les corps non volatils dont la grandeur moléculaire n'a pu être déterminée jusqu'ici que par des réactions chimiques, les valeurs déduites de l'abaissement du point de congélation concordent aussi presque sans exception avec celles déduites des considérations chimiques ; la méthode est donc confirmée de toutes parts.

Il faut encore remarquer que, s'il y a tendance à la formation de molécules doubles, ainsi que cela a lieu pour beaucoup de combinaisons contenant le groupement hydroxyle (HO), cette tendance apparaît plus facilement et plus nettement en dissolvant le corps dans la benzine, que si l'on prend pour dissolvant l'eau, l'acide acétique ou le phénol.

Grâce à la découverte du caractère colligatif des propriétés des solutions indiquées plus haut, la possibilité de déterminer le poids moléculaire, qui était autrefois limitée aux corps volatils, a subi une extension immense, puisqu'on peut l'appliquer maintenant à tous les corps solubles, c'est-à-dire à presque tous les corps qui peuvent se présenter au chimiste. On voit facilement combien cette faculté est utile à l'étude des corps inconnus.

Quand ce poids moléculaire d'un composé nouveau est connu, les hypothèses que l'on peut faire sur sa constitution rationnelle sont par cela même très limitées, et le choix en est considérablement facilité.

On connaît peu de chose jusqu'ici sur les grandeurs moléculaires des liquides proprement dits. Beaucoup de chimistes sont portés à admettre que les molécules liquides sont formées par l'union d'un grand nombre de molécules gazeuses; si l'on désigne par M la molécule gazeuse, $(M)^n$ représenterait la molécule liquide.

Ceci a lieu indubitablement pour des corps tels que l'acide acétique, qui possèdent déjà la faculté de former des molécules doubles; l'acide acétique liquide se compose très vraisemblablement de molécules de la formule $(C^2H^4O^2)^2$. Pour d'autres liquides chez qui pareille faculté n'existe pas, il n'y a pas de raison d'admettre l'existence de molécules composées, et l'on se rapprochera davantage de la vérité, dans l'état actuel de la science, en admettant dans les liquides des molécules de même composition que dans les vapeurs.

Il y a même une circonstance qui semble donner une confirmation immédiate de cette façon de voir, notamment dans les recherches sur la tension de vapeur des dissolutions. Comme cette tension dépend du nombre des molécules du corps dissous et du dissolvant, elle semble fournir un moyen de déterminer la grandeur moléculaire de l'un, connaissant celle de l'autre. Mais une pareille conclusion ne serait pas justifiée, car, dans ce cas, on n'a à considérer que le nombre de molécules qui passent de l'état liquide à l'état de vapeur et non le nombre total de molécules présentes dans le liquide.

Le poids moléculaire à l'état solide est encore complètement inconnu. La seule chose qu'on puisse dire avec quelque certitude, c'est que les molécules sont probablement très complexes. Ainsi le soufre contient déjà à l'état gazeux, aux températures inférieures au rouge-cerise, au moins six atomes par molécule, comme liquide et comme solide il n'en contient certainement pas moins. Le fait que certains corps simples se présentent sous des formes allotropiques si différentes, ainsi par exemple le carbone à l'état de charbon graphite et diamant, le phosphore rouge ou jaune, etc., ne peut, d'après la théorie moléculaire, s'expliquer autrement que par la supposition de propriétés plus ou moins complexes des molécules qui composent ces différentes formes.

La même explication s'applique aux différents états allotropiques des corps composés.

Si on fait passer les corps solides allotropiques à l'état liquide ou gazeux, il ne subsiste rien des différences de propriétés. La vapeur du phosphore rouge est identique à celle du jaune, et une dissolution de

soufre rhombique dans le sulfure de carbone ne diffère en aucun point d'une dissolution analogue faite avec du soufre monosymétrique. Inversement on peut, de la même solution de sulfate de nickel sursaturée par refroidissement, faire cristalliser l'une des modifications du sel par l'introduction d'un cristal correspondant.

L'existence de ce qu'on appelle l'isomérisation physique est, par suite, exclusivement liée à l'état solide et disparaît avec lui.

C'est sans doute à ces mêmes causes qu'il faut attribuer l'insuccès des nombreux essais faits en vue de déduire géométriquement les formes cristallines des corps de leur constitution. Les éléments cristallins ne coïncident sans doute que dans des cas très exceptionnels avec les molécules.

CHAPITRE IV

THÉORIE DES COMBINAISONS CHIMIQUES

Parmi les nombreuses questions qui se posent relativement à la nature des combinaisons chimiques, une seule trouva réponse dans l'hypothèse des atomes de Dalton : la question de savoir si l'intégrité des corps simples persiste dans les combinaisons fut résolue affirmativement. Les composés chimiques sont donc des complexes résultant du groupement d'atomes élémentaires. Les faits et les théories exposées dans les deux premiers chapitres du cinquième livre nous ont renseigné sur la masse relative de ces atomes élémentaires ; le nombre des atomes dans de semblables complexes nous a été donné dans certains cas par la théorie moléculaire et les remarques sur lesquelles elle est fondée. Dans ce chapitre, nous nous occuperons des relations mutuelles des atomes à l'intérieur d'une molécule.

Le problème, il est vrai, est complètement hypothétique, l'existence des atomes étant elle-même une hypothèse. Mais sur cette hypothèse a pu se développer une théorie éminemment fertile en résultats ; et si on laisse de côté les objections métaphysiques (qui généralement proviennent de malentendus), les nombreux résultats acquis nous sont une preuve que des développements ultérieurs ne seront pas perdus. Ces développements ne doivent pas être obtenus en admettant des forces, des propriétés inconnues, mais bien dériver immédiatement de l'hypothèse fondamentale que les atomes sont des corpuscules finis, limités, égaux entre eux pour un même corps simple.

Voilà la marche qui nous conduira au succès. Comme chaque quantité finie de matière occupe un espace déterminé dans l'espace, la question de la position relative (ou du mouvement) de l'atome dans la molécule appartient aux questions que la science justifie, et que la théorie atomique devra se poser tôt ou tard.

En fait, la question est aussi vieille que la théorie atomique elle-même ; depuis qu'on se représente les combinaisons chimiques comme formées d'atomes, on a cherché à se rendre compte des relations réciproques des atomes composants.

Comme on le sait, la première théorie des combinaisons chimiques nous vient de Berzélius, qui la basa sur les phénomènes observés par lui dans l'électrolyse des sels. Il remarqua qu'au pôle positif se rassemblaient les acides et au pôle négatif les bases des sels alcalins, sur lesquels portaient principalement ses recherches ; partant du vieux principe de Stahl : Un corps est formé par les choses qui le forment par leur union et qui résultent de sa décomposition, il en conclut que les acides et les bases étaient les composants des sels. Mais les acides et les bases alors connus donnaient toujours de l'eau en se combinant ; on considérait cette eau comme préexistant et jouant dans les acides le rôle d'une base, dans les sels le rôle d'un acide ; les véritables acides et bases étaient les combinaisons connues *moins cette eau*.

Cette théorie fut bientôt étendue à tous les autres groupes de corps. Les oxydes étaient aussi décomposés par voie électrolytique et donnaient d'une part de l'oxygène, d'autre part du métal ; Berzélius considéra alors d'une manière générale toutes les combinaisons comme formées de deux parties, maintenues par des forces d'attraction électriques, de même qu'elles pouvaient être séparées par de pareilles forces. On eut ainsi le système électrochimique, d'après lequel le groupement binaire a lieu échelon par échelon, même dans les combinaisons les plus compliquées.

Ainsi par exemple l'alun était d'abord composé de sulfate double d'alumine, de potasse et d'eau ; cette dernière était une combinaison binaire d'oxygène et d'hydrogène, le premier une combinaison de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse. Chacun de ces sels se composait d'une part d'acide sulfurique (SO^3), d'autre part de l'oxyde métallique. Ces composants résultaient eux-mêmes de l'union du métal, ou du soufre avec l'oxygène.

Ces considérations, dont le principe est si simple et si clair, ont rendu d'immenses services, quoique leur point départ soit faux. Le sulfate de potasse est décomposé en réalité, comme on le sait maintenant, non d'après le schéma $\text{K}^2\text{O} + \text{SO}^3$, mais d'après le schéma $\text{K}^2 + \text{SO}^4$; et le principe même de la théorie dualistique de Berzélius, que seules des combinaisons de même ordre peuvent donner des combinaisons d'ordre supérieur est donc en contradiction avec le phénomène fondamental sur lequel la théorie est basée.

Malgré cette erreur fondamentale, la théorie électrochimique a été d'une importance très grande pour le développement de la chimie. La série électrochimique des tensions posée par Berzélius a été l'origine de l'étude comparative des affinités, et le système, rigoureux et facilement compréhensible auquel conduisait la théorie, a beaucoup facilité l'étude de la chimie.

Aussi n'a-t-elle pas été abandonnée même après la découverte de l'erreur qu'elle comportait dans la conception de l'électrolyse ; elle a subsisté jusqu'à ce qu'elle fût en contradiction avec tout un ensemble de faits, relatifs à des combinaisons qui étaient inconnues à l'époque ou elle s'est développée. Cette classe de combinaisons est formée par les corps organiques non électrolytables.

La théorie électrochimique n'a touché que fort peu à la question de la « topographie des atomes ». En dehors de l'hypothèse que dans les sels oxygénés une partie de l'oxygène était contenue dans la base, et l'autre dans l'acide, elle n'avait besoin d'aucune autre supposition pour les buts qu'elle se proposait. Il nous suffira de rappeler seulement que, dans cette théorie, toute combinaison complexe se compose d'atomes et de groupes d'atomes à liaison de plus en plus faible, de façon que les termes binaires aient, par suite de leur liaison intime plus forte, une existence en quelque sorte isolée et indépendante. Ce sont les germes de la future théorie des radicaux.

Une étude plus sérieuse de la position réciproque des atomes dans la molécule ne devint nécessaire que lorsque l'on connut des faits, que la théorie atomique ne pouvait expliquer autrement que par une disposition différente des atomes. Ce sont les phénomènes d'*isomérisie*.

Lorsque Wöhler (1823) analysa l'acide cyanique, et Liébig (1824) l'acide cyanurique, les deux auteurs trouvèrent pour ces deux corps, indubitablement différents, une composition identique. Berzélius, qui analysa ces travaux dans ses *Comptes rendus*, fit plusieurs suppositions sur l'erreur dans laquelle l'un ou l'autre des deux savants serait tombé ; car le fait que deux corps si dissemblables aient une même composition parut tellement invraisemblable que sa possibilité ne fut même pas mise en question.

Cependant dès l'année suivante, Faraday étudiant les carbures d'hydrogène recueillis dans les cylindres où l'on comprime le gaz d'éclairage, trouva, à côté de la benzine, un gaz (le butylène) qui avait la même composition élémentaire, avec un poids spécifique double à l'état de vapeur, que le gaz oléfiant (éthylène) connu depuis longtemps. Berzélius se familiarisant peu à peu avec l'idée que des corps de composition identique pouvaient avoir des propriétés différentes, rappela lui-même l'exemple des deux oxydes d'étain. Presque chaque année apportait de nouveaux corps doués de pareilles propriétés jusqu'à ce qu'enfin l'acide racémique, découvert par Kestner à Thann (Alsace), se fût montré de composition identique à celle de l'acide tartrique ordinaire, mais diffé-

rant essentiellement par sa solubilité, la forme cristalline de ses sels et leurs réactions.

Berzélius en tira donc la conclusion que des corps de même composition peuvent avoir des propriétés différentes, et introduisit ce concept dans le domaine de la science sous le nom d'isomérisie. Bientôt il distingua deux cas : il désigna des combinaisons telles que les hydrocarbures de Faraday, qui sont formés par l'union des mêmes éléments dans les mêmes rapports mais qui contiennent un nombre différent (multiple) d'atomes, sous le nom de *polymères*, tandis qu'il appelait *métamères* les corps de même composition, contenant un même nombre d'atomes, différant seulement par les positions relatives de ces atomes. Ces deux dénominations très logiques sont restées en usage jusqu'à présent.

Le fait expérimental de l'isomérisie est devenu d'une importance capitale pour la chimie théorique, car il montre que la nature et le nombre des atomes élémentaires n'agissent pas seuls pour déterminer les propriétés d'un composé ; il faut encore considérer quelque chose d'autre, que Berzélius exprimait en supposant que « les atomes étaient disposés différemment les uns par rapport aux autres ». Cette façon d'envisager la question fut conservée pendant le développement ultérieur du principe de l'isomérisie ; elle se présenta d'abord sous la forme de l'hypothèse de l'existence de différents « radicaux » dans les corps composés. Il est vrai que cette hypothèse ne fut point faite pour expliquer les phénomènes d'isomérisie ; de tout autres causes provoquèrent ce développement de la théorie électrochimique ; mais on put expliquer ainsi plus d'un cas d'isomérisie par la différence des radicaux.

Le travail grandiose de Liébig et de Wœhler sur le benzoyle (1832) fit connaître un certain nombre de corps qui contenaient tous le même complexe atomique (C^7H^5O) et tous dérivés d'un même corps initial. On attribuait à la partie invariable un rôle particulier à l'intérieur de la combinaison ; on supposait que ces atomes étaient unis par une force plus grande que celle qui unissait les atomes dans les parties composantes variables. C'était la théorie des radicaux ; ces complexes plus stables jouaient dans les corps plus composés le même rôle que les éléments dans les corps plus simples ; Liebig exprima même souvent l'idée que les radicaux étaient les éléments, les véritables corps simples, de la chimie organique. Les recherches de Bunsen sur le cacodyle, et l'isolement supposé de l'éthyle par Frankland apportèrent tant de faits à l'appui de la théorie des radicaux que l'on pouvait la considérer comme la seule façon exacte de comprendre et de représenter la nature des phénomènes chimiques.

Le manque de clarté de cette théorie, notamment en ce qui concerne la nature de cette liaison plus ou moins forte à l'intérieur des radicaux, et la façon dont elle différerait de celle entre les radicaux et les atomes ou de celle

des atomes entre eux ne fut point sentie parce qu'à cette époque le problème des affinités chimiques n'existait pas encore. Plus tard, quelques chimistes, suivant l'exemple de Berzélius, admirent expressément l'existence d'une liaison différente de la liaison ordinaire, et l'appelèrent par opposition « liaison binaire ».

Tandis que la théorie des radicaux était née de la théorie électrochimique et appliquait sans changement les phénomènes fondamentaux de celle-ci à ses nouvelles unités, il se présenta, en 1839, une nouvelle manière d'envisager les faits; fondée par Laurent, tantôt défendue tantôt attaquée par Dumas, critiquée avec une extrême violence par Berzélius, elle devait cependant se montrer parfaitement justifiée et d'une grande utilité. C'est l'idée de la substitution: l'idée que des atomes isolés d'une combinaison peuvent être remplacés par d'autres, le nouveau composé restant analogue à celui dont il dérive.

Les premières observations de ce genre furent faites au sujet de l'action du chlore sur les composés organiques hydrogénés; un exemple frappant, découvert par Dumas, nous est donné par l'acide trichloracétique, dans lequel trois atomes d'hydrogène de l'acide acétique ont été remplacés par un même nombre d'atomes de chlore. L'étroite relation de cet acide avec l'acide acétique est mis en évidence par le fait de la transformation inverse, obtenue par Melsens.

Cette nouvelle façon d'envisager les faits est en contradiction avec la théorie électrochimique sur deux points principaux. Berzélius ne pouvait admettre que l'hydrogène « électropositif » pût être remplacé par le chlore électro-négatif, de telle façon qu'il y eût analogie entre les deux combinaisons. D'autre part, l'hypothèse d'une substitution, du remplacement d'un atome par un autre, est en contradiction flagrante avec le principe électrochimique des liaisons binaires. Les défenseurs de la théorie de la substitution appuyèrent énergiquement sur ces deux contradictions. La première conduisit à la conclusion que, dans une combinaison, la « position » seule de l'atome influe, et non sa nature. Ainsi exprimé, le principe est certainement faux; il fut bientôt réfuté. A.-W. Hoffmann put bientôt montrer, au moyen des produits de substitution bromés de l'aniline, que si, suivant leur position, les propriétés des éléments substitués apparaissent très affaiblies, du moins elles ne disparaissent jamais.

Pendant qu'ici on pouvait encore établir un compromis entre l'ancienne et la nouvelle conception, la deuxième idée, celle de la constitution « unitaire » des corps composés, remporta une victoire complète sur celle de la constitution binaire. Cette réforme se trouva en accord avec le développement de la conception moléculaire, et conduisit à l'établissement des schémas moléculaires, des *types chimiques* dont nous allons bientôt parler.

Le principe de la substitution recevait, en attendant, une extension

de plus en plus grande. On reconnut que non seulement le chlore, le brome, ou l'iode pouvaient remplacer l'hydrogène des combinaisons organiques, mais que des radicaux complexes possédaient la même propriété. Ici les radicaux de l'ancienne théorie jouent véritablement le rôle de substituants, ainsi que Hoffmann et Wurtz l'ont montré pour les ammoniaques composées.

En même temps s'indiquait la différence entre atomes et équivalents : un atome d'oxygène se substitue, non pas à un, mais à deux atomes d'hydrogène, et a, par suite, une valeur de substitution double.

Dumas, en s'emparant du principe de la substitution, l'avait, suivant son habitude, développé dans un seul sens, disant que l'arrangement respectif des atomes, et non leur nature, influait sur les propriétés des corps.

Le problème qui se présentait à lui était donc de reconnaître ces formes typiques. Mais l'essai qu'il fit, en établissant sa théorie des types chimiques, n'obtint aucun succès.

Des recherches postérieures, telles que celles de Williamson sur les éthers, celles d'Hoffmann et Wurtz sur les ammoniaques composées, permirent à Gerhardt et Laurent de mettre cette idée sous une forme pratique. D'après eux, toutes les combinaisons peuvent se déduire des types : hydrogène $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$, gaz chlorhydrique $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$, eau $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ O et ammo-

niaque $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Az, en remplaçant l'hydrogène par d'autres corps simples

ou radicaux. A ces schémas, Williamson ajouta plus tard ceux des types « condensés », doublés ou triplés ; Kékulé introduisit les types composés en combinant deux ou plusieurs types différents.

Dans ces derniers essais, pour faire concorder les schémas et les faits, apparut une circonstance qui devait bientôt acquérir une grande importance. Pour lier les deux groupes des types condensés ou combinés, il fallait la présence d'un atome ou d'un radical capable de remplacer deux atomes d'hydrogène, qui forme liaison en remplaçant un atome d'hydrogène de chaque groupe. C'est ici seulement que la conception des corps simples ou des radicaux polyatomiques apparut comme nécessaire à l'existence de la molécule.

La classification des combinaisons chimiques en types fut d'une grande utilité pour la science, car elle permettait des vues d'ensemble sur un très grand nombre de corps, et donnait des points de repère pour en découvrir de nouveaux. Mais elle n'était pas une véritable théorie de la combinaison chimique à cause de son caractère purement formulaire. Gerhardt, son véri-

table fondateur, s'en rendait fort bien compte ; il s'appuyait toujours sur ce que ses formules ne devaient être considérées que comme des formules de réactions et non de constitution. De fait, la théorie des types devait bientôt se montrer incapable de suivre les progrès de la science.

Le système des types n'a jamais été accepté d'une manière générale ; les principaux défenseurs de la théorie des radicaux qui admettaient la loi de substitution et étendaient ainsi leurs anciennes conceptions s'en sont toujours tenus éloignés. Frankland et Kolbe surtout cherchaient à obtenir une explication des combinaisons chimiques par une autre voie, de façon à mieux rendre compte de la nature des éléments et des analogies des combinaisons organiques. Ainsi, Kolbe était en état de prédire des isoméries là où le système des types ne laissait de place qu'à un seul corps, pour les alcools. Et non seulement l'existence, mais la nature de ces corps fut prédite par Kolbe ; peu d'années après, Friedel découvrait l'alcool propylique secondaire, et vérifiait ainsi le pronostic de Kolbe.

Ainsi, un nouveau fait d'isomérie avait donc nécessité une étude plus approfondie du problème de la constitution chimique. Ce fut Frankland qui trouva l'idée directrice.

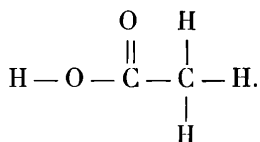
A l'occasion de ses recherches sur les combinaisons métalliques organiques, Frankland fit, en 1852, la remarque qu'un atome de zinc, d'arsenic, d'antimoine, etc., était toujours remplacé par un même nombre d'éléments ou radicaux monovalents, quelle que fût la nature de ces derniers. Ce fut le premier fondement de l'étude de la capacité de saturation ou de la valence des atomes.

Frankland n'en fit point l'application aux composés carburés. Ce pas important fut fait, presque simultanément (1858), par Couper et Kékulé, qui reconnurent que le carbone est « tétravalent » et montrèrent que la composition de beaucoup de corps carburés pouvait s'expliquer en partant de ce fait ; chaque atome de carbone peut se combiner à quatre autres atomes (ou radicaux) monovalents, c'est-à-dire, qui peuvent se substituer à un atome d'hydrogène. Nous devons à Kékulé d'avoir poursuivi l'étude de cette idée.

Dans la théorie de la valence, qui a prévalu actuellement, on suppose donc que chaque atome possède une capacité de combinaison avec les autres atomes qui est définie et limitée. Cette capacité est désignée sous le nom de valence, et les atomes qui peuvent se combiner avec un, deux, trois, quatre atomes d'hydrogène (ou avec des atomes et des radicaux équivalents) sont dits respectivement : univalents, bivalents, trivalents, quadrivalents. Le carbone est quadrivalent puisqu'il forme le composé CH_4 ; l'oxygène, qui forme le composé H_2O , est bivalent. En général, ces composés chimiques sont constitués de telle façon que les valences des différents éléments se satisfont exactement les uns les

autres. Dans l'acide acétique, dont la formule rationnelle est HO.CO.CH^3 , l'un des atomes de carbone est uni tout d'abord à un atome d'oxygène bivalent. La troisième valence est unie à l'une des valences d'un autre atome d'oxygène dont la seconde valence est satisfaite par un atome d'hydrogène. Enfin, la quatrième valence de l'atome de carbone considéré est unie à une valence d'un autre atome de carbone, dont les trois autres valences sont satisfaites par trois atomes d'hydrogène.

Ces relations deviennent très claires, quand on adopte l'idée émise par Couper d'affecter les symboles élémentaires d'autant de traits rectilignes qu'ils ont de valences actives, et de réunir ces traits entre les différents atomes. L'acide acétique reçoit ainsi la *formule de constitution* suivante :



Une telle formule permet de mettre en évidence beaucoup de relations différentes. Elle montre que l'un des atomes d'hydrogène se comporte différemment des autres, parce qu'il est uni à un atome d'oxygène pour former le groupe oxhydrile, tandis que les autres sont unis au carbone. De plus, les deux atomes d'oxygène ont des propriétés différentes ; l'oxygène de l'oxhydrile pouvant être attaqué et séparé plus facilement que l'autre. Enfin, les deux atomes de carbone ont des fonctions différentes : l'un, qui est uni à deux atomes d'oxygène, peut facilement former de l'acide carbonique ; l'autre se sépare à l'état de méthyle CH^3 . Toutes ces propriétés, qui résultent de la formule, existent en réalité ; les formules structurales possèdent donc, à un degré très élevé, la propriété de représenter à la fois la fonction et la constitution des corps.

En ce qui concerne l'interprétation de ces formules, il y a deux choses qu'il importe de distinguer soigneusement : d'une part, la valence chimique ; d'autre part, sa représentation par les formules dites de constitution. La première possède actuellement une signification matérielle ; elle est fondée sur cette observation que les atomes possèdent une capacité de combinaison susceptible d'être satisfaite par un certain nombre d'autres atomes ou radicaux équivalents, quelle que soit la nature de ces atomes ou radicaux.

La représentation de ce fait par les formules de constitution n'est, au moins au premier abord, qu'une affaire de forme ; elle ne fait qu'aider l'esprit à comprendre et à retenir les relations trouvées expérimentalement, et montre si les conditions déduites de la théorie de la valence sont remplies.

La valence de l'hydrogène est ordinairement prise pour unité, parce que l'expérience montre qu'un seul atome d'un élément ne peut s'unir qu'à un nombre défini d'atomes d'hydrogène, la loi des proportions multiples ne s'appliquant jamais aux composés hydrogénés qui contiennent un seul atome de cet élément. Malheureusement, il n'y a qu'un nombre restreint d'éléments qui forment des composés hydrogénés, de sorte que la possibilité de fixer les valences de cette façon est très limitée. Nous pouvons cependant arriver à connaître les valences des éléments qui ne forment pas de composés hydrogénés, en considérant les combinaisons avec des éléments ou des radicaux que l'on a trouvés par l'expérience, univalents par rapport à l'hydrogène ¹.

La propriété la plus remarquable des valences, telles qu'elles sont connues actuellement, se trouve dans le système périodique, car elles forment une fonction périodique du poids atomique. Dans le tableau suivant, la valence est constante dans chaque ligne horizontale, et augmente d'une unité quand on descend d'une ligne à la suivante. A partir de la cinquième ligne, elle décroît aussi régulièrement, si l'on considère les composés hydrogénés; d'autre part, ces composés chlorés et oxygénés montrent l'accroissement régulier.

		1	2	3	4	5	6
I	R ² O	Li	K	Rb	Cs	—	—
II	R ² O ²	Gl	Ca	Sr	Ba	—	—
III	R ² O ³	B	Se	Y	La	Yb	—
IV	R ² O ⁴ H ⁴ C	C	Ti	Zr	Ce	—	—
V	R ² O ⁶ H ³ Az	Az	V	Nb	Di	Ta	—
VI	R ² O ⁶ H ² O	O	Cr	Mo	—	W	U
VII	R ² O ⁷ HF1	Fl	Mn	—	—	—	—
VIII			{ Fe	{ Ru		{ Os	
			{ Co	{ Rh		{ Ir	
			{ Ni	{ Pd		{ Pt	
I	R ² O	Na	Cu	Ag	—	Au	—
II	R ² O ²	Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
III	R ² O ³	Al	Ga	In	—	Tl	—
IV	R ² O ⁴ H ⁴ R	Si	Ge	Sn	—	Pb	—
V	R ² O ⁵ H ³ R	P	As	Sb	—	Bi	—
VI	R ² O ⁶ H ² R	S	Se	Te	—	—	—
VII	R ² O ⁷ H R	Cl	Br	—	—	—	—

Ici encore, nous voyons que certains éléments pourraient appartenir à différentes lignes. Ainsi qu'on l'a déjà dit, c'est Mendelejeff qui a le premier signalé ces relations.

¹ Le lecteur qui désire plus de détails sur ce sujet, les trouvera dans l'ouvrage de Lothar Meyer : *Théories modernes de la Chimie*.

Malgré l'accord de beaucoup de faits avec la théorie de la valence, plusieurs difficultés importantes, particulièrement en chimie organique, ont arrêté son développement constant et rigoureux. En premier lieu, le principe primordial que la tendance à la combinaison des atomes est toujours satisfaite par le même nombre d'atomes équivalents n'est pas général. Il existe beaucoup de composés qui, pour une certaine quantité d'un de leurs constituants contiennent des nombres différents d'équivalents d'un autre corps ; par exemple, l'acide carbonique CO_2 et l'oxyde de carbone CO ; le protoxyde d'azote Az_2O , le bioxyde d'azote, AzO , et le peroxyde d'azote AzO_2 . Il faut bien noter que les densités gazeuses de tous ces corps sont connues, de sorte qu'il n'y a pas de doute sur leurs poids moléculaires.

Deux explications ont été proposées. Les uns ont considéré comme rigoureusement vraie la constance de la valence, et ils ont donné le nom de composés *non saturés* aux combinaisons dans lesquelles toutes les valeurs attribuées à un élément, d'après l'ensemble de ses composés connus, n'étaient pas satisfaites ; ceci revient donc à admettre que, dans certaines circonstances, il peut exister des composés dans lesquels des valences restent passives. On n'a pas expliqué pourquoi ce fait se présente dans certains cas seulement, et pourquoi les atomes ne prennent pas l'arrangement, toujours théoriquement possible, dans lequel toutes les valences seraient satisfaites ; on n'a pas non plus posé la question de savoir pourquoi les atomes ont une valence complètement définie.

D'autres chimistes supposent que la valence peut changer de valeur, que dans le bioxyde d'azote, par exemple, l'azote est divalent aussi bien que l'oxygène. Cette façon de représenter les faits ne constitue pas plus une explication que l'hypothèse des valences non saturées. Néanmoins, la lutte entre les partisans des deux théories a été particulièrement acharnée, et n'est pas encore complètement terminée.

Si nous réfléchissons au moyen qui permettra d'éclaircir cette question, nous voyons qu'il faudra faire une hypothèse bien définie et bien fondée sur la nature de ce que nous appelons valence.

Tant que nous ne représenterons ainsi que la capacité de combinaison, exprimée en équivalents, nous serons forcés de constater qu'elle peut subir des changements, et conduits, par suite, à admettre que la valence est variable.

D'autre part, si nous considérons la valence, ainsi qu'on le fait souvent, comme une propriété inhérente aux atomes, l'hypothèse de la variabilité semble inadmissible, car nous pouvons admettre des variations dans la condition des atomes, mais non dans leurs propriétés.

Il reste encore, néanmoins, un moyen d'expliquer les changements de valence actuellement connus. Concevons la valence comme une *conséquence* d'une propriété des atomes, son action pouvant être modifiée par des différences dans leurs conditions, en particulier par des différences dans leur état de mouvement ; on peut facilement comprendre alors que, quoique la cause soit invariable, l'action de cette cause, la valence elle-même, puisse différer d'un cas à l'autre.

Van T' Hoff émit en 1878 une hypothèse de ce genre. En supposant que l'attraction chimique entre deux molécules est de même nature que la gravitation, il montra que, si un atome possède une forme non sphérique, l'intensité de l'attraction à sa surface doit présenter un certain nombre de maxima,

dépendant de cette forme. Si le mouvement thermique des atomes est très violent, les plus grands maxima pourront seuls retenir leurs atomes ; la valence serait donc plus faible aux températures élevées, qu'aux basses températures, et c'est ce qui a été observé jusqu'ici.

Cette supposition possède toutes les qualités d'une hypothèse susceptible de développement. Elle ne suppose pas de propriétés spéciales, mais est basée sur ce qui appartient aux atomes en tant que quantités finies de matière, c'est-à-dire sur leur forme. L'avenir montrera si elle peut se développer complètement, et si l'on peut en tirer des lois déductives dont la vérification expérimentale prouvera l'utilité de cette hypothèse.

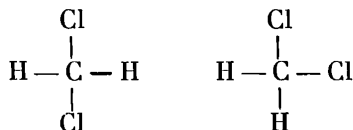
Le besoin de trouver une explication de l'existence d'une classe nombreuse de composés, généralement connus seulement à l'état solide, et dont la constitution ne peut être expliquée d'après les hypothèses admises sur la valence des atomes, a conduit les partisans de la valence constante à considérer ces composés comme étant d'un autre ordre que ceux qui sont en accord avec les règles de la théorie de la valence. Ces corps sont appelés *combinaisons moléculaires*, par opposition aux composés usuels ou *combinaisons atomiques*. Les premiers, qui comprennent les hydrates salins cristallisés, les sels doubles, et, pour quelques chimistes, tous les sels ammoniacaux sont regardés comme ne devant pas leur cohérence chimique aux forces qui agissent d'atome à atome et constituent la valence ; on suppose que les molécules qui forment ces composés exercent les unes sur les autres des forces qui les maintiennent réunies dans la combinaison.

Les combinaisons moléculaires n'ont été distinguées des autres qu'à la suite de l'hypothèse de la valence constante ; ce fait porte à regarder cette hypothèse avec méfiance, étant donné surtout que toute tentative pour trouver entre les deux classes de composés une distinction autre que celle qui est relative à la valence est restée inutile ; les autres propriétés varient graduellement d'une classe à l'autre, les composés correspondants montrant une diminution continue de la stabilité.

L'hypothèse fondamentale relative à la nature de la distinction entre les combinaisons moléculaires et atomiques est insoutenable. Tant qu'on ne fait aucune hypothèse sur la nature de la « valence », la distinction en question est tout à fait futile. D'autre part, si l'on regarde les valences comme des maxima d'attraction localisés dans l'atome, nous ne pouvons supposer que les molécules s'attirent mutuellement qu'autant que quelques-uns de ces maxima sont actifs dans les atomes qui constituent les molécules ; il en résulte que l'attraction entre les molécules est réduite aux attractions entre atomes. Nous pouvons nous attendre, sans que cela comporte de contradiction à ce que les composés de cette sorte, fournis par les valences secondaires soient plus facilement décomposables que les combinaisons dites atomiques.

Les considérations précédentes montrent combien la théorie de la valence est loin de mériter d'être appelée une théorie des composés chimiques. La partie purement formulaire de la théorie voisine des types y a tellement subsisté, que l'idée d'éclaircir les relations actuellement connues, au moyen d'une hypothèse mécanique, a à peine été comprise. Actuellement, les chimistes se contentent du fait que les formules de constitutions fournissent des schémas qui représentent les cas d'isomérisie connus, et les réactions possibles d'un composé. On ne veut pas par là émettre une opinion défavorable sur l'importance des formules de constitution. Elles sont, par rapport aux substances qu'elles représentent, ce que sont les formules de géométrie analytique par rapport aux courbes et aux surfaces correspondantes ; mais donnent une représentation moins pure et moins complète que ces dernières, cette différence étant d'ailleurs inhérente à la nature des deux branches de la science. Elles donnent le moyen de tirer un grand nombre de conclusions, et d'exprimer un grand nombre de faits d'une manière concise et intelligible.

On arrive à un abus, quand on les considère comme représentant l'arrangement des atomes dans l'espace. La disposition des quatre valences du carbone dans un plan ne correspond évidemment pas à la réalité ; d'après cette représentation, il y aurait deux chlorures de méthylène, savoir :



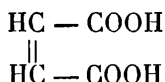
tandis qu'un seul est connu, et que rien ne fait supposer la possibilité de tels isomères. Nous rendons cette notation conforme aux faits en admettant que les deux formules qu'on vient de donner sont identiques, ce qui n'est pas en réalité.

Van T' Hoff, qui donna le premier une théorie mécanique de la valence, fut aussi le premier à essayer une représentation géométrique à trois dimensions des relations des atomes dans l'espace (1877). Il imagine que les quatre valences d'un atome de carbone agissent aux quatre sommets d'un tétraèdre. Dans cette hypothèse, un seul chlorure de méthylène est possible, et l'on a déjà signalé qu'on arrive à un accord satisfaisant avec les résultats relatifs à l'activité optique des composés.

Tout récemment (1887), Johannes Wislicenus a beaucoup développé cette idée en considérant les forces qui agissent entre les différents atomes, et il est arrivé à donner une explication intelligible de beaucoup de phénomènes qui n'avaient pas été compris jusque-là. L'existence, pour les composés non

saturés, d'isomères plus nombreux que ceux qu'indiquent les formules ordinaires de constitution est clairement expliquée au moyen des formules à trois dimensions, ainsi que les transformations de ces substances les unes dans les autres.

Par exemple il n'existe pour les acides fumarique et maléique qu'une seule formule de constitution :



Van T' Hoff avait déjà montré que, si l'on imagine les valences d'un atome de carbone dirigés vers les quatre sommets d'un tétraèdre, deux formules dans l'espace correspondent à cette formule plane. Ce sont :

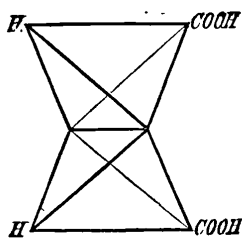


FIG. 43. — Acide maléique.

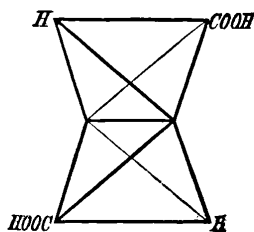


FIG. 44. — Acide fumarique.

La première formule appartient à l'acide maléique, qui peut donner un anhydride, tandis que cela est à peine possible, d'après la deuxième formule, à cause de la distance considérable qui sépare les deux groupes carboxyles.

En outre, l'acide maléique, sous l'influence de l'acide bromhydrique, se change en acide fumarique. On peut imaginer que les éléments de l'acide bromhydrique s'ajoutent à l'acide maléique pour former de l'acide monobromosuccinique, dont il se sépare à nouveau, à l'état d'acide bromhydrique. Pendant ce temps, les tétraèdres sont devenus libres de tourner sur leur axe commun, de façon à prendre la position qui satisfait le mieux les affinités, jusqu'à ce que se produise la séparation de l'acide bromhydrique.

En premier lieu nous avons :

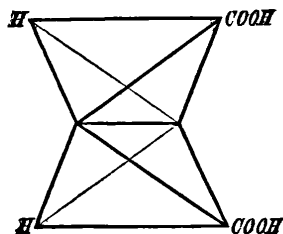


FIG. 45. — Acide maléique.

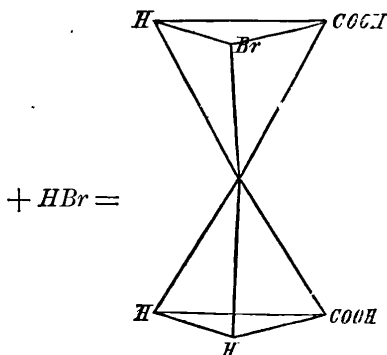


FIG. 46. — Acide monobromosuccinique.

L'acide monobromosuccinique subit maintenant une modification par suite de la répulsion mutuelle des atomes d'hydrogène ; et les groupes positifs et négatifs viennent se mettre en regard l'un de l'autre. Si maintenant l'acide bromhydrique se sépare, il ne peut se former que de l'acide fumarique.

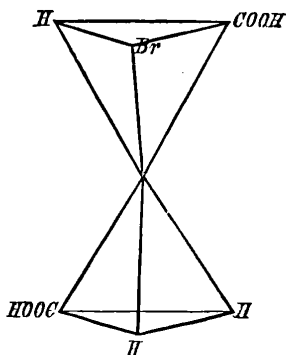


FIG. 47. — Acide monobromosuccinique.

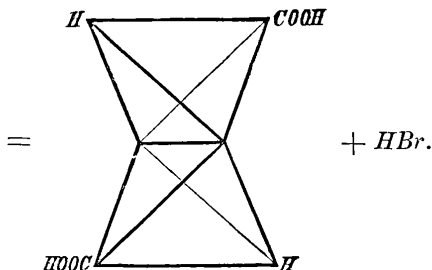


FIG. 48. — Acide fumarique.

En dehors de cet exemple, beaucoup de phénomènes jusqu'ici incompréhensibles peuvent être expliqués, ainsi qu'on peut le voir dans les travaux publiés par Wislicenus et ses élèves.

Dans ces considérations géométriques, nous voyons un stage nécessaire et, par suite, bien justifié du développement de la théorie de la structure chimique qui a pour base la doctrine de la valence. Les idées, il est vrai, sont d'un caractère purement hypothétique ; en cela, cependant, elles ne diffèrent pas des théories atomique et moléculaire, qui sont elles-mêmes généralement acceptées. Toute hypothèse peut être spécialisée autant que le demandent les faits. Dès que les formules écrites sans considérer les relations géométriques n'ont pu représenter tous les phénomènes observés, il est devenu nécessaire d'étendre leur signification ; c'est ce que l'on a fait au moyen des considérations géométriques. Le but principal de ces généralisations hypothétiques, qui est de simplifier la représentation, et de pousser à de nouvelles recherches, a déjà été complètement atteint, en ce qui concerne les formules géométriques. Non seulement elles ont tout d'abord éclairci des faits anciennement connus, mais elles ont conduit à rechercher un grand nombre de substances nouvelles ; et, dans beaucoup de cas, ces substances ont été découvertes.

DEUXIÈME PARTIE

LOIS CHIMIQUES DE L'ÉNERGIE

LIVRE VII

THERMOCHIMIE

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Outre la matière, dont la quantité ne varie dans aucun phénomène connu, il y a une autre chose qui possède également la propriété de ne pouvoir être ni détruite ni créée, qui, par conséquent, possède une existence réelle dans le sens même où cela est attribué à la matière.

Cette chose est ce que nous appelons l'*énergie*. Elle peut se présenter sous différentes formes, telles que l'*énergie cinétique*, ou *force vive* des masses en mouvement ; l'*énergie potentielle* (ou capacité de produire du travail) des systèmes matériels qui sont susceptibles de prendre une position d'équilibre plus stable ; l'*énergie calorifique* (comprenant la lumière) ; l'*énergie électrique*, à laquelle est associée l'énergie magnétique ; enfin, l'*énergie chimique*.

Toutes ces différentes formes peuvent se transformer les unes dans les autres ; et à des quantités déterminées de l'une correspondent des quantités déterminées des autres. Toutes les fois que de l'énergie, sous une certaine forme, vient à disparaître, une quantité équivalente, sous une autre forme, apparaît à sa place ; et, pour obtenir une certaine

quantité d'énergie sous une certaine forme, nous devons sacrifier une quantité équivalente d'une autre sorte d'énergie.

Dans l'étude que nous avons faite jusqu'ici des phénomènes chimiques, nous ne les avons considérés qu'au point de vue du résultat matériel ; les causes nécessaires à la production d'une transformation n'ont pas même été indiquées. Ces causes vont maintenant former le sujet de nos investigations.

En général, on les trouvera dans les circonstances et les relations de l'énergie. L'énergie est toujours associée à la matière ; tout au moins, nous ne connaissons pas la matière sans l'énergie, et chaque état de cette matière est défini par la quantité des différentes sortes d'énergie qu'elle contient. En outre, l'énergie est d'une nature telle qu'il n'est pas possible pour certaines masses affectées d'une certaine sorte d'énergie, d'exister simultanément. Certaines conditions définies sont nécessaires pour que cette coexistence soit possible ; si elles ne sont pas satisfaites, il se produit une modification telle que cela ait lieu finalement. C'est dans cette propriété de l'énergie que réside la cause de tout changement produit dans le monde matériel.

L'énergie peut en général être décomposée en deux facteurs. L'énergie cinétique, par exemple, est représentée par la formule mv^2 , m étant la masse, et v la vitesse du corps en mouvement ; l'énergie potentielle se présente sous la forme sf , s étant l'espace parcouru par le point considéré dans son changement d'état, f la mesure de la résistance du point à modifier son état. Cette grandeur f est ordinairement désignée sous le nom de *force*.

Pour la chaleur, nous avons le produit ts , où t est la température et s la chaleur spécifique ; l'énergie électrique est de la forme eq , q représentant une quantité d'électricité, et e la force électro-motrice. L'énergie chimique n'a pu, jusqu'ici, être décomposée en deux facteurs ; il est possible qu'elle ait la forme de l'énergie cinétique, puisqu'elle est proportionnelle à la masse.

La loi de l'énergie sus-mentionnée, qui doit être satisfaite pour que plusieurs substances puissent exister simultanément ; est la suivante : *L'un des facteurs de l'énergie, que nous appellerons intensité de l'énergie, doit avoir la même valeur dans toutes les parties du système.* Ce facteur est :

Pour l'énergie cinétique.	la vitesse
— l'énergie potentielle	la force
— la chaleur	la température
— l'énergie électrique	la force électromotrice

Toutes les fois que l'une de ces grandeurs n'a pas la même valeur dans les différentes parties d'un système, ce système ne peut rester en repos, et il se produit une modification appropriée.

Dans beaucoup de cas, une intensité peut être remplacée par une autre, mais nous ne considérerons pas la difficile question de savoir dans quelles conditions une telle substitution est possible.

Quand l'équilibre s'établit relativement à une certaine intensité, cela produit le plus souvent un changement d'état tel qu'une inégalité se produit dans une autre intensité. Ainsi, un changement en entraîne un autre, et ainsi de suite. Cependant, autant que nous pouvons le concevoir, cela ne peut continuer indéfiniment; dans un temps extraordinairement éloigné, toutes les intensités auront pris la même valeur, et aucun changement ne pourra plus se produire.

L'énergie chimique est, de toutes les formes, celle que nous connaissons le moins, car nous ne pouvons mesurer directement ni elle ni aucun de ses facteurs. Le seul moyen que nous ayons d'obtenir sur elle des indications est de la transformer en une autre espèce d'énergie. La transformation en chaleur est celle qui se produit le plus facilement et le plus complètement; la branche de la science qui traite de la mesure de l'énergie chimique en unités thermiques est appelée *thermochimie*. La thermochimie est donc la science des phénomènes thermiques produits par les phénomènes chimiques. Les dégagements ou absorptions de chaleur mesurent les diminutions ou augmentations de l'énergie chimique, à la condition qu'une autre forme d'énergie ne soit pas mise en jeu dans la transformation.

Les sources d'énergie employées dans l'industrie sont toutes d'origine chimique, car elles peuvent toutes se rapporter à la combinaison des éléments du combustible employé avec l'oxygène de l'air. Mais, outre cela, l'activité vitale de tous les organismes dépend exclusivement de transformations chimiques et de l'énergie que cela leur fournit. L'énergie chimique est donc la forme à laquelle nous avons le plus souvent affaire, et qui occupe la première et la plus large place dans l'économie de la nature.

L'histoire de la thermochimie commence, par conséquent, avec les problèmes technologiques et physiologiques proposés par Lavoisier et Laplace, Rumford, Dulong, Despretz, etc., qui essayèrent aussi de les résoudre. Le fondement théorique est dû aussi, en partie, au premier de ces savants, qui établit le principe que la chaleur absorbée par la décomposition d'un composé est égale à celle qui est mise en liberté par sa formation à partir des éléments. Ceci est un cas particulier et très simple de la loi générale de l'énergie.

La loi relative aux phénomènes thermochimiques fut énoncée complètement, pour la première fois, par G. Hess (1840), sous le nom de *Loi de la constance de la chaleur totale*. Ce savant établit que les états initial et final déterminent le développement de chaleur produit dans une transformation chimique; si ces états sont donnés, le développement de chaleur est déterminé, quels que soient d'ailleurs les états intermédiaires.

D'après les notions que nous avons actuellement, une valeur définie de l'énergie d'un système correspond à chaque état qu'il peut prendre; ce que nous appelons « état » d'un système est en réalité fixé subjectivement par la nature et la quantité de l'énergie qui est associée à la matière dans ce système. Deux états correspondent par suite à deux quantités d'énergie et, pour faire passer un système d'un état à l'autre, il faut lui soustraire la différence de ces deux quantités. Le nombre des portions dans lesquelles on divise cette énergie n'a évidemment pas d'effet sur la valeur finale.

Hess établit son principe comme déduction de l'expérience, tout en ayant bien conscience de sa grande importance. Il le démontre de diverses façons; voici une table prise dans ses résultats :

SO^4H^2	—	$+ 2\text{AzH}^3$ (dissous)	595,8	Somme 595,8
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$	77,8		518,9	596,7
$\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$	116,7		480,5	597,2
$\text{SO}^4\text{H}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$	155,6	»	446,5	601,8

La première colonne de chiffres donne les quantités de chaleur dégagées par l'action d'une molécule d'acide sulfurique sur une, deux, cinq molécules d'eau; la seconde contient les quantités de chaleur dégagées dans la neutralisation de l'ammoniaque diluée. La somme des termes correspondants est approximativement constante.

L'importance de ce principe pour la pratique de la thermochimie est très grande. Il nous permet de calculer l'effet thermique d'une transformation, quand il n'est pas directement mesurable; nous pouvons en effet le considérer comme la valeur totale d'une somme dont les autres termes sont connus. Nous ne pouvons, par exemple, mesurer facilement la chaleur que dégage le carbone en brûlant pour former de l'oxyde de carbone; si cependant nous mesurons la chaleur de combustion du carbone quand il forme de l'acide carbonique, elle sera égale à la chaleur de combustion du carbone formant de l'oxyde de carbone, plus la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone donnant en brû-

lant de l'acide carbonique. Cette dernière peut aussi être mesurée directement, de sorte que la différence des deux valeurs absorbées donne la chaleur cherchée que dégage le carbone en formant de l'oxyde de carbone.

A la même époque que Hess (que l'on doit regarder comme le véritable fondateur de la thermochimie) et après lui, d'autres savants étudièrent le même sujet : Andrews, Graham et spécialement Favre et Silbermann, qui réunirent un grand nombre d'observations. Pour la clarté des idées, cependant, ils sont tous inférieurs à Hess.

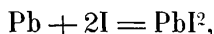
Les résultats de la théorie mécanique de la chaleur qui s'était développée pendant ce temps furent appliqués, pour la première fois, à la thermochimie, par Julius Thomsen (1853).

Ce chimiste a continué, jusqu'à l'heure actuelle, ses recherches sur la thermochimie, et il a accumulé un nombre énorme de données, dont la plupart sont déterminées avec une très grande précision. Berthelot, en 1865, commença à s'occuper de problèmes semblables. C'est à ces deux savants que nous devons la plus grande partie de nos connaissances actuelles, dans le domaine de la thermochimie.

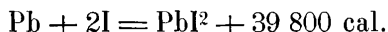
CHAPITRE II

MÉTHODES THERMOCHIMIQUES

Dans le but de formuler les faits de la thermochimie d'une façon brève et appropriée pour le calcul, nous étendrons la signification des équations chimiques de façon qu'elles représentent non seulement les relations de masse, mais aussi les relations d'énergie. Par exemple, quand nous écrivons l'équation :

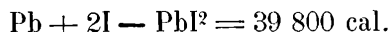


cela indique que l'iodure de plomb est formé d'iode et de plomb, 206 gr. 9 de plomb et 253 gr. 8 d'iode donnant 460 gr. 7 d'iodure de plomb. Si la formule doit représenter, non les quantités de substance, mais les quantités d'énergie qui leur sont associées, l'équation est incomplète ; car, dans la formation de l'iodure de plomb, une quantité de chaleur égale à 39 800 calories est mise en liberté. L'équation correspondant à l'énergie est donc :

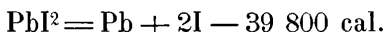


Elle signifie que 206 gr. 9 de plomb et 253 gr. 8 d'iode contiennent ensemble autant d'énergie que 460 gr. 7 d'iodure de plomb, plus 39 800 calories.

L'équation peut être transformée algébriquement, mais alors sa signification est quelque peu différente. Ainsi



signifie que la différence entre le plomb plus l'iode, et l'iodure de plomb, est égale à 39 800 calories. Ou bien

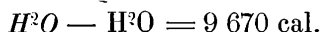
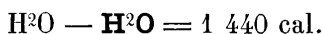


indique que, lorsque l'iodure de plomb est décomposé en iode et plomb, 39 800 calories sont absorbées.

Dans toutes ces équations, il faut sous-entendre que l'énergie des substances est considérée à une même température, ordinairement la température moyenne d'un laboratoire, soit 18 degrés.

La quantité d'énergie qui est contenue dans une substance varie beaucoup avec son état d'aggrégation. Le plus simple est d'indiquer l'état considéré au moyen du caractère d'imprimerie employé. Les caractères ordinaires seront pris pour représenter les liquides, que l'on a le plus souvent à considérer. Les gaz seront représentés par des italiques, les solides par des caractères gras.

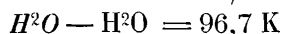
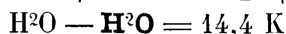
Ainsi les équations :



signifient que la transformation de l'eau en glace dégage 1 440 calories, et la transformation de la vapeur d'eau en eau liquide 9 670 calories.

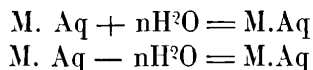
Il faut observer, comme nous l'avons supposé tacitement jusqu'ici, que les quantités de chaleur et d'énergie sont rapportées à des quantités de substances égales à leurs poids moléculaires en grammes.

La petite calorie employée jusqu'ici est trop faible par rapport aux différences des mesures thermochimiques; nous emploierons dans la suite une unité cent fois plus grande, que nous désignerons par K. C'est la quantité de chaleur perdue par un gramme d'eau, en se refroidissant de 100 degrés à 0 degré. Les équations écrites ci-dessus deviennent donc :



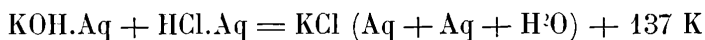
Les substances réagissantes sont souvent dissoutes dans une très grande quantité d'eau. Ceci sera indiqué en plaçant les lettres Aq (*aqua*) à la suite du symbole chimique ordinaire. De telles solutions étendues

d'une nouvelle quantité d'eau ne dégagent ni n'absorbent de chaleur. Ainsi, les équations :

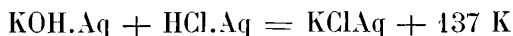


sont vérifiées, M étant la substance dissoute. Nous pouvons donc, dans les équations thermochimiques, ajouter ou retrancher des quantités finies d'eau, lorsque les substances sont en dissolutions diluées, sans commettre d'erreur appréciable.

Par exemple, nous avons, pour la formation du chlorure de potassium en solution aqueuse :

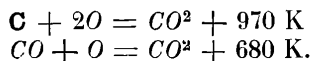


Au lieu de cette équation, nous écrirons toujours :

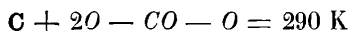


puisque le mélange de l'eau mise en liberté avec la solution de chlorure de potassium ne produirait pas d'effet thermique.

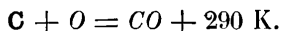
Ces équations d'énergie sont particulièrement utiles pour calculer les données thermochimiques qui ne peuvent être observées directement. Si nous revenons à l'exemple donné par Hess (p. 240), nous avons, d'après les mesures directes :



En retranchant, il vient :



ou



c'est-à-dire que la chaleur dégagée par l'union du carbone et de l'oxygène pour former de l'oxyde de carbone est égale à 290 K.

Un second exemple, un peu plus compliqué, est la chaleur de formation de l'anhydride sulfurique, également déterminée par Hess. Le procédé consiste à brûler dans l'oxygène un mélange de soufre et d'oxyde de plomb. Il se forme du sulfate de plomb avec un dégagement de chaleur égal à 1 655 K ; nous avons donc l'équation :



Pour éliminer les termes PbO et SO^4Pb , on transforme l'oxyde de plomb en sulfate, en le dissolvant dans l'acide sulfurique :

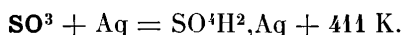


En retranchant, on a :



c'est-à-dire que la formation de l'acide sulfurique dilué, à partir du soufre, de l'oxygène et de l'eau, est accompagnée d'un dégagement de 1 422 K.

Enfin, Hess fit dissoudre l'anhydride sulfurique dans l'eau :



Par une dernière soustraction, on obtient enfin le résultat cherché :



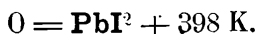
On peut résoudre de la même manière un grand nombre d'autres problèmes. La méthode consiste à mesurer deux réactions dans lesquelles interviennent les substances initiales et finales, et à éliminer les corps étrangers au moyen d'équations convenables. C'est à l'expérimentateur de choisir les réactions de telle façon que les mesures soient aussi exactes que possible, et que le but soit atteint avec le moins possible de réactions intermédiaires.

La *chaleur de formation* est une chaleur de réaction que l'on mesure très souvent. Nous désignons sous ce nom la différence d'énergie qui existe entre un composé chimique et les éléments qui le composent. Les nombres se déduisent d'équations dans lesquelles interviennent le composé et ses éléments. Il résulte de l'équation



que la chaleur de formation de l'iodure de plomb est 398 K.

Cette chaleur est donc la perte d'énergie que subissent les éléments lorsqu'ils s'unissent pour former le composé en question. Si les quantités d'énergie, dont les grandeurs absolues sont totalement inconnues, sont rapportées à l'énergie des éléments, supposée égale à zéro, l'équation prend la forme



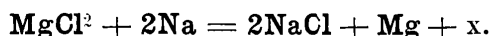
Si nous faisons $Pb = 0$ et $2I = 0$; ceci peut aussi être écrit :

$$PbI^2 = - 398 K.$$

Donc, dans les équations d'énergie, les formules des composés peuvent être remplacées par leur chaleur de formation *changée de signe*.

On peut ainsi calculer facilement les chaleurs de réaction en partant des chaleurs de formation. Supposons que nous voulions trouver la chaleur dégagée dans la préparation du magnésium.

Nous avons :



La chaleur de formation du chlorure de magnésium est 1 510 K ; celle du chlorure de sodium, 1 954 K. Substituons et égalons à zéro la chaleur de formation des éléments, nous obtenons :

$$\begin{aligned} - 1\ 510 + 2 \times 0 &= - 2 \times 1\ 954 + 0 + x \\ x &= 2\ 398 K \end{aligned}$$

Étant donnée cette forme simple que prennent les équations, on a l'habitude de déterminer les chaleurs de formation des différents composés chimiques, et ces valeurs peuvent être utilisées dans les calculs que l'on a à faire. Les chaleurs de formation seront donc données de préférence dans les tables contenues dans les chapitres suivants.

On peut poser plusieurs règles générales, relatives à la marche des expériences thermochimiques, malgré la grande variété des méthodes et des appareils employés par les différents expérimentateurs.

Il n'y a qu'un nombre restreint des nombreuses réactions obtenues dans la chimie expérimentale qui soient susceptibles d'être utilisées pour les mesures thermochimiques ; ce sont, presque exclusivement, celles qui s'effectuent à la température ordinaire et sont terminées dans l'espace de quelques minutes. Les principales sont les phénomènes de neutralisation, de dissolution, ou de dilution.

Une seconde classe de réactions thermochimiques est formée par les combustions vives, qui, lorsqu'on les effectue dans un vase complètement fermé et entouré d'eau, peuvent fournir des mesures convenables. La majorité des expériences thermochimiques peut être ramenée à l'une ou à l'autre de ces formes.

Pour les mesures thermochimiques sur les solutions aqueuses, on emploie des calorimètres en verre ou en métal (en platine de préférence).

Si l'on veut dissoudre un solide, un liquide ou un gaz dans le liquide du calorimètre, on commence la réaction après avoir amené la substance à une température aussi voisine que possible de celle du calorimètre. La répartition uniforme de la chaleur aussi bien que celle des substances réagissantes est assurée par un agitateur convenable. Cet agitateur a ordinairement la forme d'une plaque horizontale, percée d'ouvertures pour laisser passer le thermomètre, etc., et à laquelle on imprime un mouvement vertical alternatif. Il est préférable, cependant, de lui donner la forme d'une hélice et de le placer dans le calorimètre en lui imprimant un mouvement de rotation. Par cette disposition, on évite que des parties humides de l'appareil viennent au contact de l'air et se refroidissent par suite de l'évaporation. Le mouvement mécanique est aussi plus facile à obtenir, et l'espace laissé libre à l'intérieur du calorimètre est plus considérable.

Si la réaction doit s'effectuer entre deux quantités de liquides approximativement égales, la température de chacun d'eux doit être mesurée exactement au moment du mélange. Dans ce cas, Thomsen place au-dessus du calorimètre un vase de plus petites dimensions, pourvu comme le calorimètre d'un thermomètre et d'un agitateur ; quand il a mesuré les températures dans le vase et le calorimètre, il laisse écouler le liquide du vase dans le calorimètre. Berthelot place l'un des liquides dans son calorimètre, mais, au contraire de Thomsen, introduit l'autre liquide dans un ballon jaugé en verre mince, maintenu dans une enceinte formée par un cylindre de cuivre argenté et poli intérieurement. Quand la température est bien déterminée, le thermomètre servant d'agitateur, on saisit le ballon avec des pinces en bois et on vide son contenu dans le calorimètre.

Berthelot rejette la disposition de Thomsen, parce que le liquide, pendant son écoulement, peut éprouver un changement de température. Cette objection n'est cependant pas fondée, car, d'après la manière dont Thomsen compare ses thermomètres, une erreur de cette nature est éliminée. En réalité, l'appareil de Thomsen est le plus exact, ce qui est dû surtout à ce que les thermomètres sont observés avec une lunette, tandis que Berthelot les regarde à l'œil nu.

Le calorimètre employé pour la combustion des substances solides, liquides ou gazeuses, au sein d'un gaz, a été graduellement perfectionné, depuis les instruments grossiers de Dalton, Davy et Rumford, par les travaux de Dulong, Despretz, et surtout de Favre et Silbermann. Il consiste en un cylindre rempli d'eau dans lequel on plonge la chambre à combustion ; un certain nombre de tubes, destinés à amener les gaz nécessaires, s'ouvrent dans cette chambre, et les produits de la combustion s'échappent par un long tube enroulé en spirale, de

façon à transmettre à l'eau du calorimètre tout l'excès de chaleur qu'ils possèdent.

Cet appareil n'a subi que de faibles changements depuis assez longtemps. Thomsen construit les parties métalliques en platine, et Berthelot a introduit l'usage d'une chambre à combustion en verre, très commode pour suivre les progrès de la réaction.

Outre la combustion graduelle dans une atmosphère gazeuse, plusieurs autres méthodes de combustion ont été mises en pratique. Telle est la combustion explosive, un mélange gazeux convenable étant enfermé dans un appareil plongé dans l'eau du calorimètre et enflammé par une étincelle électrique. Andrews semble être le premier qui ait employé cette méthode dans un cas spécial, et Berthelot a beaucoup étendu ses applications par l'usage de ce qu'il appelle une « bombe calorimétrique ». Cet appareil se compose d'une sphère métallique creuse dans laquelle on comprime le gaz, et où l'on en détermine l'explosion, après immersion dans le calorimètre.

Un autre procédé est la combustion par le moyen de l'oxygène combiné, spécialement avec le chlorate de potassium; cette méthode employée d'abord par Frankland (1866) a été appliquée dernièrement par Stohmann et ses élèves. La substance est ici mélangée avec du chlorate de potassium et des matières inertes (par exemple de la ponce), et on en fabrique une sorte de feu de bengale que l'on place à l'intérieur d'un calorimètre à eau. Nous ne pouvons insister ici sur les détails. Cette méthode a l'avantage de pouvoir être appliquée à des substances pour lesquelles les autres méthodes ne donnent qu'une combustion irrégulière et imparfaite, et ne sont par suite pas applicables. L'inconvénient est que la combustion s'arrête souvent et que les nombres obtenus doivent subir des corrections nombreuses et considérables.

Il faut enfin mentionner que le calorimètre à glace de Bunsen a été, quelquefois, employé dans les expériences thermo-chimiques. Quoique cette méthode donne des résultats très exacts, même avec de petites quantités de matière, elle nécessite des manipulations excessivement soignées, et ne peut être appliquée qu'en hiver, puisque l'instrument doit être maintenu dans un lieu froid, l'expérience se faisant à zéro. L'emploi de cette température est souvent avantageux, mais présente aussi des inconvénients dans certains cas.

La mesure des températures est la partie la plus importante et la plus difficile d'une détermination calorimétrique. Il est vrai que l'on peut construire des thermomètres très sensibles, en employant des tubes très capillaires et des réservoirs assez grands; en règle générale, les thermomètres sont divisés en $\frac{1}{50}$ de degré, ce qui permet d'apprécier le $\frac{1}{500}$ quand on observe avec une lunette.

La difficulté, cependant, réside moins dans le manque de sensibilité des thermomètres que dans l'échange continu de chaleur qui se fait entre le calorimètre et les objets environnants, le résultat thermique étant toujours plus ou moins modifié par ce phénomène. L'erreur est plus considérable avec un petit calorimètre, puisque le rapport de la surface au volume est plus considérable. Cette circonstance a souvent été négligée et a fréquemment causé une grande incertitude.

Berthelot, dans le cours de ses recherches thermochimiques, a soigneusement étudié ce sujet ; il arrive à la conclusion que l'erreur minima est obtenue quand on opère avec un calorimètre contenant environ 500 centimètres cubes ; dans ces conditions, les différences produites rentrent dans l'ordre des écarts obtenus dans la mesure des températures.

Comme l'échange de chaleur dû au rayonnement est d'autant plus considérable que la différence entre la température du calorimètre et celle des objets environnants est plus grande, il faut chercher à égaliser autant que possible ces deux températures.

Il est désirable, en outre, d'effectuer toutes les expériences calorimétriques à une température uniforme, sans quoi elles ne seraient pas strictement comparables, et la détermination de l'influence de la température augmenterait beaucoup le travail. Thomsen emploie pour cela un laboratoire, dans lequel la température de l'appareil peut aisément être réglée, et il l'amène toujours très près de 18 degrés, avant de commencer une expérience. Berthelot qui, à d'autres points de vue, ne recherche pas une extrême précision, opère dans les limites de température, relativement peu éloignées, d'un laboratoire ordinaire.

Pour diminuer autant que possible ce rayonnement, on polit extérieurement le calorimètre, et on le place dans un cylindre poli intérieurement. Berthelot entoure ce dernier d'une double enveloppe métallique remplie d'eau ; Thomsen préfère employer des cases de métal ou de carton, les intervalles ne contenant que de l'air.

En ce qui concerne la méthode, due à Regnault, pour corriger la mesure des températures des effets du rayonnement, nous renvoyons aux ouvrages plus étendus.

L'artifice de Rumford, consistant à prendre des températures initiales et finales à des intervalles égaux de part et d'autre de la température ambiante, trouve son application ici, en particulier dans le cas du calorimètre à combustion. En fait, c'est dans la détermination du pouvoir calorifique des combustibles que Rumford employa d'abord cette méthode.

Le nombre de calories mises en jeu dans une réaction chimique s'obtient en multipliant la capacité thermique du calorimètre par le changement de température (corrige). Pour exprimer ce résultat au moyen des unités adoptées il faut encore multiplier ce nombre par le

rapport du poids de la substance employée à son poids moléculaire, tous deux étant exprimés en grammes.

Pour obtenir la capacité thermique du calorimètre, il faut calculer, de la façon ordinaire, l'équivalent en eau du vase, de l'agitateur, du thermomètre et de toutes les parties de l'appareil qui subissent la variation de température. Si le liquide calorimétrique n'est pas de l'eau, sa chaleur spécifique doit également être connue. Comme la chaleur spécifique d'une solution ne peut pas se calculer au moyen des chaleurs spécifiques du dissolvant et de la substance dissoute, des déterminations spéciales doivent être faites, dans la plupart des cas. Les thermochimistes ont aussi songé à éviter cette complication qui n'est pas très considérable en faisant certaines hypothèses ; mais, si l'on ne connaît pas les nombres en question, on peut être ainsi conduit à des calculs très erronés. Thomsen admet que la capacité thermique de ses solutions est égale à celle de l'eau qu'elles contiennent. Cette supposition, étudiée en détail par Thomsen lui-même, est, en vérité, seulement très approchée ; les erreurs sont tantôt positives, tantôt négatives, mais toujours très petites pour les solutions très diluées, qui sont presque toujours employées en thermochimie.

On peut comprendre à quel point un tel procédé est admissible, en calculant la différence entre la capacité thermique d'une solution et celle de l'eau qu'elle contient. On trouve que la différence est ordinairement inférieure à 1 p. 100 et ne devient plus grande que dans les cas extrêmes. L'approximation des expériences calorimétriques varie beaucoup, mais elle est souvent plus grande que cela, de sorte qu'on ne peut nier que les résultats soient quelquefois altérés par ce mode de calcul.

Pour obtenir l'effet thermique observé, nous avons la formule :

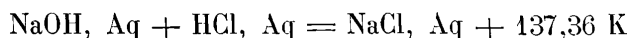
$$Q = (t_c - t_a) a + (t_c - t_b) (b + p),$$

où t_a est la température de la substance en dehors du calorimètre, t_b celle du calorimètre, et t_c la température finale corrigée, après la réaction ; a est l'équivalent calorimétrique de la première substance, b celui de la seconde (c'est-à-dire les quantités d'eau contenues dans les solutions qui ont été mélangées dans le calorimètre) ; enfin, p est la valeur en eau du calorimètre.

Par exemple, la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude a été trouvée par Thomsen égale à 13 736 calories en mélangeant $\frac{1}{8}$ du poids moléculaire, ou $\frac{1}{4}$ d'équivalent de deux solutions ayant

les compositions $\text{Na}^2\text{O} + 200\text{H}^2\text{O}$ et $\text{H}^2\text{Cl}^2 + 200\text{H}^2\text{O}$. La solution contenue dans le calorimètre avait une température de $18^{\circ},610$; la solution contenue dans le vase extérieur était à $18^{\circ},222$; après le mélange, la température corrigée était $22^{\circ},169$. Les solutions ont donc subi des variations de température respectivement égales à $3^{\circ},559$ et $3^{\circ},947$.

Multiplions-les par le poids de l'eau, 450 grammes $\left(= \frac{1}{8} 200\text{H}^2\text{O}\right)$ et ajoutons 13 grammes au poids de la première solution comme équivalent en eau du calorimètre : nous obtenons $1\ 648 + 1\ 786 = 3\ 434$ calories ; enfin multiplions ce résultat par 4, puisque l'on n'a employé que $\frac{1}{4}$ d'équivalent, nous obtenons 13 736 calories pour la chaleur de neutralisation d'un équivalent de soude par un équivalent d'acide chlorhydrique ; on a donc



Berthelot n'emploie pas la même méthode que Thomsen ; il détermine la capacité thermique de ses solutions non pas d'après le poids de l'eau qu'elles contiennent, mais d'après leur volume total ; il n'emploie pas, par suite, des solutions dont la composition est indiquée par certains rapports des poids moléculaires, mais des solutions telles que celles dont on se sert pour les analyses, contenant une molécule dans un litre, ou dans un multiple ou sous-multiple du litre. Berthelot montre que l'approximation obtenue par cette méthode est, dans certains cas, plus grande que celle de la méthode de Thomsen ; dans d'autres cas, cependant, c'est juste le contraire. En somme, on peut dire que la méthode de Berthelot est plus commode en pratique, mais celle de Thomsen plus précise comme définitions.

CHAPITRE III

FORMATION DES SELS

Malgré les récentes recherches effectuées, dans toute l'étendue de la chimie, sur la chaleur dégagée par les réactions, on n'a établi que très peu de relations générales. La plus générale avait déjà été trouvée par Hess, qui l'énonça sous le nom de *Loi de thermoneutralité*. Elle établit que les doubles décompositions des sels neutres en solution ne dégagent ni n'absorbent de chaleur.

Cette loi n'est pas tout à fait exacte, car il se produit toujours de faibles changements thermiques, et on a obtenu depuis des sels qui n'obéissent pas du tout à la loi. Ces sels, cependant, diffèrent aussi, en général, sous plusieurs autres rapports, du type ordinaire des sels. Il faut supposer également que, pendant la réaction, tous les sels sont en solution et restent dissous; quand l'un des sels se sépare à l'état solide, le principe n'est plus applicable.

Hess supposait que ce fait résulte de ce que la chaleur de neutralisation dépend seulement de l'acide. Andrews croyait, d'autre part, que la base seule déterminait le dégagement de chaleur. Les deux hypothèses sont inexactes. Favre et Silbermann montrèrent que les différents acides, aussi bien que les différentes bases, dégagent, lors de leur neutralisation, des quantités différentes de chaleur, mais que les différences entre les quantités de chaleur obtenues pour deux bases avec une série d'acides, ou pour deux acides avec une série de bases, ont toujours la même valeur. Si (ab) désigne la chaleur de neutralisation de l'acide a avec la base b , dans une table de la forme :

$$\begin{array}{cccc} (a', b') & (a'', b') & (a''', b') & (a'''' , b') \dots \dots \dots \\ (a', b'') & (a'', b'') & (a''', b'') & (a'''' , b'') \dots \dots \dots \\ (a', b''') & (a'', b''') & (a''', b''') & (a'''' , b''') \dots \dots \dots \end{array}$$

Les différences entre les couples correspondants pris horizontalement ou verticalement sont égales ; on aura donc :

$$(a' b') - (a'', b') = (a', b'') - (a'', b'') = (a', b''') - (a'', b''')$$

et

$$(a', b') - (a', b'') = (a'', b') - (a'', b'') = (a''', b') - (a''', b''). \dots$$

Cette loi correspond parfaitement à celle qui a été trouvée comme première approximation dans le cas des volumes moléculaires des solutions salines et conduit aux mêmes conclusions : *La chaleur développée en neutralisant un acide par une base est composée additivement de deux termes, l'un dépendant seulement de la nature de l'acide, l'autre seulement de la nature de la base.* Nous ne pouvons encore déterminer la grandeur de ces termes séparément.

Les différents acides se comportent différemment, quoique les divergences soient faibles, quand ils sont neutralisés par une seule et même base, par exemple la soude. Les acides forts monobasiques, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, chlorique, bromique, iodique, perchlorique, et en outre l'acide sulfovinique et les acides sulfonés de la chimie organique, se comportent d'une façon remarquablement semblable. La neutralisation par la soude d'un équivalent de ces acides dégage, dans tous les cas, une quantité de chaleur comprise entre 137 K et 141 K. Un excès de soude ou d'acide ne produit aucun effet. Cette circonstance indique que la réaction qui se produit dans cette neutralisation est essentiellement de même nature pour ces différents composés.

Les acides monobasiques faibles, parmi lesquels on a spécialement étudié les acides de la série grasse, diffèrent un peu des acides forts, leur chaleur de neutralisation étant tantôt inférieure, tantôt supérieure aux chiffres donnés plus haut ; on a, par exemple :

Acide formique	134 K.	Acide acétique.	133 K.
» acétique	133 »	» monochloracétique .	143 »
» propionique	134 »	» dichloracétique . . .	148 »
» butyrique	137 »	» trichloracétique. . .	139 »
» valérique.	140 »		

Ici, cependant, les différences ne sont pas très considérables.

L'acide fluorhydrique est tout à fait anormal sous ce rapport. En premier lieu, il a une très grande chaleur de neutralisation, 163 K. En outre, un excès d'acide agit sur le sel neutre avec une faible absorp-

tion de chaleur (-3 K), fait à rapprocher de la propriété que possède l'acide fluorhydrique de donner des sels acides. La chaleur de neutralisation de l'acide hypophosphoreux HPO^2H^2 , 152 K, est aussi anormale ; au reste, il se comporte réellement comme un acide monobasique, et c'est la conclusion à laquelle avaient déjà conduit les recherches d'ordre purement chimique.

Les acides très faibles, comme les acides hypochloreux et cyanhydrique, donnent de très petites chaleurs de neutralisation, respectivement égales à 98 K et 28 K. Ceci provient de leur incapacité à neutraliser complètement la soude en solution aqueuse, mise en évidence par la réaction alcaline de leurs sels, et le dégagement progressif de chaleur obtenu avec un excès de base agissant par action de masse.

Parmi les acides bibasiques, il y en a plusieurs qui sont exactement du même ordre, comme les acides monobasiques forts. Pour chaque équivalent, ils donnent une chaleur de neutralisation d'environ 135 K, et un excès d'acide n'a pas d'influence sur le sel neutre. Tels sont les acides chloroplatiniques, H^2PtCl^6 , dithionique, $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$, et, jusqu'à un certain point, l'acide hydrofluosilicique, H^2SiF^6 .

D'autres acides bibasiques, au contraire, par exemple l'acide sulfurique, se comportent d'une façon toute différente. Si des quantités croissantes d'acide sulfurique sont ajoutées à un équivalent de soude, un dégagement de chaleur se produit, jusqu'à ce que l'on atteigne la composition du sel neutre ; ce dégagement est de 157 K pour un équivalent, ou 314 K pour une molécule d'acide sulfurique. Si l'on continue à ajouter de l'acide sulfurique, on observe une *absorption* de chaleur qui augmente graduellement avec la quantité d'acide ajoutée et semble tendre asymptotiquement vers une valeur limite d'environ -33 K.

On explique ordinairement ce fait en admettant qu'il se forme dans la solution du sulfate acide NaHSO^4 , dont la formation est accompagnée du dégagement d'une quantité de chaleur moindre que celle qui est nécessaire pour séparer l'acide sulfurique de l'eau. Nous avons ici un des cas intéressants où une réaction chimique se produit *spontanément avec absorption de chaleur*.

L'acide sélénique est semblable à l'acide sulfurique sous ce rapport. Parmi les autres acides bibasiques, il faut citer les acides oxalique et tartrique comme formant en solution des sels acides avec absorption de chaleur, quoique cette absorption soit très faible. L'acide malique ne montre pas d'action.

Quand on ajoute de l'acide succinique à une solution de succinate de sodium, on observe un faible dégagement de chaleur. A ce second

groupe d'acides bibasiques, formant des sels acides avec dégagement de chaleur, appartiennent en outre les acides sulfureux, sélénieux et phosphoreux. Les acides carbonique et sulfhydrique sont tellement faibles que leurs sels ont une réaction alcaline et ne peuvent être formés complètement par l'acide et la base en solution aqueuse. Les acides borique, arsénieux et silicique appartiennent aussi à cette classe.

Les acides tribasiques agissent tout à fait comme les acides bibasiques. Ce qui vient d'être dit n'est exact, à strictement parler, que lorsqu'on neutralise les acides par la soude; mais, d'après la loi de thermo-neutralité, les relations qui en découlent ne se modifient que faiblement quand on emploie d'autres bases.

Les alcalis et les terres alcalines forment un groupe de bases ayant les mêmes caractères que les acides monobasiques forts. Dans ce groupe, nous trouvons aussi l'hydrate d'oxyde de thallium, certaines bases platiniques et cobaltiques, ainsi que les amines et les sulfines organiques. Elles ont toutes la même chaleur de neutralisation avec un même acide. Ainsi, quand on les neutralise avec l'acide chlorhydrique, elles dégagent de 136 à 140 K, davantage avec l'acide sulfurique. L'ammoniaque et ses dérivés organiques ont une chaleur de neutralisation considérablement plus petite que les autres bases solubles; on a, par exemple, avec l'acide chlorhydrique :

Ammoniaque.	122 K	Hydroxylamine.	93 K
Méthylamine.	131 »	Aniline.	75 »
Diméthylamine.	118 »	O. Toluidine.	76 »
Triméthylamine.	88 »		

Les bases de la série magnésienne ont aussi, pour la plupart, de faibles chaleurs de neutralisation. Comme elles sont toutes insolubles dans l'eau, on peut croire que leur chaleur de neutralisation est diminuée de la chaleur de dissolution des bases. Cette circonstance, cependant, ne semble pas avoir une grande influence, car, dans le cas de la magnésie elle-même, la chaleur de neutralisation de l'oxyde insoluble n'est pas très différente des valeurs obtenues pour les alcalis solubles. Les nombres déterminés par Thomsen, avec l'acide chlorhydrique, sont les suivants :

	2HCl		2HCl
Magnésie	277 K	Protoxyde de fer . . .	214 K
Protoxyde de manganèse .	230 »	» cadmium	203 »
» nickel.	226 »	» zinc. . .	199 »
» cobalt.	211 »	» cuivre .	149 »

Les chaleurs de neutralisation par l'acide sulfurique sont régulièrement plus grandes de 35 à 36 K, conformément à la loi de Hess ; beaucoup des acides monobasiques donnent les mêmes nombres que l'acide chlorhydrique. Les sesquioxydes analogues à l'alumine se comportent différemment des bases précédentes. Leurs chaleurs de neutralisation sont très petites, et les différences entre les valeurs obtenues avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne sont pas égales. Ceci provient de ce que ces bases sont très faibles ; leurs sels se décomposent en solution, plus ou moins complètement en acide libre et base libre, et l'on ne peut ainsi observer leur chaleur réelle de neutralisation.

CHAPITRE IV

THERMOCHIMIE DES MÉTALLOÏDES

On a déjà indiqué qu'on ne connaît pas, en thermochimie, de lois quantitatives générales (à part la loi de thermo-neutralité); on ne pourra donc guère donner, dans les pages suivantes, autre chose qu'une collection de chaleurs de formation. Au moyen de ces données, on peut, par des calculs faciles, déduire les changements thermiques qui accompagnent les réactions les plus diverses (p. 246), de sorte que ces tables représentent à très peu près tous les résultats connus en thermochimie ¹.

§ 1. — Oxygène.

Ozone	O ³ .	Chaleur de formation — 300 K (approx.)
-----------------	------------------	---

La formation de l'ozone, à partir de l'oxygène ordinaire, est accompagnée d'une *absorption* de chaleur considérable.

§ 2. — Hydrogène.

1. Eau	H ² O	684 K (liquide)
------------------	------------------	-----------------

Chaleur latente de fusion, — 14 K; chaleur latente de vaporisation à 100 degrés, — 96,7 K.

2. Eau oxygénée.	H ² O ²	452 K
--------------------------	-------------------------------	-------

La chaleur de formation du peroxyde d'hydrogène est moindre que

¹ Pour les détails, le lecteur est prié de se reporter au *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, du même auteur, vol. II.

celle de l'eau. Il se transforme par suite en eau et oxygène libre en dégageant 232 K.

§ 3. — Chlore.

1. *Acide chlorhydrique* . . . HCl 220 K

L'eau absorbe ce gaz avec un dégagement de 173 K.

2. *Acide hypochloreux*. . . . Cl²O — 178 K
ClOH.Aq 300 »

La chaleur de dissolution de l'anhydride est 94 K.

3. *Acide chlorique*. ClO³H, Aq 239 K

4. *Acide perchlorique* ClO⁴H, Aq 386 »

L'anhydride se dissout dans l'eau en dégageant 203 K; sa chaleur de formation est donc 183 K.

§ 4. — Brome.

1. *Brome*. Chaleur de fusion, — 13 K; chaleur de vaporisation au point d'ébullition 63 degrés; — 36 K.

2. *Acide bromhydrique* . . . HBr 121 K

Le brome est supposé gazeux. Avec le brome liquide, la chaleur de formation est 84 K. L'eau absorbe l'acide bromhydrique avec dégagement de 199 K.

3. *Acide hypobromeux* . . . BrOH.Aq 335 K

4. *Acide bromique*. BrO³H.Aq 160 »

Dans les deux cas, le brome est pris à l'état gazeux.

§ 5. — Iode.

1. *Iode*. Chaleur de fusion, — 15 K; chaleur de vaporisation, — 30 K. Boltzmann a calculé la chaleur de dissociation de I² en 2I et l'a trouvée égale à — 285 K.

2. *Acide iodhydrique* HI — 61 K

La formation de l'acide iodhydrique à partir de l'hydrogène et de l'iode solide est accompagnée d'une *absorption* de chaleur. L'iode gazeux se combinerait à l'hydrogène avec un effet thermique presque nul. Le gaz iodhydrique se dissout dans l'eau avec dégagement de 192 K; la chaleur de formation de l'acide iodhydrique est donc 131 K.

3. <i>Acide iodique</i>	IO^3H	582 K
	$\text{IO}^3\text{H, Aq}$	560 »

L'acide se dissout dans l'eau avec absorption de 22 K. Pour l'anhydride, la chaleur de formation est :

	I^2O^5	453 K
4. <i>Acide periodique</i>	$\text{IO}^4\text{H, Aq}$	476 K

La chaleur de dissolution de l'acide cristallisé $\text{IO}^4\text{H, 2H}^2\text{O}$ est seulement — 14 K.

5. <i>Chlorure d'iode</i>	ICl	58 K	Chaleur de fusion — 23 K
6. <i>Trichlorure d'iode</i>	ICl^3	215 »	
7. <i>Bromure d'iode</i>	IBr	25 »	

§ 6. — Fluor.

La chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau est 418 K.

§ 7. — Soufre.

1. *Soufre*. Chaleur de fusion, — 3 K. Les différentes modifications présentent des variations d'énergie de 5 à 10 K.

2. <i>Acide sulfhydrique</i>	H^2S	27 K
--	----------------------	------

La chaleur de dissolution dans l'eau est 46 K.

3. <i>Anhydride sulfureux</i>	SO^2	710 K
---	---------------	-------

Ce nombre est rapporté à la modification rhombique et à la température ordinaire. L'anhydride sulfureux se dissout dans l'eau avec dégagement de 77 K, de sorte que la chaleur de formation de l'acide sulfureux dissous à partir du soufre, de l'oxygène et de l'hydrogène, est 1 472 K.

4. <i>Acide sulfurique</i>	H^2SO^4	1 931 K
	$\text{H}^2\text{SO}^4, \text{Aq}$	2 409 »
	SO^3	1 033 »
	SO^3, Aq	1 425 »

La chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est 178 K; celle de l'anhydride, 392 K.

5. <i>Acide hyposulfureux</i>	$\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3, \text{Aq}$	1 373 K
	$\text{S}^2\text{O}^2, \text{Aq}$	689 »

6. <i>Acide dithionique</i>	$\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6, \text{Aq}$	2 796 »
	$\text{S}^2\text{O}^5, \text{Aq}$	2 412 »
7. <i>Acide tétrathionique</i>	$\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6, \text{Aq}$	2 612 »
	$\text{S}^4\text{O}^5, \text{Aq}$	1 928 »
8. <i>Chlorure de soufre</i>	S^2Cl^2	143 »
9. <i>Bromure de soufre</i>	S^2Br^2	10 »
10. <i>Chlorure de sulfuryle</i>	SO^2Cl^2	898 »
11. <i>Chlorure de thionyle</i>	SOCl^2	498 »
12. <i>Chlorure de pyrosulfuryle</i>	$\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$	1 630 »

§ 8. — Sélénium.

1. <i>Sélénure d'hydrogène</i>	SeH^2	— 411 K
2. <i>Acide sélénieux</i>	SeO^2	572 »
	SeO^2, Aq	562 »
	$\text{H}^2\text{SeO}^3, \text{Aq}$	1246 »
3. <i>Acide sélénique</i>	SeO^3, Aq	768 »
	$\text{H}^2\text{SeO}^4, \text{Aq}$	1452 »
4. <i>Chlorure de sélénium</i>	Se^2Cl^2	222 »
5. <i>Tétrachlorure de sélénium</i>	SeCl^4	462 »

§ 9. — Tellure.

1. <i>Acide tellureux</i>	TeO^2, Aq	773 K	Chaleur de dissolution 0
	$\text{H}^2\text{TeO}^3, \text{Aq}$	1457 »	
2. <i>Acide tellurique</i>	TeO^3, Aq	985 »	
	$\text{H}^2\text{TeO}^4, \text{Aq}$	1669 »	
3. <i>Tétrachlorure de tellure</i>	TeCl^4	774 »	

§ 10. — Azote.

1. <i>Ammoniac</i>	AzH^3	120 K	
	AzH^3, Aq	204 »	
2. <i>Protoxyde d'azote</i>	Az^2O	— 180 »	
3. <i>Acide azoteux</i>	HAzO^2, Aq	308 »	
4. <i>Acide azotique</i>	HAzO^3, Aq	491 »	
	$\text{Az}^2\text{O}^5, \text{Aq}$	2 × 149 »	Chaleur de dissolution 72 K
	HAzO^3	419 »	72 K
	Az^2O^5	131 »	167 »

La chaleur de fusion de l'anhydride azotique est — 83 K ; la chaleur de vaporisation, 48 K. La somme de ces deux nombres est égale à la chaleur de formation de l'anhydride solide ; la chaleur de formation de l'anhydride gazeux est donc nulle.

5. *Peroxyde d'azote*.

Az^2O^4	— 26 K
AzO^2	— 77 »

La chaleur de dissociation de Az^2O^4 en $2(AzO^2)$ est — 129 K.

6. Bioxyde d'azote	AzO	— 216 K
7. Hydroxylamine.	$AzOH^3, Aq$	244 »

§ 11. — Phosphore.

1. Phosphore.

La transformation du phosphore jaune en phosphore rouge est accompagnée d'un dégagement de 273 K.

2. Acide phosphorique.	H^3PO^4	3029 K	
	H^3PO^4, Aq	3056 »	
	P^2O^5, Aq	2×2030 »	
3. Acide phosphoreux.	H^3PO^3	2249 »	
	H^3PO^3, Aq	2278 »	
	P^2O^3, Aq	2×1252 »	
4. Acide hypophosphoreux.	H^3PO^2	1401 »	
	H^3PO^2, Aq	1399 »	
	P^2O, Aq	2×373 »	
5. Phosphure d'hydrogène.	PH^3	43 »	
6. Iodure de phosphonium.	PH^4I	222 »	Chaleur de vaporisation
7. Trichlorure de phosphore.	PCl^3	755 »	— 69 K
8. Pentachlorure de phosph.	PCl^5	1051 »	
9. Oxychlorure de phosphore.	$POCl^3$	1460 »	
10. Tribromure de phosphore.	PBr^3	448 »	
11. Pentabromure de phosph.	PBr^5	591 »	
12. Oxybromure de phosph.	$POBr^3$	1056 »	
13. Iodure de phosphore	PI^2	99 »	

§ 12. — Arsenic.

1. Acide arsénique.	As^2O^5	2194 K	Chaleur de dissolution
	As^2O^5, Aq	2×1127 »	60 K
	H^3AsO^4, Aq	2153 »	
2. Acide arsénieux.	As^2O^3	1547 »	— 76 »
	As^2O^3, Aq	2×735 »	
3. Hydrogène arsénié	AsH^3	— 441 »	Chaleur de vaporisation
4. Trichlorure d'arsenic.	$AsCl^3$	715 »	— 84 K
5. Tribromure d'arsenic.	$AsBr^3$	449 »	
6. Triiodure d'arsenic.	AsI^3	127 »	

§ 13. — Antimoine.

1. Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$	914 K
2. Pentachlorure d'antimoine	$SbCl^5$	1049 »
3. Acide antimonieux.	Sb^2O^3	1660 »
4. Acide antimonique.	Sb^2O^5	2228 » (oxyde hydraté)

§ 14. — Bore.

1. <i>Trichlorure de bore</i>	BCl_3	1040 K
2. <i>Acide borique</i>	B_2O_3	3172 »
	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{Aq}$	3352 »

Les nombres sont relatifs au bore amorphe et ne méritent pas grande confiance.

§ 15. — Carbone.

Les différentes modifications du carbone, diamant, graphite et carbone amorphe contiennent des quantités d'énergie très différentes. La plus grande appartient au charbon de bois ; celle du graphite est inférieure d'environ 36 K. Le charbon de bois dégage donc en brûlant 36 K de plus que le graphite. Deux déterminations seulement ont été faites pour le diamant ; l'une donne 24 K, l'autre 37 K de moins que pour le charbon de bois ; il est difficile de décider laquelle des deux est la plus correcte.

1. <i>Oxyde de carbone</i>	CO	290 K (en partant du carbone amorphe)
2. <i>Acide carbonique</i>	CO_2	970 »

Il est assez surprenant que le premier atome de carbone qui se combine à l'oxygène dégage beaucoup moins de chaleur que le second ; les nombres sont 290 et 680. On a émis l'idée que les deux chaleurs de combinaison sont égales en réalité, la différence de 390 K servant seulement à faire passer le carbone solide à l'état gazeux.

3. <i>Méthane</i>	CH_4	218 K
4. <i>Chlorure de carbonyle</i>	COCl_2	551 »
5. <i>Tétrachlorure de carbone</i>	CCl_4	210 »
6. <i>Sulfure de carbone</i>	CS_2	— 196 »
7. <i>Sulfure de carbonyle</i>	COS	370 »

La chaleur de formation du sulfure de carbone est négative ; le charbon brûle donc dans le soufre avec absorption de chaleur.

§ 16. — Silicium.

Le silicium cristallisé contient une quantité d'énergie égale à 91 K de plus que le silicium amorphe. La chaleur de formation de tous les composés du silicium est encore très incertaine ; il n'y a donc pas lieu de donner ici les valeurs trouvées.

CHAPITRE V

THERMOCHIMIE DES MÉTAUX

Les chaleurs de formation, en solution aqueuse, des sels métalliques qui obéissent à la loi de thermo-neutralité de Hess, sont telles que les différences correspondantes sont égales. Ainsi, par exemple, les chaleurs de formation de tous les sels de potassium sont d'environ 48 K supérieures à celles des composés correspondants du sodium ; de la même manière, les chaleurs de formation des chlorures surpassent celles des iodures de 262 K.

Cette relation simple et assez générale résulte de la loi de Hess. La chaleur de formation du sel de potassium KA, où A est un radical acide, peut se déduire de l'équation :



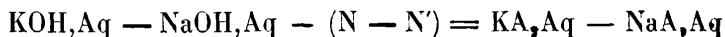
Si l'on connaît les chaleurs de formation de la potasse, de l'acide et de l'eau, N est la chaleur de neutralisation. Comparons la chaleur de formation du sel correspondant de sodium.



par soustraction, on a :

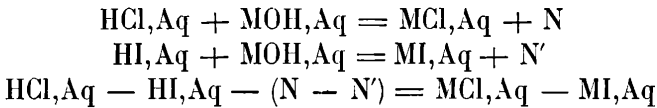


ou



La dernière équation signifie que la différence des chaleurs de formation des oxydes, moins la différence des chaleurs de neutralisation, est égale à la différence des chaleurs de formation des sels. La première différence est la même pour tous les sels de potassium et de sodium; d'après la loi de Hess, les différences des chaleurs de neutralisation de deux bases avec tous les acides sont égales; la différence des chaleurs de formation de deux sels est donc indépendante de l'acide qu'ils contiennent.

Le même résultat se retrouve quand on considère les sels qui contiennent un même métal et différents acides :



Ici, les deux différences contenues dans le premier membre sont indépendantes du métal; il en est donc de même pour le second membre.

D'après cette relation fondamentale, nous pouvons calculer les chaleurs de formation d'un grand nombre de substances différentes, au moyen d'une seule détermination des différences caractéristiques. Il ne faut pas oublier, cependant, que la loi de Hess n'est pas absolument générale. Elle n'est plus exacte, par exemple, pour les composés du mercure et du cadmium, ni quand un corps solide intervient dans la réaction. Pour de telles substances, il faut toujours faire des mesures spéciales. Les résultats des mesures directes sont réunis dans les tables suivantes. Les relations qu'on vient de discuter peuvent servir à obtenir des valeurs qui, dans beaucoup de cas, sont très approchées des valeurs réelles. Les nombres représentent, comme dans le chapitre précédent, les chaleurs de formation à partir des éléments.

§ 1. — Potassium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de potassium	. KOH	1032 K	
2. Oxyde	» . K ² O, Aq	2 × 823 »	
3. Chlorure	» . KCl	1043 »	— 31 K
4. Chlorate	» . KClO ³	959 »	
5. Perchlorate	» . KClO ⁴	1131 »	— 121 »
6. Bromure	» . KBr	951 »	— 51 »
7. Bromate	» . KBrO ³	841 »	— 98 »
8. Iodure	» . KI	801 »	— 51 »
9. Iodate	» . KIO ³	1245 »	— 68 »
10. Sulfure	» [§] . K ² S	1012 »	— 100 »

11. <i>Sulfhydrate de potassium</i>	. HKS	585 »	6 K
12. <i>Sulfite</i>	» . K ² SO ³	2738 »	14 »
13. <i>Pyrosulfite</i>	» . K ² S ² O ⁵	3716 »	— 112 »
14. <i>Sulfate</i>	» . K ² SO ⁴	3446 »	— 64 »
15. <i>Bisulfate</i>	» . KHSO ⁴	2775 »	— 38 »
16. <i>Pyrosulfate</i>	» . K ² S ² O ⁷	3115 »	— 38 »
17. <i>Azotate</i>	» . KAzO ³	1195 »	— 85 »
18. <i>Carbonate</i>	» . K ² CO ³	2811 »	— 65 »
19. <i>Bicarbonate</i>	» . HKCO ³	2356 »	— 53 »

§ 2. — Sodium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Hydrate de sodium</i> NaOH	1019 K	99 K
	NaOH, Aq	1118 »	
2. <i>Oxyde</i>	» Na ² O	804 »	550 »
3. <i>Chlorure</i>	» NaCl	976 »	— 12 »
4. <i>Hypochlorite</i>	» NaOCl, Aq	834 »	
5. <i>Chlorate</i>	» NaClO ³	868 »	— 56 »
6. <i>Bromure</i>	» NaBr	858 »	— 2 »
7. <i>Iodure</i>	» NaI	691 »	12 »
8. <i>Sulfure</i>	» Na ² S	870 »	150 »
9. <i>Sulfhydrate</i>	» NaHS	540 »	44 »
10. <i>Hyposulfite</i>	» Na ² S ² O ³ , 5 aq	2652 »	— 114 »
11. <i>Sulfite</i>	» Na ² SO ³	2685 »	— 111 »
12. <i>Sulfate</i>	» Na ² SO ⁴	3288 »	2 »
13. <i>Sulfhydrate</i>	» NaHSO ⁴	2678 »	— 12 »
14. <i>Nitrate</i>	» NaAzO ³	1113 »	— 50 »
15. <i>Phosphate</i>	» Na ² HPO ⁴	4109 »	56 »
16. <i>Carbonate</i>	» Na ² CO ³	2726 »	56 »
17. <i>Bicarbonate</i>	» NaHCO ³	2299 »	— 43 »

§ 3. — Ammonium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Chlorure d'ammonium</i>	. . AzH ⁴ Cl	758 K	— 40 K
2. <i>Bromure</i>	» . . AzH ⁴ Br	654 »	— 44 »
3. <i>Iodure</i>	» . . AzH ⁴ I	493 »	— 35 »
4. <i>Sulfate</i>	» . . (AzH ⁴) ² SO ⁴	2822 »	— 26 »
5. <i>Azotate</i>	» . . AzH ⁴ NO ³	880 »	— 62 »

§ 4. — Lithium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Hydrate de lithium</i> LiOH, Aq	1174 K	
2. <i>Chlorure</i>	» LiCl	938 »	84 »
3. <i>Sulfate</i>	» Li ² SO ⁴	3342 »	60 »
4. <i>Azotate</i>	» LiAzO ³	1116 »	3 »

§ 5. — Baryum.

On ne connaît pas d'expérience thermochimique dans laquelle ait été employé le baryum métallique. Thomsen, cependant, donne, comme valeur probable de la chaleur de formation de l'hydrate de baryum, 1 940 K.

Si nous considérons provisoirement cette valeur comme correcte, nous pouvons employer les chaleurs de formation calculées d'après cette valeur, aussi bien que les autres, avec la certitude de ne pas commettre d'erreur tant que nous ne considérerons pas des réactions où intervienne du baryum métallique. Pour indiquer le caractère provisoire de ces nombres nous les affecterons d'un astérisque.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de baryum . . .	Ba(OH) ²	2149* K	122 K
2. Oxyde » . . .	BaO	1242* »	345 »
3. Bioxyde » . . .	BaO ²	1416* »	
4. Chlorure » . . .	BaCl ²	1947* »	21 »
5. Chlorate » . . .	BaCl ² O ⁶	1450* »	— 67 »
6. Bromure » . . .	BaBr ²	1700* »	50 »
7. Sulfure » . . .	BaS	983* »	
8. Sulfate » . . .	BaSO ⁴	3381* »	
9. Azotite » . . .	BaAz ² O ⁴	1787* »	— 57 »
10. Azotate » . . .	BaAz ² O ⁶	2262* »	— 94 »
11. Carbonate » . . .	BaCO ³	2834* »	

§ 6. — Strontium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de strontium . .	Sr(OH) ²	2145 K	116 K
2. Oxyde » . . .	SrO	1284 »	294 »
3. Chlorure » . . .	SrCl ²	1846 »	111 »
4. Bromure » . . .	SrBr ²	1577 »	101 »
5. Sulfure » . . .	SrS	974 »	
6. Sulfate » . . .	SrSO ⁴	3309 »	
7. Azotate » . . .	SrAz ² O ⁶	2198 »	— 46 »
8. Carbonate » . . .	SrCO ³	2812 »	

§ 7. — Calcium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de calcium. . . .	Ca(OH) ²	2149 K	30 K
2. Oxyde »	CaO	1310 »	d'hydratation 155 »
3. Chlorure »	CaCl ²	1698 »	de dissolution 174 »
4. Bromure »	CaBr ²	1409 »	25 »
5. Iodure »	Ca ²	1073 »	277 »
6. Sulfure »	CaS	896 »	
7. Sulfate »	CaSO ⁴	3184 »	47 »

8. Azotate de calcium	CaAz ² O ⁶	2026 K	40 K
9. Carbonate »	CaCO ³	2704 »	

La transformation de l'aragonite en calcite est accompagnée d'un dégagement de 24 K.

§ 8. — Magnésium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de magnésium. . .	Mg(OH) ²	2173 K	
2. Oxyde »	MgO	1439 »	
3. Chlorure »	MgCl ²	1510 »	359 K
4. Sulfure »	MgS	776 »	
5. Sulfate »	MgSO ⁴	3023 »	203 »
6. Azotate »	MgAz ² O ⁶ , 6 aq	2105 »	— 42 »

§ 9. — Aluminium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate d'aluminium . . .	Al(OH) ³	2970 K	
2. Chlorure »	AlCl ³	1610 »	768 K
3. Bromure »	AlBr ³	1197 »	853 »
4. Iodure »	AlI ³	704 »	890 »
5. Sulfure »	Al ² S ³	1224 »	

§ 10. — Manganèse.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de manganèse . . .	Mn(OH) ²	1632 K	
2. Chlorure »	MnCl ²	1120 »	160 K
3. Sulfure »	MnS, Aq	444 »	
4. Sulfate »	MnSO ⁴	2499 »	138 »
5. Carbonate »	MnCO ³	2108 »	
6. Permanganate de potassium	KMnO ⁴	1950 »	— 104 »

§ 11. — Fer.

		Chaleur de combinaison	Chaleur de dissolution
1. Hydrate ferreux	Fe(OH) ²	1367 K	
2. Hydrate ferrique	Fe(OH) ³	1982 »	
3. Oxyde ferroso-ferrique . . .	Fe ³ O ⁴	2647 »	
4. Chlorure ferreux	FeCl ²	821 »	179 K
5. Chlorure ferrique	FeCl ³	961 »	633 »
6. Bromure ferreux	FeBr ² , Aq	808 »	
7. Bromure ferrique	FeBr ³ , Aq	968 »	
8. Iodure ferreux	FeI ² , Aq	464 »	
9. Sulfure ferreux	FeS, Aq	238 »	
10. Sulfate »	FeSO ⁴ , A,	2356 »	
11. Sulfate ferrique	Fe ² (SO ⁴) ³ Aq	6184 »	

Le carbone se combine au fer (dans la fonte) avec absorption, le silicium avec dégagement de chaleur.

§ 12. — Cobalt.

		Chaleur de combinaison	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de cobalt.	Co(OH) ²	1318 K	
2. Chlorure »	CoCl ²	765 »	183 K
3. Sulfure »	CoS,Aq	197 »	
4. Sulfate »	CoSO ⁴ ,Aq	2305 »	

§ 13. — Nickel.

		Chaleur de combinaison	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de nickel.	Ni(OH) ²	1292 K	
2. Chlorure »	NiCl ²	745 »	192 K
3. Sulfure »	NiS,aq	174 »	
4. Sulfate »	NiSO ⁴ ,Aq	2294 »	

§ 14. — Zinc.

		Chaleur de combinaison	Chaleur de dissolution
1. Oxyde de zinc.	ZnO	858 K	
2. Hydrate »	Zn(OH) ²	1511 »	.
3. Chlorure »	ZnCl ²	972 »	156 K
4. Bromure »	ZnBr ²	760 »	150 »
5. Iodure »	ZnI ²	492 »	113 »
6. Sulfure »	ZnS,Aq	396 »	.
7. Sulfate »	ZnSO ⁴	2300 »	185 »
8. Azotate »	ZnAz ² O ⁶ ,Aq	1323 »	

§ 15. — Cadmium.

		Chaleur de combinaison	Chaleur de dissolution
1. Hydrate de cadmium. . .	Cd(OH) ²	1341 K	
2. Chlorure »	CdCl ²	932 »	30 K
3. Bromure »	CdBr ²	752 »	4 »
4. Iodure »	CdI ²	488 »	- 10 »

Les composés halogénés du cadmium n'obéissent pas à la loi de thermo-neutralité; les chaleurs de neutralisation par deux équivalents d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sont respectivement 203, 215 et 242 K, au lieu d'être égales comme cela a lieu pour la plupart des sels correspondants.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
5. Sulfure de cadmium . . .	CdS,Aq	324 K	
6. Sulfate »	CdSO ⁴	2212 »	107 K
7. Azotate »	CdAz ² O ⁶ ,Aq	1161 »	
8. Carbonate »	CdCO ³	1819 »	

§ 16. — Cuivre.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Oxyde cuivrique</i>	CuO	372 K	
2. <i>Oxyde cuivreux</i>	Cu ² O	408 »	
3. <i>Chlorure cuivrique</i>	CuCl ²	516 »	411 K
4. <i>Chlorure cuivreux</i>	Cu ² Cl ²	657 »	
5. <i>Bromure cuivrique</i>	CuBr ²	326 »	83 »
6. <i>Bromure cuivreux</i>	Cu ² Br ²	500 »	
7. <i>Iodure cuivreux</i>	Cu ² I ²	325 »	
8. <i>Sulfure cuivreux</i>	Cu ² S	183 »	
9. <i>Sulfate cuivrique</i>	CuSO ⁴	1826 »	158 »
10. <i>Azotate cuivrique</i>	CuAz ² O ⁶ , Aq	823 »	

§ 17. — Mercure.

Par l'emploi d'une méthode défectueuse, Thomsen obtint pour les chaleurs de formation des composés du mercure des valeurs entachées d'une erreur considérable. Nernst (1888) a fait des déterminations beaucoup plus précises. Il est nécessaire de signaler ce fait, car l'emploi des anciens nombres a conduit à des difficultés et des contradictions qui disparaissent complètement avec les nouvelles valeurs.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Oxyde mercurieux</i>	Hg ² O	222 K	
2. <i>Oxyde mercurique</i>	HgO	207 »	
3. <i>Chlorure mercurieux</i>	Hg ² Cl ²	626 »	
4. <i>Chlorure mercurique</i>	HgCl ²	532 »	33 K
5. <i>Bromure mercurieux</i>	Hg ² Br ²	490 »	
6. <i>Bromure mercurique</i>	HgBr ²	160 »	
7. <i>Iodure mercurieux</i>	Hg ² I ²	284 »	
8. <i>Iodure mercurique</i>	HgI ²	243 »	

Les composés halogénés du mercure, comme ceux du cadmium, n'obéissent pas à la loi de thermoneutralité.

9. *Sulfure mercurique*. HgS 49 »

10. *Amalgames*. Les métaux alcalins se combinent avec le mercure en dégageant beaucoup de chaleur. L'amalgame de potassium solide Hg¹²K a une chaleur de formation de 340 K; l'amalgame de sodium, Hg⁶Na, 211 K. Comme le potassium, en se combinant avec le mercure, dégage beaucoup plus de chaleur que le sodium, l'amalgame de sodium en agissant sur l'eau ou les acides dégage environ 60 K de plus que l'amalgame de potassium.

§ 18. — Argent.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1.	<i>Oxyde d'argent</i>	Ag^2O	59 K
2.	<i>Chlorure</i> »	AgCl	294 »
3.	<i>Bromure</i> »	AgBr	227 »
4.	<i>Iodure</i> »	AgI	138 »
5.	<i>Sulfure</i> »	Ag^2S	33 »
6.	<i>Sulfate</i> »	Ag^2SO^4	1673 » — 45 K
7.	<i>Carbonate</i> »	Ag^2CO^3	1229 »
8.	<i>Azotate</i> »	AgAzO^3	287 » — 54 »

§ 19. — Thallium.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1.	<i>Oxyde thalleux</i>	Tl^2O	423 K — 31 K
2.	<i>Hydrate</i> »	TlOH	570 » — 32 »
3.	<i>Chlorure</i> »	TlCl	486 » — 101 »
4.	<i>Bromure</i> »	TlBr	413 »
5.	<i>Iodure</i> »	TlI	302 »
6.	<i>Sulfure</i> »	Tl^2S	197 »
7.	<i>Sulfate</i> »	Tl^2SO^4	2210 » — 83 »
8.	<i>Azotate</i> »	TlAzO^3	582 » — 100 »
9.	<i>Hydrate thallique</i>	$\text{Tl}(\text{OH})^3$	1458 »
10.	<i>Bromure</i> »	TlBr^3, Ag	564 »

§ 20. — Plomb.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1.	<i>Oxyde de plomb</i>	PbO	503 K
2.	<i>Chlorure</i> »	PbCl^2	828 » — 68 K
3.	<i>Bromure</i> »	PbBr^2	645 » — 100 »
4.	<i>Iodure</i> »	PbI^2	398 »
5.	<i>Sulfure</i> »	PbS	183 »
6.	<i>Sulfate</i> »	PbSO^4	2162 »
7.	<i>Azotate</i> »	PbAz^2O^6	1055 » — 76 »
8.	<i>Carbonate</i> »	PbCO^3	729 »

§ 21. — Bismuth.

		Chaleur de formation
1.	<i>Trichlorure de bismuth</i>	BiCl^3
2.	<i>Oxychlorure</i> »	BiOCl
3.	<i>Hydrate</i> »	$\text{Bi}(\text{OH})^3$

§ 22. — Étain.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1.	<i>Hydrate stanneux</i>	$\text{Sn}(\text{OH})^2$	1365 K
2.	<i>Chlorure</i> »	SnCl^2	808 » 3 K
3.	<i>Chlorure stannique</i>	SnCl^4	1273 » 299 »

§ 23. — Or.

L'or précipité de ses solutions se présente sous différentes modifications avec des variations d'énergie de 32 K à 47 K. Les nombres suivants se rapportent à la variété qui correspond à la plus grande quantité d'énergie et s'obtient en précipitant le chlorure par l'acide sulfureux.

		Chaleur de formation	Chaleur de dissolution
1. <i>Hydrate aurique</i>	$\text{Au}(\text{OH})^3$	960 K	
	$\text{Au}^2\text{O}^3, \text{Aq}$	— 132 »	
2. <i>Chlorure aurique</i>	AuCl^3	228 »	45 K
3. <i>Acide chloro-aurique</i> . . .	$\text{HAuCl}^4, \text{Aq}$	713 »	
4. <i>Bromure aurique</i>	AuBr^3, Aq	51 »	
5. <i>Acide bromo-aurique</i> . . .	$\text{HAuBr}^4, \text{Aq}$	412 »	
6. <i>Chlorure aureux</i>	AuCl	58 »	
7. <i>Bromure</i> »	AuBr	— 1 »	
8. <i>Iodure</i> »	AuI	— 55 »	

§ 24. — Platine.

		Chaleur de formation
1. <i>Acide chloroplatinique</i> . .	$\text{H}^2\text{PtCl}^6, \text{Aq}$	1632 K
2. <i>Acide bromoplatinique</i> . .	$\text{H}^2\text{PtBr}^6, \text{Aq}$	1138 »

Les chaleurs de neutralisation sont les mêmes que celles de l'acide chlorhydrique.

		Chaleur de formation
3. <i>Acide chloroplatineux</i> . . .	$\text{H}^2\text{PtCl}^4, \text{Aq}$	1202 K
4. <i>Acide bromoplatineux</i> . .	$\text{H}^2\text{PtBr}^4, \text{Aq}$	884 »
5. <i>Hydrate platineux</i>	$\text{Pt}(\text{OH})^2$	863 »

§ 25. — Palladium.

		Chaleur de formation
1. <i>Hydrate de palladium</i> . .	$\text{Pd}(\text{OH})^2$	911 K
2. <i>Acide chloropalladieux</i> . .	$\text{H}^2\text{PdCl}^4, \text{Aq}$	1265 »
3. <i>Iodure de palladium</i> . . .	Pd I^2	182 »
4. <i>Hydrate palladique</i>	$\text{Pd}(\text{OH})^4$	1672 »

CHAPITRE VI

COMPOSÉS ORGANIQUES

La thermochimie des composés organiques est rendue particulièrement intéressante par cette circonstance que, le plus souvent, l'énergie utilisée dans les arts industriels, aussi bien que toute l'énergie des organismes vivants, est fournie par la combustion de composés organiques. La compréhension précise de l'économie de ces systèmes doit donc être précédée de la connaissance de la quantité d'énergie contenue dans les substances qui y interviennent.

Malheureusement, la particularité spéciale que présentent les réactions entre composés carbonés est de se produire, presque sans exception, d'une façon lente et sous des pressions et à des températures élevées; cela a beaucoup restreint l'étendue des recherches dans cet ordre d'idées. Il n'y a pratiquement qu'une seule méthode pour la détermination de l'énergie contenue dans les composés organiques, de même qu'il n'y en a qu'une pour l'analyse organique; cette méthode est d'ailleurs la même dans les deux cas. C'est la *combustion totale*. La chaleur qui apparaît alors est la même que l'on a considérée dans les applications technologiques et physiologiques; la *chaleur de combustion* joue donc ici un rôle très important.

Si nous retranchons la chaleur de combustion d'un composé organique de la somme des chaleurs de combustion de ses éléments, nous obtenons, conformément au principe fondamental de l'énergie, la chaleur de formation du composé, à partir des éléments. Ceci n'a qu'une signification purement arithmétique, car il est presque toujours impossible de former directement les composés organiques en partant de leurs éléments. Quand on se propose de calculer les chaleurs de réaction,

on peut cependant utiliser les chaleurs de combustion, car la différence des chaleurs de combustion des substances considérées avant et après la réaction est égale à la chaleur de réaction elle-même, ainsi qu'on peut le montrer en partant du principe fondamental.

La chaleur de formation des composés organiques diffère suivant la forme du carbone que l'on considère. Berthelot les calcule en partant du diamant. Cependant, comme la chaleur de combustion du diamant n'a été déterminée que par deux expériences, donnant une différence de 20 K, la base de ces calculs ne semble pas suffisamment sûre. Il semblerait donc préférable de rapporter les chaleurs de formation au carbone amorphe, dont la chaleur de combustion a été déterminée soigneusement dans un grand nombre d'expériences concordantes. En principe, d'ailleurs, il n'y a pas de raison pour choisir une de ces valeurs de préférence. Les nombres qui suivent sont calculés par rapport au carbone amorphe.

La combustion des corps organiques fut d'abord étudiée, d'une manière assez étendue, par Favre et Silbermann (1852). Ces chimistes effectuaient la combustion dans une chambre métallique qu'ils remplissaient d'oxygène; la substance à brûler était contenue, suivant sa nature, dans une petite corbeille ou une petite lampe, et les gaz provenant de la combustion étaient conduits à l'extérieur à travers un long tube métallique, placé le long de la chambre à combustion; le tout était plongé dans l'eau d'un grand calorimètre.

La méthode fut modifiée, dans la suite, de différentes façons. Appliquée soigneusement, elle donne de bons résultats, mais il est très difficile de conduire la combustion de façon qu'elle soit tout à fait complète.

Une seconde méthode, introduite par Frankland (1866) et perfectionnée par Stohmann (1879), est aujourd'hui complètement abandonnée. Elle consiste à mêler la substance avec du chlorate de potasse et à effectuer la combustion du mélange dans un récipient plongé dans l'eau d'un calorimètre. Les expériences sont difficiles à exécuter et souvent défectueuses.

Enfin, Berthelot (1881-1884) a proposé une méthode d'après laquelle la substance est brûlée dans un récipient doublé de platine et rempli d'oxygène comprimé (fig. 49). L'inflammation est produite par une étincelle électrique, ou en faisant rougir par un courant un mince fil de fer et laissant tomber l'oxyde produit sur la substance. La « bombe calorimétrique » est complètement plongée dans l'eau d'un calorimètre. Cette méthode a le mérite de conduire à des expériences très rapides et presque toujours couronnées de succès; mais, d'un autre côté, elle nécessite des appareils coûteux et compliqués.

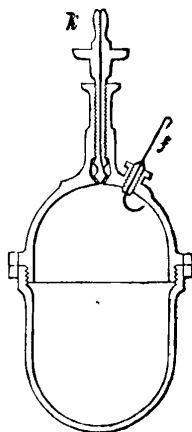


Fig. 49.

Dans le calcul des résultats expérimentaux, il ne faut pas oublier que l'oxygène employé pour la combustion et l'acide carbonique produit sont tous deux à l'état gazeux. Par suite de la disparition du premier gaz, de la chaleur est développée lorsque l'air extérieur pénètre pour prendre sa place. Cette quantité de chaleur est de 2.T calories par gramme-molécule, ou, si l'on emploie l'unité thermique dont nous nous sommes servi, 0,02 T ; à 18 degrés, cela fait 5,82 K. Pour réduire les chaleurs de combustion à volume constant, nous devons donc ajouter 5,82 K pour chaque molécule d'oxygène employée dans la combustion, et retrancher 5,82 K pour chaque molécule d'acide carbonique (ou d'autre gaz) formée.

Il faut aussi prendre en considération l'état d'aggrégation des substances employées. Pour les ramener à l'état gazeux, on a cette règle approximative que la chaleur de vaporisation au point d'ébullition T (température absolue) est d'environ — 25 T. La règle est exacte à environ 10 p. 100 près et sert au moins pour des calculs préliminaires.

L'influence de l'état solide des substances est moins facile à éliminer, car on n'a pas encore tiré au clair les relations qui existent entre la chaleur de fusion et la nature de la substance (aussi bien qu'avec d'autres circonstances). Sa grandeur varie beaucoup, d'un peu plus de 50 K.

Avant d'arriver aux valeurs numériques contenues dans les pages suivantes, nous devons dire qu'un grand nombre d'entre elles ont été contestées récemment. Les différents expérimentateurs sont actuellement engagés dans une controverse sur la précision relative des méthodes employées par eux ; quelle que soit l'issue de cette controverse, elle montre déjà que les erreurs de plusieurs unités pour cent ont été commises sur les chaleurs de combustion, d'un côté ou de l'autre. Les nombres qui suivent ne doivent donc être employés que dans ces limites de précision.

Voici les chaleurs de combustion obtenues pour les *hydrocarbures* de la série du méthane :

		Différence
CH ⁴	2 119 K	
C ² H ⁶	3 704 »	1 585
C ³ H ⁸	5 292 »	1 588
C ⁴ H ¹⁰	6 872 »	1 580
C ⁵ H ¹²	8 471 »	1 599
C ⁶ H ¹⁴	9 992 »	1 521

La différence entre les chaleurs de combustion de deux homologues successifs est sensiblement constante.

CHAPITRE VII

LA SECONDE LOI DE LA THERMODYNAMIQUE

L'énergie chimique ne peut être employée directement à produire des transformations physiologiques ou mécaniques, bien qu'elle soit la source de toutes ces modifications ; le plus souvent, la chaleur et quelquefois l'électricité apparaissent comme formes intermédiaires. Il est donc très important de connaître les lois suivant lesquelles la chaleur se transforme dans les autres formes de l'énergie.

Une réaction, c'est-à-dire une modification dans la répartition de l'énergie, ne se produit que lorsque deux états voisins correspondent à des valeurs différentes pour l'intensité de l'énergie. L'intensité de la chaleur est définie par la température ; toute faculté de produire du travail au moyen de la chaleur dépend, par suite, des différences de température. Aucune quantité d'énergie calorifique, si grande qu'elle soit, ne peut produire la plus petite quantité de travail si elle est répartie sur un certain nombre de corps qui sont tous à la même température ; et nous voyons, tout d'abord, que la quantité de chaleur transformable en travail augmente proportionnellement à la différence de température dont on dispose.

Des considérations plus précises montrent de plus que la chaleur abandonnée par un corps chaud qui se refroidit jusqu'à la température des corps environnants ne peut être totalement transformée en énergie mécanique. Imaginons, par exemple, un système formé de deux corps, du fer chauffé et une certaine masse de gaz froid enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile ; si l'on place le fer chauffé dans le gaz, celui-ci s'échauffe, se dilate et produit une certaine quantité de travail. Cela ne peut se produire que parce qu'une certaine portion de

la chaleur perdue est employée à élever la température du gaz, et cette portion ne peut pas être transformée en travail. La fraction de la chaleur totale qui, dans les circonstances données, peut être transformée en travail, est appelée le *coefficient économique*.

Ce fait, qu'une portion de la chaleur employée à produire du travail doit subir un abaissement de température, fut reconnu par *Sadi Carnot* dès 1824. Ce savant fut ainsi conduit à comparer le passage de la chaleur d'une température à une autre plus basse à la chute d'un poids, et à voir dans cette chute la source du travail produit par la chaleur.

Actuellement, cette conception n'est plus soutenable. Nous savons que la chaleur et le travail sont de même nature, que ce sont, en fait, deux formes de l'énergie, et que l'un ne peut se produire que lorsqu'une quantité proportionnelle de l'autre disparaît. En ce sens, par suite, les idées de Carnot sont erronées. Mais, malgré cette erreur, Carnot découvrit un autre principe, d'une importance capitale pour l'étude des transformations ; cette loi est la suivante : *La quantité de travail que l'on peut obtenir, dans des circonstances données, au moyen d'une quantité déterminée de chaleur, est fonction de la température seule et ne dépend ni de la nature des substances ni du procédé particulier que l'on emploie.*

Le principe résulte immédiatement de la conception adoptée par Carnot ; de même que le travail qu'on peut produire avec une certaine quantité d'eau dépend seulement de la hauteur de chute, de même le travail que peut produire une « chute de chaleur » est fonction de la température seulement. Quand on eut reconnu le peu de consistance de ce raisonnement, on dut introduire de nouvelles considérations.

Ces nouvelles considérations sont dues à Clausius qui posa en principe que *la chaleur ne peut d'elle-même, passer d'un corps froid sur un corps chaud*. C'est là un cas particulier de ce principe général qu'un changement dans l'état de l'énergie de systèmes donnés ne peut se produire que lorsque les intensités de l'énergie sont différentes.

Pour prouver, en nous appuyant sur cette nouvelle base, que la chaleur transformable dépend seulement de la température, considérons une transformation dans laquelle ces corps, après une série de modifications convenables, reviennent à leur état initial ; c'est ce que l'on appelle un *cycle*. Nous admettons, de plus, que tout échange de chaleur, toute variation de volume peut également être effectuée en

sens inverse, en d'autres termes que les différences de température sont toujours *réversibles* ¹.

Au moyen de cycles réversibles, nous pouvons, à volonté, transformer de la chaleur en travail, ou du travail en chaleur. Par exemple, on laisse détendre un gaz porté à une température élevée et à une forte pression ; il produit du travail ; on le refroidit alors et on le comprime à une pression inférieure ; il faut pour cela une dépense de travail ; ce dernier travail est moindre que le premier, de sorte que, finalement, nous obtenons du travail en excès. Si l'on procède en sens inverse, on dépense plus de travail que l'on n'en produit, et il se forme de la chaleur à une température plus élevée.

Considérons maintenant un cycle d'opérations réversibles dans lequel le corps qui se modifie reçoit à la température la plus élevée T_1 une quantité de chaleur Q_1 , et perd, à la température la plus basse, T_2 , une quantité de chaleur plus petite, Q_2 . La quantité de chaleur transformée en travail est donc $Q_1 - Q_2$.

Suivons maintenant, entre les mêmes températures, un second cycle tel que le corps reçoive à la température T_2 une quantité de chaleur Q_2 ; dépensons alors une quantité de travail telle que la même quantité de chaleur soit abandonnée à la température la plus élevée ; à cette quantité de chaleur, il faut ajouter celle qui correspond au travail effectué, de sorte que, finalement, la quantité totale de chaleur abandonnée à la température T_1 est Q'_1 . Il s'agit de savoir quelle relation il y a entre Q_1 et Q'_1 . Or Q'_1 ne peut être plus grand que Q_1 , car alors la quantité $Q'_1 - Q_1$ se serait élevée, d'elle-même, à une température supérieure, puisque, après le parcours des deux cycles, toutes les substances sont revenues à leur initial. Q'_1 pourrait être plus petit que Q_1 . Mais ceci ne serait pas d'accord avec le principe posé plus haut, comme nous le verrons en parcourant les cycles en sens inverse, ce que nous avons supposé possible. Alors, en effet, Q'_1 est absorbé par le corps et produit un travail, au moyen duquel la quantité Q_1 (qui est plus grande que Q'_1) peut être élevée à la température supérieure. Ici encore, nous avons donc de la chaleur passant « d'elle-même » à une température supérieure, ce qui est en contradiction avec notre principe. Une seule conclusion reste donc possible, c'est que $Q_1 = Q'_1$, c'est-à-dire que le rapport de la chaleur transformable en travail à la chaleur totale mise en mouvement dans le cycle réversible est indépendant du procédé suivi

¹ La réalisation de tels cycles réversibles nécessiterait une durée infinie. On les considère seulement comme des cas limites idéaux, de même qu'en dynamique on parle de solides parfaitement rigides, parfaitement élastiques, quoique ces substances n'existent pas en réalité.

et de la substance employée, et se trouve déterminé seulement par les températures entre lesquelles la substance travaille.

Il n'est donc nécessaire de déterminer ce rapport que dans un seul cas pour l'établir d'une façon tout à fait générale. Les gaz sont les corps qui conviennent le mieux pour cela, car les relations qui les concernent sont celles qui ont été le mieux étudiées. Faisons donc parcourir à une certaine quantité de gaz (par exemple 2 grammes d'hydrogène) le cycle qui est représenté graphiquement dans la figure 50.

Le gaz a d'abord la pression p_1 et le volume v_1 à la température T . On le laissera dilater un peu, la température restant constante ; il est nécessaire pour cela de lui fournir une quantité de chaleur Q_1 , corres-

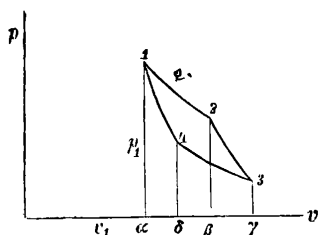


FIG. 50.

pondant au travail effectué. La pression et le volume sont alors p_2 et v_2 . On éloigne alors la source de chaleur, et on laisse le gaz se dilater davantage. Ici encore, il effectue du travail, mais, ne recevant pas de chaleur des sources extérieures, il doit dépenser sa propre chaleur et, par suite, se refroidir : la température étant T' , le volume et la pression sont p_3 et v_3 . On comprime alors le gaz ; il faut pour cela une dépense de travail ; supposons

qu'on enlève la chaleur dès qu'elle se produit, de sorte que la température reste égale à T' , la pression et le volume devenant égaux à p_4 et v_4 . Enfin, on isole le gaz, et on le comprime de nouveau. La chaleur produite reste dans le gaz et élève sa température. La dernière partie du cycle est déterminée de telle sorte que, lorsque le gaz atteint sa température initiale T , il possède aussi son volume et sa pression primitifs p_1 et v_1 ; cela est toujours possible à obtenir.

Le travail effectué par le gaz en parcourant ce cycle est représenté par l'aire du quadrilatère curviligne 1234. Ce travail, en effet, est toujours égal au produit de la pression par la variation de volume du gaz ; par suite, la surface $\alpha 12\beta$ représente le travail correspondant au passage de 1 à 2, car on peut toujours la décomposer en une infinité de rectangles infiniment petits, dans chacun desquels les côtés sont la pression et le changement de volume infiniment petit ; de même, la surface $\beta 23\gamma$ est numériquement égale au travail correspondant au passage de 2 à 3 ; de 3 à 4, nous avons le travail $\delta 43\gamma$; et de 4 à 1, enfin, le travail $\alpha 14\delta$. Si l'on retranche la somme des deux derniers de la somme des deux premiers, il reste, pour représenter le travail total effectué dans le parcours du cycle, le quadrilatère 1234.

Le travail effectué par un gaz passant du volume v_1 au volume v_2 à la température constante T est donné, comme nous l'avons vu précédemment, par l'expression $RT \log \frac{v_1}{v_2}$, R étant la constante des gaz (égale en mesures thermiques à \mathcal{Z} pour une gramme-molécule).

Par suite, la chaleur Q qu'il faut fournir dans cette portion du cycle est $2T \log \frac{v_1}{v_2}$, le gaz n'absorbant de chaleur que par suite de son changement de volume. De 2 à 3, d'après nos hypothèses, il n'y a pas absorption de chaleur. De 3 à 4, le gaz que l'on comprime dégage une quantité de chaleur Q' donnée par la formule $Q' = 2T' \log \frac{v_4}{v_3}$. De 4 à 1, enfin, il n'y a pas d'échange de chaleur.

Le rapport de la chaleur absorbée, Q , à la chaleur dégagée, Q' , est donc

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T \log \frac{v_1}{v_2}}{T' \log \frac{v_4}{v_3}}$$

Pour les transformations adiabatiques 2, 3 et 4, 1 (sans échange de chaleur), nous pouvons appliquer la formule établie précédemment

$$\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^k = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\left(\frac{v_1}{v_4}\right)^k = \frac{p_4}{p_1}$$

On a de plus

$$p_2 v_2 = RT$$

$$p_3 v_3 = RT'$$

donc :

$$\frac{p_2}{p_3} = \frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{T'}{T}$$

et de même

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{v_1}{v_4} \cdot \frac{T'}{T}$$

En substituant ces valeurs dans les équations, nous avons finalement

$$\left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1} = \frac{T'}{T}$$

$$\left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1} = \frac{T'}{T}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4} \quad \text{ou} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$$

Le rapport des deux quantités de chaleur est alors

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

Les quantités de chaleur absorbée ou dégagée par le corps qui parcourt le cycle sont donc entre elles dans le même rapport que les températures absolues auxquelles se produisent les échanges.

Par des transformations très simples, nous pouvons mettre la dernière équation sous les formes suivantes :

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T}$$

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

$Q - Q'$ représente la chaleur transformée en travail ; par suite, la chaleur transformée en travail est à la chaleur absorbée totale dans le même rapport que la différence des températures entre lesquelles s'effectue la transformation à la température d'absorption ; et, de même, la chaleur transformée est à la chaleur dégagée totale comme la différence des températures à la température à laquelle la chaleur est dégagée.

Si l'on considère seulement de petites différences de température, le travail que peut produire une certaine quantité de chaleur dans un cycle réversible est inversement proportionnel à la température absolue à laquelle se produit la transformation.

Si'il était possible d'atteindre le zéro absolu de température, T' s'annulerait et, dans l'équation $\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T}$, le premier membre serait égal à l'unité. Il suit de là que $Q' = 0$, c'est-à-dire que, si l'on pouvait prendre le zéro absolu pour température inférieure, toute la chaleur communiquée au système serait transformée en travail.

La quantité $\frac{Q - Q'}{Q}$ est ce que nous avons appelé plus haut le coefficient économique. Comme le cycle réversible que nous avons considéré est le plus

parfait que l'on puisse imaginer, il suit de là que le coefficient économique, ou le rendement d'une machine ne peut jamais être plus grand que $\frac{T - T'}{T}$.

Une machine à vapeur, par exemple, travaillant avec de la vapeur à 150 degrés centigrades et un condenseur à 17 degrés centigrades peut au plus transformer en travail $\frac{150 - 17}{150 + 273} = 0,31$, c'est-à-dire à peine un tiers de la chaleur qu'elle reçoit. En pratique, les résultats sont encore le plus souvent, beaucoup plus faibles.

Avec une même température finale, nous obtenons des rendements plus grands à mesure que la température initiale s'élève. Entre 1 000 degrés centigrades et 0 degré centigrade une machine parfaite transformerait 0,785 ou les quatre cinquièmes de la chaleur absorbée.

Le principe que la chaleur transformable est inversement proportionnelle à la température absolue a beaucoup d'applications importantes. Quoique l'emploi des mathématiques supérieures soit nécessaire pour les développer rigoureusement, nous en indiquerons au moins quelques-unes.

A l'aide de ce principe, nous pouvons arriver à une relation très importante, relative à la vaporisation des liquides. Considérons l'unité de masse d'un liquide dont le volume est v_1 , sous une pression p_1 , égale à la tension de sa vapeur et à la température T . Si l'on élève très peu la température, de T à $T + dT$, le volume augmente de dv , et la pression de dp .

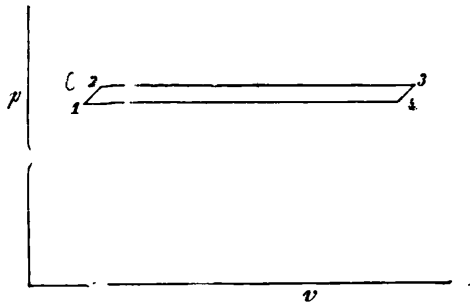


FIG. 51.

Supposons que le liquide se transforme complètement en vapeur. Il faudra pour cela lui communiquer ρ unités de chaleur, ρ étant la chaleur de vaporisation. La pression pendant ce temps reste constante, et le volume augmente d'une façon considérable. Appelons u cette augmentation de volume, c'est-à-dire le volume de la vapeur diminuée du volume du liquide. Refroidissons maintenant la vapeur de dT , et, à la température T et sous la pression correspondante p , faisons-la condenser de façon qu'elle revienne à son état initial. La figure 51 donne la représentation graphique de ce cycle, dans lequel le travail produit est représenté par le quadrilatère 1234.

L'équation $\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T}$ est applicable, et $Q - Q'$, chaleur

transformée, est égale au travail représenté par le quadrilatère 1234. L'aire de ce quadrilatère est égale au produit de la ligne 14 représentant la variation de volume u pendant la vaporisation, par la hauteur qui est égale à l'augmentation de pression de dp . Donc :

$$Q - Q' = udp.$$

La chaleur absorbée Q est la chaleur de vaporisation, ρ . Substituons enfin dT à $T - T'$ et nous obtenons :

$$\frac{udp}{\rho} = \frac{dT}{T}$$

ou :

$$\rho = Tu \frac{dp}{dT}$$

Ce qui donne une relation entre la chaleur de vaporisation, la variation de volume et le rapport de la variation de pression à la variation de température ¹.

Au moyen de cette équation, nous pouvons facilement démontrer le résultat que nous avons admis plus haut, savoir que les courbes des tensions de vapeur de l'eau et de la glace se coupent sous un angle défini. Pour la vaporisation de la glace, nous avons une équation semblable.

$$\rho' = Tu \frac{dp'}{dT} \text{ } ^2.$$

En retranchant les deux équations, on trouve :

$$\rho' - \rho = Tu \left(\frac{dp'}{dT} - \frac{dp}{dT} \right).$$

La grandeur dp' est l'augmentation de tension de vapeur de la glace pour une variation de température dT ; dp est la même augmentation pour l'eau. La chaleur de vaporisation de la glace, ρ' , est plus grande que la chaleur de

¹ L'équation a été établie pour le passage de l'état liquide à l'état de vapeur, mais on voit facilement qu'on pourrait obtenir une formule absolument semblable pour toute transformation d'un état à un autre (hétérogène), si la transformation se produit à température constante et sous pression constante (par exemple, transformation de la glace en eau, du carbonate de calcium en chaux et anhydride carbonique, etc.).

² On néglige la variation de volume qui se produit en passant de l'état solide à l'état liquide, par rapport à celle qui se produit lors de la vaporisation. (*Trad.*)

vaporisation de l'eau, ρ ; la différence $\rho' - \rho$ est égale à la chaleur de fusion de la glace, λ . Par suite :

$$\frac{dp'}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{uT}$$

La courbe relative à la glace est donc plus inclinée que celle de l'eau et se trouve, aux températures inférieures à 0° , au-dessous de la courbe de tension de vapeur de l'eau surfondue, comme cela est représenté dans la figure 18.

Nous pouvons encore, au moyen de l'équation précédente, déterminer l'influence de la pression sur la température de fusion de la glace.

Ecrivons l'équation sous la forme :

$$dT = \frac{Tu}{\rho} dp$$

et appelons dT la variation du point de fusion produite par une variation de pression dp . Si, comme dans le cas des vapeurs, la grandeur u , c'est-à-dire le volume du deuxième état moins le volume du premier, est une grandeur positive, alors, comme T et ρ sont aussi positifs, dT et dp ont le même signe; la pression varie dans le même sens que la température. Quand la glace se change en eau, son volume diminue; u est donc négatif et dT et dp ont des signes différents, c'est-à-dire qu'en augmentant la pression on abaisse le point de fusion. Pour d'autres substances qui se dilatent en fondant, une augmentation de pression élève le point de fusion.

En introduisant ces valeurs numériques exactes, nous pouvons calculer la variation produite dans le point de fusion de la glace par une augmentation de pression d'une atmosphère :

$$T = 273 \quad \rho = 80 \text{ cal.} \quad \text{ou} \quad 80 \times 42350$$

en unités mécaniques; le changement de volume d'un gramme de glace en fondant est de 0,09, car un gramme de glace occupe $1^{\text{cm}^3},09$;

$$dp = 1 \text{ atm.} = 1033.$$

Nous avons donc :

$$dT = \frac{273 \times 0,09 \times 1033}{80 \times 42350} = 0^\circ,0075.$$

La dissociation chimique constitue une application particulièrement intéressante de cette équation. Cette transformation (voir livre X) est tout à fait comparable à la vaporisation, une substance, subissant une décomposition chimique jusqu'à ce que, à une température déterminée, les produits de décomposition aient atteint une certaine tension correspondant à la tension de vapeur. Dans l'équation, p devient alors la chaleur de dissociation ou de décomposition. Cette chaleur peut être calculée si nous connaissons $\frac{dp}{dT}$, c'est-à-dire la variation de la tension de dissociation avec la température. Comme cette dernière grandeur peut être mesurée dans beaucoup de cas où la première est inaccessible, nous avons là une aide importante pour nous permettre de pénétrer dans cette difficile région.

LIVRE VIII

PHOTOCHIMIE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Dans les différents phénomènes que nous avons étudiés jusqu'à présent, l'énergie nous apparaît comme étant intimement liée à la matière pondérable, de telle sorte qu'une quantité donnée de matière possédant des propriétés déterminées doit nécessairement contenir en même temps une quantité déterminée d'énergie. Même lorsqu'on se trouve en présence d'actions à distance, comme dans la gravitation, l'énergie qui dépend de ces actions est proportionnelle à la masse de la matière et devient nulle lorsque cette dernière disparaît.

Il en est tout autrement pour l'énergie qui est distribuée par *rayonnement*. Durant le trajet de huit minutes, que met la chaleur à arriver du soleil sur la terre, elle n'est reliée à aucun véhicule pondérable, ou tout au moins à aucun soutien dont la masse soit connue de nous. Evidemment aucun fait remarquable ne nous indique que l'espace soit rempli d'énergie ; au contraire, il se comporte beaucoup plus comme le vide parfait. Ce n'est que lorsque des obstacles arrêtent la diffusion de l'énergie rayonnante que l'on constate sa présence et son action.

La propagation de l'énergie rayonnante n'est point instantanée, elle nécessite au contraire un temps déterminé quoique très court.

La vitesse de propagation est 3×10^{10} centimètres à la seconde.

On est donc conduit à attribuer à l'*ether*, véhicule hypothétique de l'énergie rayonnante, une certaine masse m très minime, dont le mou-

vement sera déterminé par la formule :

$$v = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$$

ϵ représentant l'élasticité et v la vitesse de propagation. Les actions qu'exerce l'énergie rayonnante lorsqu'elle rencontre de la matière pondérable peuvent être très variées. L'énergie rayonnante peut se transformer en presque toutes les autres formes. La transformation en chaleur est la plus simple et la plus complète.

Ce sont surtout les *actions chimiques de l'énergie rayonnante* qui nous intéressent, car elles jouent un rôle excessivement important dans les phénomènes terrestres.

On a indiqué précédemment que l'énergie chimique est la source principale, presque unique, de toute énergie utilisable. L'énergie est fournie par des phénomènes chimiques qui se produisent dans le soleil, elle est transmise par rayonnement à la terre et se transforme d'abord en chaleur, puis, indirectement, en l'énergie mécanique de phénomènes météorologiques, mise en évidence par le mouvement des masses d'air et d'eau. Une autre portion de l'énergie rayonnée, cependant, passe directement par l'intermédiaire des plantes, sous forme d'*énergie chimique*.

Par l'action des rayons solaires, il se produit dans les plantes une série de phénomènes chimiques importants, dont les détails sont en général inconnus, mais dont le résultat est la séparation de l'acide carbonique de l'air en oxygène qui se dégage, et en composés contenant du carbone, principalement de l'amidon, qui s'assimilent. Comme la chaleur dégagée par la combustion de l'amidon se transformant en acide carbonique et en eau est de 4 124 calories par gramme, on voit qu'il faut employer la même quantité d'énergie pour former de l'amidon avec les matières contenues dans les plantes, l'acide carbonique et l'eau. Cette énergie est exclusivement fournie par l'énergie rayonnée par le soleil, car les plantes ne peuvent effectuer la transformation de l'acide carbonique qu'à la lumière solaire.

On voit immédiatement que ce phénomène fournit l'énergie sous une forme beaucoup plus utile que les phénomènes météorologiques, et en réalité la portion d'énergie que fournissent ces derniers par l'intermédiaire des moulins à vent et à eau est très petite en comparaison de celle qui est fournie par les plantes.

Tous les combustibles ont cette origine. De même l'organisme animal

et humain ne peut subvenir à ses besoins d'énergie autrement qu'en s'emparant de l'énergie fournie par les plantes.

Une seconde particularité très importante de l'énergie rayonnante est l'extrême délicatesse de sa distribution dans l'espace. L'énergie rayonnante conserve toutes les différences de distribution qu'elle possède au début, même après avoir parcouru des millions de lieues à travers l'espace, et forme ainsi un contraste frappant avec la chaleur qui adhère à la matière et se trouve continuellement soumise à des phénomènes d'altération et de diffusion.

C'est de cette propriété que dépend avant tout la faculté de voir, cette faculté qui, d'après l'expression d'Herschel, nous donne plus que toute autre les attributs de l'omniprésence. Les différences nombreuses et subtiles que possède l'énergie rayonnante quand elle quitte la matière déterminent sur la rétine des réactions chimiques graduelles, qui nous communiquent une image plus fidèle et plus complète du monde extérieur que tout autre sens.

Cette même propriété de l'énergie rayonnante a acquis une importance technique.

Dans la photographie on provoque sur la plaque sensible des réactions tout à fait comparables, ce qui permet de fixer des états et des phénomènes momentanés.

La photochimie scientifique, comme la thermochimie, se développa donc autour des deux problèmes physiologique et technique, et les commencements de ces deux sciences ne sont pas très éloignés l'un de l'autre.

Priestley observa, en 1772, que l'air corrompu par la respiration pouvait être assaini par des plantes vertes sous l'influence de la lumière solaire; Senebier et Ingenhousz reconnurent ensuite que l'action tenait à une décomposition de l'anhydride carbonique et à une séparation de l'oxygène. Le rôle important que joue ce phénomène dans la nature ne fut néanmoins bien étudié qu'en 1840 par Liebig et en 1842 par J.-R. Mayer.

Les premières observations sur les images obtenues par l'action de réactions chimiques provoquées par la lumière à l'aide du chlorure d'argent furent faites par J.-H. Schulze en 1727, mais restèrent isolées.

La propriété de rayons lumineux différents de produire différentes actions sur cette matière impressionnable par la lumière fut reconnue par Scheele en 1777, qui photographia le premier le spectre solaire; Ritter découvrit en 1801 que la réaction chimique s'étend même au spectre invisible. Wollaston employa ensuite la propriété du chlorure d'argent, à la copie de silhouettes.

La véritable photographie prit naissance avec Daguerre (1838) qui découvrit le *développement* des images produites par la lumière, sur lequel repose la possibilité de fixer les images de la chambre obscure et d'effectuer des photographies dans un temps très court.

Le principe réside en ce fait que des réactions chimiques lumineuses excessivement faibles, qui n'ont produit aucune transformation visible de la surface sensible, peuvent être rendues visibles par un traitement convenable et faire ainsi apparaître une image. Bien que les moyens employés aient été complètement modifiés dans la suite, le principe n'en est pas moins resté le même.

CHAPITRE II

MESURE DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE

On a déjà dit plus haut que, depuis l'expérience de Scheele, on avait reconnu les différences que présentent les différents rayons lumineux quant à leurs actions chimiques. Comme la plupart des matières étudiées auparavant étaient surtout impressionnées par les rayons bleus, violets et ultra-violet, on crut tout d'abord que les rayons lumineux contenaient trois sortes différentes de mouvements ondulatoires tout fait indépendantes les unes des autres, la chaleur rayonnante, la lumière et les radiations chimiques.

Cette idée a bientôt été reconnue fautive, et l'ensemble de nos connaissances actuelles nous conduit à dire qu'il n'existe qu'une seule sorte d'énergie rayonnante, qui exerce différentes actions suivant la durée de ses vibrations et la nature de l'objet sur lequel elle agit.

Par suite, la lumière qui agit chimiquement, et qui ne peut être distinguée de la lumière visible, est soumise aux mêmes lois géométriques que cette dernière. Elle peut être réfléchie, réfractée, polarisée, etc.

En un mot, tout phénomène optique peut être photographié ; cela prouve que ce sont les rayons lumineux eux-mêmes qui produisent la réaction photographique.

La mesure des effets chimiques de la lumière est un travail très important et très difficile. En général, elle coïncide avec la mesure des autres formes de l'énergie rayonnante et peut être effectuée à l'aide d'appareils thermo-électriques et bolométriques, pour la description desquels nous renverrons aux traités de physique.

Nous exposerons seulement ici les méthodes qui reposent sur l'étude quantitative des réactions chimiques. Ces méthodes, il est vrai, nous

donneront des résultats qui dépendent de la nature de la matière sensible (car des rayons de même intensité, mais qui ont des ondulations de longueurs différentes, produisent des réactions différentes). Mais nous pourrons néanmoins en conclure les lois générales de l'action chimique de la lumière, dans les limites où elles sont indépendantes de la longueur d'onde.

La formation d'acide chlorhydrique dans un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène a fourni un procédé excessivement fertile en résultats.

Après que Draper (1843) eut construit, dans ce but, un appareil encore imparfait, Bunsen et Roscoë, dans un travail magistral, amenèrent la méthode au dernier degré de perfection (1857).

La partie principale de leur appareil est représentée ci-contre (*fig. 52*). Le mélange de chlore et d'hydrogène obtenu par électrolyse dans des

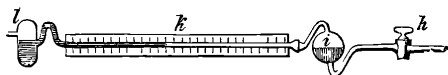


FIG. 52.

proportions parfaitement exactes est introduit par *h* dans le « récipient d'insolation » *i*, qui est construit en verre très fin et en forme de boule plate et qui contient de l'eau dans la

partie inférieure ombrée. Il est en communication par un tube recourbé avec le tube gradué *R*, qui se termine dans un récipient *e*, également rempli d'eau.

Si de la lumière tombe sur la partie supérieure de *i*, il se forme de l'acide chlorhydrique, qui est immédiatement absorbé par l'eau. Il se produit une diminution de volume, et l'eau contenue dans le tube *k* se déplace proportionnellement dans la direction de *i*; la distance parcourue mesure l'action chimique de la lumière.

L'appareil de Bunsen et de Roscoë est resté jusqu'à présent le plus parfait pour des recherches scientifiques, mais sa manipulation est pleine d'inconvénients, et des plus difficiles. Les inventeurs eux-mêmes ont employé pour les mesures courantes une autre méthode indiquée par Senebier, qui repose sur le noircissement d'un papier enduit de chlorure d'argent. Le noircissement produit ne peut pas être traduit immédiatement en nombres; mais, si l'on fait réagir sur le papier différentes intensités lumineuses (que l'on peut produire dans des rapports parfaitement déterminés à l'aide des méthodes d'optique), on obtient une échelle de noirs correspondant à des intensités lumineuses connues; on pourra donc par comparaison obtenir une mesure de l'intensité lumineuse qui a réagi.

Il faut indiquer ici un fait qui se déduira des lois photochimiques

que nous étudierons plus tard ; c'est que l'on obtient des réactions chimiques égales, si le produit de l'intensité lumineuse et de la durée d'insolation est le même. On est ainsi délivré de la nécessité d'observer toujours pendant une même durée ce qui produirait pour une lumière très faible un noircissement très faible, et pour une lumière très forte un noir si foncé qu'il serait impossible de le comparer et, par suite, d'avoir une mesure. En tenant compte de ce théorème, on voit que l'actinomètre le plus simple serait formé par un morceau de papier enduit de chlorure d'argent, placé dans un cadre, ayant une teinte grise. On observe le temps qui est nécessaire pour que le papier sensible ait la même couleur que le cadre, et l'on écrit que l'intensité des rayons chimiques est inversement proportionnelle à ce temps.

D'autres actinomètres, qui ont été construits fréquemment, ne présentent rien de nouveau par rapport à ces deux méthodes. Une autre méthode, qui n'a été employée que très peu jusqu'à présent, est fondée sur un nouveau principe : c'est la mesure galvanique des réactions photochimiques employée par Becquerel.

Becquerel emploie une auge remplie d'eau acidulée ou d'une dissolution de sel marin, et il y plonge deux plaques d'argent recouvertes avec de l'iodure d'argent, puis il les met en communication avec le galvanomètre. Dès que de la lumière tombe sur une des plaques, la symétrie primitive cesse, et le galvanomètre indique un courant qui est proportionnel à l'intensité lumineuse. A l'aide de cet appareil, Becquerel a pu découvrir un certain nombre de faits importants et de lois sur les réactions photochimiques, et a pu les discuter quantitativement.

Cette méthode est, de toutes celles employées jusqu'à présent, celle qui est susceptible de la plus grande exactitude et mérite d'être adoptée beaucoup plus qu'elle ne l'a été jusqu'à présent.

Dans ces derniers temps on a indiqué une nouvelle disposition également très sensible à l'influence de la lumière ; elle est due à Gouy (1888). Elle consiste en deux fils de cuivre, dont l'un est poli, et l'autre oxydé en chauffant à l'air ; ces deux fils plongent dans une dissolution d'ammoniaque ou de sel marin. On ne connaît pas encore de recherches concluantes à ce sujet.

Dans l'emploi des actinomètres, il faut remarquer, comme on l'a déjà dit, qu'ils ne donnent pas des résultats comparables pour les différentes sortes de rayons, c'est-à-dire que les actions de rayons dont les longueurs d'onde ne sont pas les mêmes sont très différentes et dépendent de la nature de la matière sensible.

CHAPITRE III

LOIS DE L'ACTION PHOTOCHEMIQUE

Il résulte de ce fait que l'on peut photographier tout phénomène optique objectif, que les lois géométriques énoncées pour les phénomènes lumineux, dans l'hypothèse de rayons se propageant en ligne droite, sont valables aussi pour la partie chimiquement active de l'énergie rayonnante. Une nouvelle démonstration de ces lois n'offrirait donc rien de particulièrement intéressant.

Les lois optiques qui se rapportent à l'intensité lumineuse sont beaucoup plus difficiles à étudier et ne peuvent être examinées qu'avec des méthodes spéciales.

Il fallait, avant tout, chercher si l'activité chimique était proportionnelle à l'intensité lumineuse. C'est une question capitale pour toutes les mesures photochimiques, qui a été, en réalité, admise *a priori*, comme l'hypothèse la plus simple et la plus sage.

Une démonstration expérimentale de ce théorème a été faite par Draper en 1842. Il projeta, à l'aide d'une grande lentille, une image d'une surface blanche uniformément éclairée sur un appareil qui lui permettait de mesurer la quantité d'acide chlorhydrique formée par l'action de la lumière sur du gaz tonnant chloré; il put ainsi constater que, s'il recouvrait partiellement sa lentille à l'aide de secteurs d'angles connus, les réactions étaient proportionnelles à la surface libre de la lentille. Cette loi a été étudiée et confirmée par Hankel, en 1862, et par Bunsen et Roscoë en 1862. Il est vrai que la loi n'est exacte que si les conditions d'expérience ne changent pas d'une façon notable, si en particulier la réaction chimique n'éprouve pas de changement de vitesse due aux matières produites dans la réaction.

Si la réaction chimique, c'est-à-dire la masse de matière transformée, est proportionnelle à l'intensité lumineuse, et si la transformation s'effectue d'une façon uniforme, lorsque l'insolation aura duré un certain temps, l'action totale produite pendant ce temps est proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse par le temps, à l'*effet photochimique*.

Si les conditions qu'on vient de signaler sont remplies, le principe se présente comme une conséquence nécessaire. Mais, même lorsque la seconde condition n'est pas remplie, c'est-à-dire lorsque la matière est modifiée par l'action de la lumière et que ce changement fait varier l'intensité de l'action, le même principe subsiste sous la forme suivante : pour obtenir la même action, il faut que le produit de l'intensité de la lumière et de la durée de la réaction ait une seule et même valeur. On peut démontrer ce théorème par des considérations mathématiques, et il a même été énoncé déjà par Senebier et Malagutti comme évident *a priori*.

Hankel, ainsi que Bunsen et Roscoë l'ont étudié expérimentalement d'une façon si approfondie qu'il est impossible de le mettre en doute.

Une autre loi bien connue est la suivante : L'intensité d'une radiation issue d'un point varie en raison inverse du carré de la distance. Bunsen et Roscoë démontrèrent l'exactitude de cette loi pour les actions photochimiques à l'aide de leur actinomètre; il a été également démontré pour la décomposition de l'acide carbonique par les plantes vertes.

Bunsen et Roscoë étudièrent expérimentalement une série de relations que Fresnel avait développées pour le passage de la lumière d'un milieu transparent dans un autre, et en montrèrent l'exactitude. Il est inutile d'énumérer ici ces différentes formules.

Si la lumière traverse un milieu absorbant, la théorie nous apprend que son intensité diminue en progression géométrique, quand l'épaisseur du milieu augmente en progression arithmétique.

Cette relation fut également étudiée et confirmée par Bunsen et Roscoë. Ils ont démontré aussi qu'un liquide coloré diminue l'action chimique proportionnellement à la quantité de matière colorante dissoute, absolument comme nous le constatons pour l'intensité lumineuse de la lumière.

Dans toutes ces lois nous considérons seulement la confirmation des faits obtenus avec des phénomènes purement optiques; on peut se proposer un nouveau problème, en cherchant à mesurer la quantité d'énergie absorbée par la réaction chimique. Bunsen et Roscoë ont traité ce problème de la manière suivante pour le mélange de chlore et d'hydrogène :

Les rayons d'une flamme constante traversaient d'abord un cylindre

rempli de chlore, et l'on mesurait la perte par absorption. On plaçait ensuite sur le chemin des mêmes rayons un cylindre de longueur double et rempli du mélange détonant de chlore et d'hydrogène. Comme l'hydrogène absorbe infiniment peu les rayons lumineux, l'intensité de la lumière devait subir la même diminution que dans le chlore seul, à moins que la lumière n'effectuât un travail supplémentaire en traversant le mélange détonant. La diminution était cependant notablement plus grande; les auteurs tirèrent de là les conclusions suivantes :

« Les deux tiers des rayons d'une flamme éclairante, qui sont absorbés par le mélange détonant de chlore et d'hydrogène, servent à échauffer les gaz; l'autre tiers sert à fournir l'énergie nécessaire pour mettre les gaz dans des conditions telles qu'ils puissent se combiner chimiquement. »

Des recherches sur la portion active de la lumière qui tombe sur des matières sensibles ont indiqué que cette portion était très petite en général. D'après Pfeffer, il se forme dans les meilleures conditions 0 gr. 000000537 d'amidon en une seconde, sur une surface de 1 centimètre carré d'une feuille de laurier-rose. La chaleur de combustion de cette masse n'est que de 0,00022 calorie; ce nombre mesure aussi l'énergie lumineuse nécessaire à la formation de l'amidon, sous l'influence de la lumière.

Mais l'énergie rayonnante que reçoit 1 centimètre carré en une seconde par les jours d'été les plus clairs est de 0,03 calorie; ainsi la plante n'emploie pas la centième partie de cette énergie à des actions chimiques.

On voit par là, pourquoi il y a des relations si peu marquées entre les pouvoirs absorbants des substances chimiquement actives et l'intensité de l'action des différents rayons. Il est indiscutable que ce ne sont que les rayons absorbés qui peuvent exercer une action chimique. Mais, en général, la partie des rayons absorbés qui réagit chimiquement est si petite que l'absorption optique totale peut à peine donner une idée de l'absorption spécialement chimique. Cette dernière est sûrement contenue dans la première, mais est presque toujours complètement masquée par elle.

On a déjà indiqué plusieurs fois que les substances sensibles sont modifiées de façons différentes par les différents rayons. En général, ce sont les rayons qui ont les longueurs d'onde les plus courtes, qui sont les plus capables d'exercer des réactions chimiques, et pourtant dans le cas le plus important, dans la décomposition de l'acide carbonique par les plantes vertes, ce sont les rayons qui ont des longueurs d'onde plus grandes, depuis les rouges jusqu'aux jaunes, qui sont les

plus efficaces. Sur la rétine de l'œil, sur laquelle l'irritation qui dégage la sensation visuelle est vraisemblablement une réaction chimique, ce sont les rayons verts et jaunes qui réagissent de la façon la plus intense.

On ne sait absolument pas de quelles circonstances dépendent ces différences. L'absorption joue un rôle en tant que des rayons non absorbables sont nécessairement sans effet ; mais ce que l'on n'a pas encore pu reconnaître, c'est pourquoi, parmi les rayons absorbés, certains d'entre eux exercent l'action chimique, tandis que d'autres ne produisent que de la chaleur.

On peut arriver à une représentation hypothétique générale de l'action chimique de l'énergie rayonnante, en tenant compte de l'influence spécifique de la période vibratoire de cette dernière.

On sait que des corps chauffés rayonnent de l'énergie, dont la longueur d'onde devient plus petite à mesure que la température s'élève. Il se passe donc dans les corps chauffés des phénomènes qui engendrent ces vibrations de l'éther.

Réciproquement, on peut parfaitement s'imaginer que, si de l'éther en vibration réagit sur les corps, il y provoque des états qui sont comparables à ceux que l'on obtient à une température très élevée.

Ce dernier phénomène n'est possible, il est vrai, que dans des circonstances tout à fait particulières, lorsque les vibrations que produit l'éther dans le corps sont de même durée que celles de l'éther. Ce n'est qu'à cette condition qu'il peut y avoir absorption spécifique, de même qu'une corde ne peut absorber en proportion notable l'énergie vibratoire d'un son que si elle a la même période vibratoire que le son.

Devant un tel excédent d'énergie les molécules des corps mises en vibration ne se comporteront pas de la même manière qu'à l'état ordinaire. Il se produira, en général, un ébranlement de toute la constitution moléculaire, et les atomes, s'ils peuvent prendre des positions plus stables qu'auparavant, iront les occuper. C'est le cas le plus général de la décomposition par l'action de la lumière.

Mais on peut concevoir aussi que cet excédent d'énergie sera employé à produire une action qui nécessite une absorption d'énergie. Tel est le cas pour la décomposition de l'acide carbonique par les plantes vertes.

La première action de la lumière sur des matières sensibles est donc toujours un travail.

On a souvent comparé l'action du mélange de chlore et d'hydro-

gène à celle de la poudre, et attribué à la lumière le rôle de l'étincelle qui n'agit que pour provoquer la combinaison. Ceci est absolument exact quand le mélange détonant de chlore et d'hydrogène est amené à l'explosion. Mais ceci n'a lieu que si la lumière agit assez violemment pour que, par la combinaison des premières molécules de gaz, celles qui sont avoisinantes soient échauffées au-dessus de leur température de combustion, l'action se propageant ensuite avec une grande vitesse dans toute la masse. Il en est tout autrement dans l'appareil de Bunsen et Roscoë. Dans ce cas, la chaleur est enlevée dès qu'elle se forme, et l'action ne continue pas.

Le fait que dans l'appareil indiqué la combinaison est proportionnelle à l'action de la lumière est une preuve certaine que la lumière fournit ici un *travail* proportionnel à son intensité. Car ce mélange détonant de chlore et d'hydrogène n'est pas une *matière instable* à proprement parler. En mécanique, on dit qu'un équilibre est instable, si le moindre travail parvient à le détruire et à provoquer un déplacement plus ou moins considérable du système. Mais on peut chauffer le mélange de chlore et d'hydrogène d'une façon assez notable, sans qu'il fasse explosion, et il supporte sans difficulté les secousses mécaniques. Le mélange de chlore et d'hydrogène se trouve donc apparemment dans un équilibre stable. Mais ses atomes peuvent former un équilibre beaucoup plus stable, lorsqu'ils se transforment en acide chlorhydrique.

Pour employer une comparaison mécanique, on peut dire que l'équilibre du mélange de chlore et d'hydrogène est à peu près analogue à celui d'un prisme placé sur sa base. Ce dernier est stable, car de petits à-coups ne parviennent pas à renverser le prisme. Mais, si la poussée surpasse une certaine limite déterminée par la conformation du prisme, il se renverse. Ce travail est comparable à celui que fournit la lumière dans le mélange détonant de chlore et d'hydrogène, et c'est pourquoi la masse d'acide chlorhydrique formé est proportionnelle à l'intensité de la lumière qui réagit, c'est-à-dire proportionnelle au travail disponible.

CHAPITRE IV

LA PHOTOGRAPHIE

La méthode à l'aide de laquelle Daguerre parvint à former de véritables reproductions photographiques consistait à exposer une plaque d'argent (ou une plaque de cuivre fortement argentée) aux vapeurs d'iode, puis à faire agir sur cette plaque l'image obtenue dans la chambre obscure. Après cette action (qui ne demande que quelques secondes) on expose la plaque, sur laquelle aucune image n'est visible, aux vapeurs de mercure légèrement chauffé. Ces vapeurs se condensent au contact de la plaque, et en quantité d'autant plus considérable que la lumière a réagi plus fortement au point considéré. Si l'on regarde la plaque de telle façon que les parties brillantes ne réfléchissent que peu de lumière vers l'œil, les parties où il y aura eu condensation de gouttelettes de mercure apparaîtront plus claires que le fond, et d'autant plus claires que la condensation sera plus marquée.

La théorie de ce procédé repose avant tout sur ce fait que les vapeurs se condensent plus facilement aux endroits rugueux qu'aux endroits polis. Aux endroits où la lumière a réagi sur l'iodure d'argent, celui-ci a été partiellement décomposé, et par suite il s'est formé une meilleure surface pour le dépôt des gouttelettes de mercure. Il faut peut-être ajouter à cela que l'argent provenant de la décomposition de l'iodure a plus d'affinité pour le mercure et, par suite, le condense mieux que l'iodure d'argent non décomposé. Des recherches postérieures à la méthode de Daguerre ont montré que le moindre changement local dans l'état de la surface d'une couche polie modifie beaucoup la façon dont les vapeurs se condensent à son contact.

La méthode de Daguerre est maintenant généralement abandonnée.

Elle fut d'abord remplacée par la méthode au collodion de Scott Archer.

Une solution de coton poudre (cellulose nitrée) dans l'éther et l'alcool est additionnée de certains iodures : iodure de cadmium, d'ammonium, etc., solubles dans le liquide. On recouvre une plaque de verre de cette dissolution et, quand la majeure partie de l'éther est évaporée, on plonge la plaque dans une dissolution d'azotate d'argent. Il se forme dans la couche de collodion un précipité d'iodure d'argent, et ce précipité est sensible à la lumière.

Si l'on place une telle plaque dans la chambre obscure, et si on l'éclaire pendant un temps convenable (quelques secondes au grand jour), on ne peut reconnaître aucune trace d'image sur la couche blanc jaunâtre de collodion. Cette image n'apparaîtra que sous l'action d'un mélange de nitrate d'argent et d'une liqueur réductrice, par exemple une dissolution de pyrogallol, de sulfate ferreux, etc.

L'argent qui se sépare se dépose de préférence aux endroits où la lumière a produit son action et forme une image dans laquelle le dépôt d'argent est proportionnel à l'intensité lumineuse. En traitant cette image « développée » par un dissolvant de l'iodure d'argent, par exemple du cyanure de potassium ou de l'hyposulfite de soude, on enlève l'excès d'iodure d'argent, et il reste un *néгатif*, c'est-à-dire une image dans laquelle les parties lumineuses sont opaques, et les ombres transparentes.

La théorie de ce procédé repose sur ce fait, que les matières solides qui se précipitent d'une combinaison liquide se rassemblent de préférence aux endroits où il y a déjà une parcelle de la matière solide.

Par l'action de la lumière, il y a formation de traces (très minimes) d'argent métallique. Chaque parcelle d'argent tient lieu de centre d'attraction pour l'argent que laisse déposer la liqueur employée au développement de la plaque, et cet argent se partage, par suite, proportionnellement au nombre de ces centres.

On peut continuer l'action jusqu'à ce que l'épaisseur du précipité d'argent soit assez grande pour le but qu'on se propose. Mais, comme l'indique l'explication donnée, le *grain* de l'image devient de plus en plus grossier à mesure que l'on continue le développement.

Actuellement on a abandonné aussi le procédé au collodion. Les plaques préparées comme nous venons de l'indiquer doivent rester humides et être employées dès leur sortie du bain d'argent, de telle sorte qu'il faut les préparer peu avant l'opération. Les plaques employées actuellement peuvent au contraire être préparées bien avant et conservées pendant un temps quelconque.

On les obtient en versant sur des plaques de verre une dissolution de gélatine incolore, dans laquelle on a mis en suspension du bromure d'argent précipité, puis on dessèche. Ces plaques au *gélantino-bromure* sont encore bien plus sensibles que les plaques au collodion ioduré. Comme les précédentes, elles ne forment pas d'image immédiatement après avoir reçu la lumière, il faut d'abord les *développer*. A cet effet, on emploie non pas une dissolution qui laisse déposer de l'argent, mais un réducteur très énergique, comme l'oxalate de fer et de potassium, une dissolution alcoolique d'hydroquinone, etc. Le développement consiste à réduire, aux endroits insolés, le bromure d'argent à l'état d'argent métallique.

La théorie de ce procédé est analogue à celle du collodion ioduré. Ici aussi l'argent, qui se produit par l'action du réducteur sur le bromure d'argent, se sépare, et avant tout aux endroits qui se trouvent à côté de petites parcelles d'argent mises en liberté par l'action de la lumière. On peut dire plus exactement encore : les parcelles de bromure d'argent, qui se trouvent à côté d'argent métallique, deviennent par ce fait même plus facilement réductibles. On le constate en plongeant une plaque au *gélantino-bromure*, qui n'a pas été exposée à la lumière, dans le bain développant ; si on touche cette plaque avec un fil d'argent, il se produit immédiatement une tache noire d'argent réduit.

Toutes ces méthodes donnent des images négatives, c'est-à-dire où les ombres sont transparentes et les lumières opaques. On obtient des images positives par un procédé de report ; on fait tomber la lumière à travers le négatif sur du papier sensible.

Les rapports d'ombres et de lumières se renversent à nouveau et apparaissent alors tels qu'ils étaient primitivement.

Le nombre des procédés de report est considérable. En général, on emploie des combinaisons d'argent, qui noircissent à la lumière, en particulier du papier imprégné d'albumine « salée » avec du chlorure d'ammonium, et plongée dans un bain de nitrate d'argent.

Un certain nombre d'autres procédés reposent sur ce fait qu'un mélange de gélatine et d'un chromate devient insoluble par l'action de la lumière, l'acide chromique étant réduit à l'état d'oxyde qui forme avec la gélatine une combinaison insoluble.

D'autres méthodes s'appuient sur la réduction, par la lumière, des sels ferriques en présence de matières organiques, telles que l'acide oxalique, l'acide tartrique, le sucre, etc... On ne peut que noter ici ces faits intéressants.

Une observation remarquable a été faite par H.-W. Vogel (1874).

Les sels d'argent sont surtout sensibles, comme on l'a déjà dit, aux rayons de faible longueur d'onde, bleus, violets et ultra-violets.

Si l'on teint des plaques sensibles (en particulier au *gélantino-bromure*) avec des matières colorantes organiques différentes, le

terrain de sensibilité sera plus ou moins changé, il sera reculé en particulier du côté des grandes longueurs d'onde. L'action n'a pas encore été complètement éclaircie ; bien qu'il soit bien évident que ce sont seulement les rayons, qui sont absorbés, qui peuvent réagir et que, par l'emploi de matières colorantes appropriées, on puisse amener les rayons en question à être absorbés dans la plaque, il ne faut néanmoins pas encore conclure que les rayons absorbés par la matière colorante exercent leur action sur les parcelles voisines de bromure d'argent, et il faut laisser à l'avenir le soin de nous donner une explication suffisante de cette observation importante, au point de vue théorique comme au point de vue pratique.

LIVRE IX

ÉLECTROCHIMIE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Une baguette de zinc parfaitement pur n'est pas attaquée par l'acide sulfurique, non plus qu'une tige de platine.

Mais, si l'on plonge à la fois le zinc et le platine dans l'acide sulfurique étendu, et si l'on met leurs extrémités supérieures en communication soit directement, soit par l'intermédiaire d'un fil métallique, le zinc se dissout, et l'hydrogène provenant de l'acide sulfurique apparaît à la surface du platine. En même temps, le fil qui rejoint les deux baguettes possède des propriétés particulières; si on le tient parallèlement à une aiguille aimantée, cette aiguille subit immédiatement une déviation; si on le coupe en un point et qu'on place ses extrémités sur un papier de tournesol humecté avec une dissolution saline, il se produit du côté du zinc une tache bleue, et du côté du platine une tache rouge; enfin le fil s'échauffe.

Tous ces phénomènes disparaissent si on retire un des métaux du liquide.

Ces phénomènes nous montrent que dans la disposition indiquée l'action chimique qui se produit entre le zinc et l'acide sulfurique produit des effets à une certaine distance du point où se produit cette action, et notamment dans le fil. Il faut donc que l'énergie chimique,

qui se produit à l'endroit où l'acide sulfurique attaque le zinc, se soit transformée en une autre forme d'énergie, capable de se transporter par l'intermédiaire des métaux ou des liquides, et qui de plus peut fournir des effets mécaniques, chimiques et thermiques en des endroits quelconques de son parcours.

Le seul changement que l'on observe dans les propriétés des substances qui produisent cette action est que les métaux se sont chargés d'électricité ; le zinc a été chargé d'électricité négative, et le platine d'électricité positive.

Si l'on relie les deux métaux par un conducteur, ces différences ne se neutralisent pas, car, après avoir éloigné le conducteur, on trouve que les métaux sont encore chargés.

D'autre part, nous savons que des charges électriques de signes contraires se neutralisent dans des conducteurs métalliques. Il ne nous reste donc qu'à conclure que les charges électriques se sont continuellement neutralisées dans le conducteur, mais qu'elles se sont reproduites d'une façon tout aussi continue dans les métaux. Il se produit ainsi dans le système ce que l'on nomme un *courant électrique* ; le courant électrique est relié à l'action chimique qui se produit sur le zinc à un double point de vue : au point de vue du temps, car il cesse dès qu'on empêche l'action chimique de se produire sur le zinc d'une façon quelconque ; au point de vue de ses effets, car il peut produire du travail et contient, par suite, de l'énergie qui provient du phénomène chimique, seule source dont on dispose. On peut donc dire que, dans la disposition qu'on vient de décrire, l'énergie chimique se transforme en énergie électrique.

Cette transformation doit avant tout être soumise à la loi d'équivalence. Tandis que dans la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique sous sa forme ordinaire, toute l'énergie chimique se transforme en chaleur, il faut ici que la quantité de chaleur qui se produit à l'endroit attaqué soit d'autant moindre qu'il y aura plus d'énergie électrique qui passera dans le fil conducteur. Si on laisse aussi cette dernière énergie se transformer en chaleur, il faudra que la somme des quantités de chaleur produites soit constante et égale à la chaleur de dissolution du zinc.

Ces conséquences du principe de la conservation de l'énergie ont été vérifiées expérimentalement par Joule et surtout par Favre en 1854.

Un système formé de zinc, d'acide sulfurique et de platine, c'est-à-dire ce que l'on nomme ordinairement un élément galvanique, peut transformer en énergie électrique plus de la moitié de la chaleur de dissolution du zinc ; mais, si l'on transforme cette dernière en cha-

leur (en faisant passer le courant dans des fils longs et fins), la quantité de chaleur primitive reparaît intégralement.

On peut de même transformer en travail mécanique l'énergie électrique, que l'on obtient au moyen de l'énergie chimique, en se servant des forces électro-magnétiques.

Alors la formation totale de chaleur deviendra plus petite et d'une quantité égale à la quantité de chaleur équivalente au travail mécanique. Cette conclusion du théorème de l'énergie a été démontrée par Favre.

Finalement on peut employer l'énergie électrique obtenue à produire des actions chimiques. Si l'on fait passer le courant de plusieurs de ces éléments galvaniques par deux lames de platine, qui plongent dans de l'acide sulfurique étendu, il se produit sur ces lames un dégagement d'oxygène et d'hydrogène.

La quantité de chaleur développée est de nouveau moindre qu'auparavant et exactement de la quantité de chaleur dégagée par la recombinaison de ce mélange détonant de gaz mis en liberté. Ici aussi le théorème de l'énergie est exactement vérifié.

De même que les autres formes d'énergie, l'énergie électrique peut être considérée comme un produit de deux facteurs, dont le premier se nomme *masse électrique*, et l'autre *potentiel*, *tension* ou *force électromotrice*.

Le premier facteur est une quantité, l'autre une intensité ; par suite, l'énergie électrique ne pourra posséder un état durable dans un système, dans lequel elle pourra se mouvoir librement, que si la seconde grandeur est la même partout. Si ceci n'a pas lieu, il se produit un changement d'état, au moyen duquel on pourra produire du travail, comme on peut produire du travail dans les changements d'états respectifs de la chaleur ou des autres formes d'énergie.

On a l'habitude de considérer l'autre facteur, la masse électrique, comme possédant une existence objective dans les phénomènes électriques, et toute la nomenclature électrique repose sur cette conception.

Bien que cette manière de voir soit satisfaisante dans bien des cas, il faut néanmoins remarquer que la réalité objective des phénomènes électriques est l'énergie électrique, et qu'il ne faut attribuer aux dénominations usuelles que la valeur d'une représentation claire et concise dans bien des cas.

L'énergie électrique est donc le produit d'une masse électrique et d'une tension ¹.

¹ Cette expression concise sera dorénavant employée au lieu de « différence de potentiel » ou de « force électromotrice ».

Si l'on appelle intensité I du courant la masse électrique qui, dans un courant électrique, traverse en une seconde la section du conducteur, et E la tension entre deux points du conducteur, l'énergie correspondant à ce mouvement électrique sera par définition égale à EI .

Si le courant ne produit aucun autre travail extérieur dans la partie du conducteur considérée, son énergie se transformera complètement en chaleur ; si l'on désigne cette dernière par W , on aura :

$$W = EI.$$

On a l'habitude de se représenter la façon, dont l'énergie électrique se transforme en chaleur de la même manière qu'on se représente la transformation du travail mécanique d'un courant liquide en chaleur : par une sorte de frottement, qui s'oppose au mouvement électrique et qui ne peut être surmonté sans qu'une partie de l'énergie se transforme en chaleur.

La tension de l'électricité correspond à la pression, sous l'action de laquelle se produit le mouvement du liquide.

En tenant compte de ces remarques on définit la *résistance* R d'un conducteur le rapport de la tension E et de la masse électrique qui a traversé le conducteur pendant l'unité de temps grâce à cette tension, c'est-à-dire de l'intensité I .

On a par suite :

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{ou} \quad I = \frac{E}{R}.$$

C'est la célèbre loi d'*Ohm* : L'intensité du courant est égale au rapport de la tension à la résistance.

Si l'on remplace dans l'égalité trouvée précédemment :

$$W = EI$$

la tension E par la valeur trouvée

$$E = IR,$$

on a :

$$W = I^2R.$$

La quantité de chaleur, développée par le passage de l'électricité dans un conducteur, est, pour une même résistance, proportionnelle au carré de l'intensité (masse électrique passant pendant une seconde) ;

et pour une même intensité, elle est proportionnelle à la résistance. Ce théorème a été trouvé expérimentalement par Joule (1841) et a été vérifié un grand nombre de fois.

Pour les grandeurs définies ci-dessus on a adopté des unités, qui sont déduites de la considération des phénomènes électrostatiques, ou électromagnétiques, d'une façon que je ne puis exposer ici. Comme unité de résistance, on prend celle d'un fil de mercure de 106 centimètres de longueur et de 1 millimètre carré de section à 0°; cette résistance se nomme un *ohm*. L'unité de tension est déterminée de telle façon que la tension d'un élément galvanique formé de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre et de zinc dans une solution de sulfate de zinc soit égale à 1,10; on l'appelle *volt*.

L'unité de masse électrique est déterminée par les deux autres d'après l'équation $I = \frac{E}{R}$; c'est la masse électrique, qui traverse en une seconde la section d'un conducteur, dont la tension est 1 volt et la résistance 1 ohm. On l'appelle un *coulomb*, et l'intensité du courant correspondant est d'un *ampère*.

Ces grandeurs sont choisies de telle façon que l'énergie électrique volt \times coulomb est égale à 10 000 000 unités absolues. Mais la calorie comporte 42 350 unités de gravitation, ou 42 350 \times 980 unités absolues, car l'intensité de la pesanteur est égale à 980 unités absolues. Par suite, l'unité d'énergie électrique, volt \times coulomb, est égale à 0,241 calorie; un courant qui traverse avec une tension de 1 volt pendant une seconde une résistance de 1 ohm, ce qui met en mouvement 1 coulomb, développe assez de chaleur pour élever la température de 1 gramme d'eau de 0° à 0°,241.

CHAPITRE II

LOI DE FARADAY

Le mouvement électrique se produit, dans les corps qui le permettent, de deux façons différentes.

Les *conducteurs de la première classe*, quand ils sont traversés par un courant électrique, s'échauffent conformément à la loi de Joule et n'éprouvent aucun autre changement matériel.

A cette classe appartiennent les métaux et leurs alliages, le charbon et quelques autres corps.

Les *conducteurs de la deuxième classe* ne livrent passage au mouvement électrique que s'il se produit en même temps une transformation chimique. Cette classe comprend principalement les sels à l'état dissous ou fondu, et, de plus, les solutions aqueuses des acides et des bases, tous ces corps étant, comme on le voit, des substances composées.

Dans ces conducteurs de deuxième classe ou *électrolytes* le mouvement de l'électricité se produit de telle façon que les métaux (ou les radicaux métalliques) des sels et des bases, ainsi que l'hydrogène des acides, se déplacent du côté positif du circuit vers le côté négatif; les radicaux acides ou les éléments correspondants, tels que le chlore, le brome, l'iode, ainsi que l'hydroxyle des corps basiques, se transportent en sens inverses. Aux endroits où les électrolytes touchent aux métaux, ces parties ou *ions* sont mises en liberté.

Faraday découvrit en 1833 la loi générale suivante: des masses d'électricité égales, passant à travers des électrolytes différents, déplacent des quantités équivalentes des différents ions. Si l'on dispose

différents électrolytes dans le même circuit (dans lequel, d'après les lois de l'électricité, des masses électriques égales passent dans des temps égaux par chaque section), les masses des métaux mis en liberté et d'hydrogène, ainsi que les masses des radicaux acides mis en liberté, sont en proportions équivalentes.

L'équivalent d'un élément est, comme on le sait, le quotient de son poids atomique par sa valence. Si l'on a disposé, par exemple, sur un circuit des solutions de nitrate d'argent, de sulfate de cuivre et de trichlorure d'antimoine, les masses de métaux mis en liberté sont dans le rapport de 108 d'argent à $\frac{1}{2}$ 63,3 de cuivre et à $\frac{1}{3}$ 120 d'antimoine.

Pour les radicaux acides, il y a mise en liberté de AzO^3 , $\frac{1}{2} \text{SO}^4$ et $\frac{1}{3} \text{Cl}^3$.

Les molécules électrolytiques ou ions d'égales valences se comportent comme si chacune d'elles possédait la même capacité pour l'électricité, de telle sorte qu'un certain nombre de ces ions mettent en mouvement des quantités égales d'électricité, quelle que soit leur nature.

On sait que certains corps, en particulier les métaux, peuvent réagir avec différentes valences; ainsi le mercure et le cuivre peuvent avoir pour valence 1 ou 2, le zinc 2 ou 4, le fer 2 ou 3. Suivant que l'on emploie comme conducteur l'un ou l'autre des composés de ces métaux, chaque atome mettra en mouvement autant de fois la masse électrique qui correspond à un atome de valeur 1 que le métal possède de valence dans le composé considéré.

Si l'on prend pour unité la masse électrique mise en mouvement par 1 gramme d'hydrogène, 63 gr. 3 de cuivre déplaceront une unité dans les composés cuivreux et deux unités dans les sels cuivriques. De même 56 grammes de fer entraînent deux unités dans les composés ferreux, et trois dans les composés ferriques. Le groupe $\text{Fe}(\text{CAz})^6$ transporte, comme composant du ferrocyanure de potassium, quatre unités d'électricité négative; comme composant du ferricyanure trois unités seulement.

Nous aurons donc constamment à distinguer des ions monovalents, bivalents, trivalents, etc...

L'hydrogène et les métaux qui transportent de l'électricité positive sont appelés ions positifs ou cathions; l'hydroxyle, les halogènes et les autres radicaux acides, avec lesquels se meut l'électricité négative, sont les ions négatifs ou anions.

Pour bien comprendre la loi de Faraday, il ne faut pas croire que la sépa-

ration des ions aux *électrodes*, c'est-à-dire aux endroits où l'électricité quitte la liqueur électrolytique pour passer dans les conducteurs métalliques, soit la partie essentielle de la loi. Ce n'est pas le cas ; la loi se rapporte, au contraire, à un mouvement électrique quelconque dans le conducteur de deuxième classe.

Mais la séparation des ions aux électrodes est le meilleur moyen pour vérifier l'exactitude de la loi de Faraday.

Dans les recherches faites jusqu'à présent, la loi de Faraday a été vérifiée très exactement : la masse électrique est toujours exactement proportionnelle à la masse des ions mis en liberté, et ces derniers sont dans le rapport des équivalents pour des masses électriques égales.

En particulier, on n'a trouvé dans les électrolytes aucun indice de l'existence, considérée comme possible par différents expérimentateurs, de la conductibilité électrique « métallique », c'est-à-dire indépendante du mouvement des ions.

Comme la loi de Faraday est vraie pour tout mouvement électrique dans les électrolytes, le développement de l'électricité dans l'élément galvanique doit être déterminé par cela même.

Si dans le système zinc, acide sulfurique étendu et platine, les ions de l'acide sulfurique se meuvent de façon que le groupe atomique SO_4 se rende sur le zinc et forme avec lui du sulfate de zinc, pendant que H^2 se rend sur le platine et s'y dégage à l'état gazeux, il faudra que deux unités de masse électrique (correspondant à 2 grammes d'hydrogène) soient mises en mouvement toutes les fois que 65 gr. 4 de zinc seront dissous ou 98 grammes d'acide sulfurique décomposés. On peut dire, d'une manière générale : Tout élément galvanique, quelle que soit la réaction chimique qui s'y produit, met en liberté la même quantité d'électricité, en consommant un équivalent de métal.

Dans beaucoup de cas, il est utile de connaître la masse électrique, considérée plusieurs fois comme unité, qui correspond à 1 gramme d'hydrogène ou à la masse équivalente d'un autre ion. D'après les recherches de F. Kohlrausch et de lord Rayleigh, cette masse électrique est de 96 540 coulombs. Réciproquement, un coulomb demande pour être transporté par un électrolyte 0,0001036 gramme-équivalent d'un ion quelconque.

Cette conséquence de la loi de Faraday, que chaque élément galvanique met en mouvement la même masse électrique, 96 540 coulombs, en consommant 1 gramme équivalent de ses substances actives, a été vérifiée par de nombreuses expériences de Renault (1867). Il a étudié, en particulier, de nombreux exemples de métaux pouvant avoir des équivalents électrochimiques différents, en proportions rationnelles, suivant la nature des composés qui les contiennent. Ainsi 96 540 coulombs sont mis en mouvement par 200 grammes

de mercure, si ce mercure se dissout à l'état de nitrate mercurieux dans une dissolution étendue d'acide azotique ; au contraire, 100 grammes du même métal suffisent si ce mercure se dissout à l'état de cyanure mercurique, $(\text{HgCAz})^2$ dans une solution de cyanure de potassium. Dans l'acide chlorhydrique étendu l'équivalent électrochimique du cuivre est 63,3, car il se transforme en chlorure ; dans l'acide azotique étendu, au contraire, l'équivalent est 31,7, car il se forme du nitrate cuivreux. L'étain réagit, en général, avec l'équivalent $\frac{1}{2}$ 118 ; dans le pentasulfure de potassium, son équivalent n'est que $\frac{1}{4}$ 118, car il se dissout à l'état de SrS^2 .

Le tellure a $\frac{1}{2}$ 125 pour équivalent dans l'acide chlorhydrique et $\frac{1}{4}$ 125 dans une lessive de potasse, etc.

La loi de Faraday, sous cette forme et celle qui se rapporte à l'électrolyte, était autrefois mal comprise ; on croyait que des quantités égales d'électricité agissant sur divers équivalents subissaient les mêmes gains ou pertes de travail ; Berzélius, en particulier, s'est appuyé sur cette erreur pour combattre la loi de Faraday. D'après l'exposé précédent, on voit qu'il n'est nullement question de travail et d'énergie. La loi de Faraday ne se rapporte qu'à un seul facteur de l'énergie chimique, la masse électrique ; l'autre facteur, la tension, n'entre pas du tout en considération.

CHAPITRE III

CONSTITUTION DES ÉLECTROLYTES

On a déjà fait remarquer précédemment que les substances composées n'ont pas toutes la faculté de conduire l'électricité électrolytiquement, c'est-à-dire par déplacement de particules pondérables. Cette faculté se rencontre surtout dans les solutions aqueuses des sels, des acides et des bases; on ne l'observe que pour les substances qui peuvent effectuer, d'une manière instantanée, l'échange de leurs parties composantes. Si l'on imagine, pour un moment, que, pour arriver à la conductibilité électrolytique, il faut que des particules se meuvent dans un sens avec de l'électricité positive, d'autres dans l'autre sens avec de l'électricité négative, on voit que la faculté de conduire dépend de la faculté de pouvoir former de semblables véhicules de l'électricité. Mais aucune substance existante prise à l'état moléculaire n'est capable de se charger ainsi d'électricité positive ou négative; cette propriété appartient exclusivement aux ions, c'est-à-dire produits de décomposition des composés considérés.

C'est pourquoi on attribuait autrefois à l'électricité la faculté de produire cette séparation en ions à son entrée dans les électrolytes, et d'en utiliser les produits pour se mouvoir.

Mais plusieurs faits sont en contradiction avec cette conception. Pour produire cette décomposition, il faudrait nécessairement une certaine quantité de travail; or l'expérience nous montre que l'électricité se meut dans les conducteurs électrolytiques avec la même liberté que dans les conducteurs métalliques, et ne peut, par suite, effectuer un tel travail. C'est pourquoi Clausius (1857), se trouvant, sans le savoir, en accord avec une considération développée dans un but tout à fait

différent par Williamson (1851), admit que certaines molécules des électrolytes se trouvent décomposées par suite de leurs chocs réciproques, et que l'électricité emploie ces parties déjà séparées pour se déplacer, sans avoir besoin de provoquer auparavant de décomposition.

On peut se demander immédiatement quelle est la proportion de ces molécules décomposées dans un électrolyte déterminé, par exemple dans une solution normale de chlorure de potassium (74 gr. 5 par litre).

Clausius avait laissé cette question irrésolue et croyait simplement que le nombre n'avait pas besoin d'être bien grand. En s'appuyant sur les lois précédemment étudiées sur l'influence des matières dissoutes sur la pression osmotique, la tension de vapeur et le point de congélation, on peut actuellement décider de cette question. Une solution qui contient une gramme-molécule de sucre ou d'autres matières indifférentes, dissoute dans un kilogramme d'eau, se congèle à $-1^{\circ},89$. Si la solution de chlorure de potassium contient surtout des molécules indécomposées, elle doit avoir le même point de solidification. L'expérience a montré que ce point de congélation se trouvait à $-3^{\circ},5$, l'abaissement étant ainsi presque double de celui qu'on observe pour le sucre. Il suit de là que, dans la dissolution de chlorure de potassium, il doit y avoir presque deux fois plus de molécules, qu'on n'en compterait en supposant qu'il n'y ait que des molécules de la forme KCl dans la solution. On est donc amené à conclure que presque tout le chlorure de potassium est décomposé en ses ions K et Cl.

Cette conclusion est d'accord avec le fait, que les autres propriétés de la solution de chlorure de potassium (ou, plus généralement, des solutions des électrolytes) présentent des anomalies similaires; c'est ainsi que les valeurs numériques de la pression osmotique et de la diminution de la tension de vapeur des solutions conduisent à la même conclusion.

Nous arrivons ainsi à ce résultat, que les solutions des sels, ainsi que celles des acides et des bases énergiques, contiennent une faible proportion de ces corps à l'état normal, la majeure partie se trouvant dissociée en ses ions. Cette conclusion fut obtenue pour la première fois par S. Arrhenius, en 1887, et, bien qu'elle soit en contradiction avec les conceptions ordinaires, elle se trouve parfaitement d'accord avec un grand nombre de faits observés.

Par exemple, on a objecté à cette conception que des corps, comme le chlorure de potassium, la potasse, l'acide sulfurique, sont des corps dont les composants ont la plus grande affinité l'un pour l'autre.

Mais, en disant cela, on a confondu les deux conceptions de l'affinité chimique, qui se rapportent l'une à la *stabilité*, l'autre à l'*activité chimique*. Les échanges sont très faciles entre l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et les métaux, l'oxyhydre de la potasse et les radicaux acides; il serait absurde d'attribuer à leurs composants une très grande affinité dans le sens de la cohésion chimique; c'est l'inverse qui est exact.

Inversement, il faut dire que l'hydrogène du méthane est relié au carbone par une très grande affinité, car il faut employer des moyens très énergiques pour le séparer. Ainsi, ce sont les composés chimiquement inactifs qui sont formés, par de très grandes affinités; dans les corps qui réagissent facilement et rapidement, les composants ne peuvent être que peu ou pas liés.

Comme on l'a déjà vu, les électrolytes sont précisément les substances les plus actives.

La relation de ces deux propriétés est excessivement étroite, tellement étroite que l'on peut déduire la conductibilité électrique de la facilité de réaction, et réciproquement.

On voit donc ainsi qu'il n'y a qu'une faible cohésion entre les ions des électrolytes, ce qui corrobore les idées de Williamson et de Clausius.

Pour les personnes qui ne sont pas habituées à ces sortes de considérations il peut paraître étrange que dans la solution de chlorure de potassium, par exemple, il existe du chlore et du potassium libres sans qu'on voie apparaître aucune des propriétés des éléments libres, tels que nous les connaissons. Mais cette objection s'appuie également sur une erreur.

Ce qui existe dans les solutions, ce sont des atomes de potassium avec d'énormes charges électriques. Ce que sont ces charges en réalité, nous ne le savons pas; mais ce que nous savons, c'est que les propriétés chimiques des substances sont considérablement modifiées par les charges électriques.

D'autre part, ce que nous nommons du « potassium libre » est un corps solide, dont les molécules se composent d'un nombre inconnu, mais probablement très grand d'atomes de potassium, qui ne contiennent pas de charges électriques. On ne peut pas s'attendre à trouver les mêmes propriétés pour cet élément dans des conditions si différentes. Aussitôt qu'on enlève la charge électrique à ces atomes de potassium qui se trouvent dans la dissolution, en les entraînant, par un courant galvanique, sur un fil de platine au contact duquel ils peuvent abandonner leur électricité, il se forme du potassium, avec ses propriétés ordinaires, en particulier la propriété de décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Des remarques semblables sont applicables aux ions négatifs, par exemple au chlore.

Pour enlever toute espèce de doute sur la possibilité d'admettre l'existence d'atomes de chlore et de potassium libres et chargés d'électricité, nous ferons la considération suivante. Considérons deux récipients A et B, remplis d'une dissolution de chlorure de potassium et reliés par un siphon (fig. 53).

On approche du récipient A un corps chargé d'électricité négative K; on enlève ensuite le siphon, puis le corps K. Dans ces conditions, A sera chargé positivement et B négativement.

Mais, d'après la loi de Faraday, l'électricité ne peut se mouvoir dans les électrolytes qu'en même temps que les ions. Par conséquent, si dans A il existe un excès d'électricité positive, il faut qu'il y ait aussi un excès proportionnel d'ions positifs libres, c'est-à-dire d'atomes de potassium, par l'électricité desquels la charge est constituée. Si l'on enlève l'électricité, ce potassium revient à l'état ordinaire et produit au contact de l'eau de la dissolution, de l'hydrogène que l'on peut recueillir à l'aide de dispositions convenables.

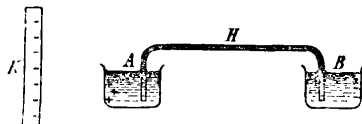


FIG. 53.

Des remarques analogues s'appliquent au chlore dans le récipient B.

Ainsi, non seulement on peut admettre que dans une dissolution d'un électrolyte les ions sont chargés d'électricité et se meuvent en outre à l'état libre, mais on peut aussi obtenir des liquides qui contiennent un excès d'un ion quelconque, par exemple un excès de potassium.

La considération que les électrolytes contiennent des ions libres est non seulement possible, mais nécessaire.

La théorie des ions libres a permis d'expliquer un grand nombre de phénomènes, qui étaient restés incompris jusqu'alors : avant tout la *loi de Hess sur la thermo-neutralité*. Deux sels neutres, qui sont mélangés dans de l'eau, ne donnent pas lieu, en général, à un phénomène thermique.

La cause en est qu'il n'y a pas non plus de changement chimique. En effet, une solution de chlorure de potassium, par exemple, se compose essentiellement d'ions K et Cl; de même, une dissolution de nitrate de soude est composée d'ions Na et AzO^3 ; si l'on mélange les deux solutions, les ions restent libres, comme précédemment.

Nous pouvons aussi répondre à la vieille question. Quel est l'état des sels dans les solutions? Il n'existe pas de sels en solution. Cependant, les ions pourront former un sel dans certaines circonstances, si ce sel peut se séparer de la solution, par exemple en cristallisant. On explique ainsi comment on peut séparer d'une solution mixte le sel marin et le sulfate de magnésium si l'on évapore la liqueur à chaud (le sel marin étant alors le moins soluble), et qu'en refroidissant on obtienne du sulfate de sodium (peu soluble dans ces conditions) et du chlorure de magnésium qui reste dissous.

Il ne faut pas oublier que ces explications ne sont applicables, en toute rigueur, qu'aux solutions très étendues, où la décomposition du sel en ions est complète.

Dans les solutions concentrées on trouve des écarts; de même que pour les gaz soumis à de très fortes pressions les lois de Boyle et de Gay-Lussac ne s'appliquent plus exactement.

Ces écarts, néanmoins, ne détruisent pas ces principes fondamentaux.

Une autre question qui peut être éclaircie de la même façon est celle des changements de volume lors de la neutralisation. Par la considération de faits expérimentaux, nous étions déjà arrivés à ce résultat, que les deux composants des sels se comportent dans leurs solutions aqueuses d'une façon à peu près indépendante l'un de l'autre; la théorie de la dissociation électrolytique nous donne une explication rationnelle de ce résultat.

D'autres propriétés des solutions, les indices de réfraction, les constantes capillaires, les chaleurs spécifiques, etc., peuvent être rangées dans la même catégorie. Comme ces relations n'ont pas été étudiées précédemment à cause de leur peu d'importance, nous nous contenterons de les indiquer ici.

Enfin les phénomènes purement chimiques indiquent très distinctement l'existence indépendante des ions dans les solutions électrolytiques; la chimie analytique, en particulier, possède un grand nombre de réactions générales, où l'on peut reconnaître certains corps dans leurs combinaisons différentes. Ainsi, par exemple, le nitrate d'argent est un réactif pour les combinaisons du chlore; tous les chlorures métalliques et les corps analogues donnent un précipité de chlorure d'argent. Mais on ne peut obtenir ce précipité avec certains composés du chlore; le chlorate de potasse ou l'acide monochloracétique ne donnent absolument rien si on les traite par le nitrate d'argent. Les combinaisons du fer donnent avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité noir du sulfure de fer; mais le fer du ferricyanure de potassium ne donne absolument rien en présence du sulfhydrate.

Si l'on étudie de plus près ces exceptions, on voit que ce ne sont que les combinaisons *dans lesquelles les matières en question se trouvent à l'état d'ions* qui peuvent présenter les réactions indiquées. Une solution d'argent n'est donc pas, en général, un réactif pour les combinaisons du chlore, mais n'est un réactif que pour l'*ion chlore*; dans le chlorate de potasse, les ions sont K et ClO^3 ; dans l'acide monochloracétique, H et CH^2ClCO^2 ; et ces combinaisons, qui ne contiennent pas

le chlore comme ion séparé, mais comme composant d'un ion plus complexe, ne présentent pas la réaction du chlore.

En réalité, la chimie analytique s'appuie en grande partie sur l'échange des ions. On n'a pas de réactif pour tel ou tel élément, mais seulement pour des radicaux déterminés, des sels et des composés analogues.

Les nombreux acides oxygénés du soufre présentent des réactions tout à fait différentes, bien qu'ils contiennent les mêmes éléments.

De plus, les éléments ou radicaux, qui agissent comme ions, présentent des réactions tout à fait différentes, suivant qu'ils se présentent avec des valences différentes, ou, ce qui est la même chose, chargés de masses électriques différentes. Dans les composés ferriques où le fer se trouve avec une valence double, il présente des propriétés tout à fait différentes de celles qu'il a dans les composés où il a une valence triple. Le groupe atomique $\text{Fe}(\text{CAz})^6$ réagit tout différemment comme ion du ferrocyanure ou comme ion du ferricyanure, bien qu'il provienne des composés $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$ et $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CAz})^6$ et possède la même composition¹. Dans le premier cas il peut transporter une charge électrique de quatre unités, dans le second cas, de trois unités seulement.

Ces considérations peuvent se généraliser encore bien plus ; mais, comme les faits qui trouveraient leur place ici sont généralement connus, on peut laisser au lecteur le soin d'appliquer la nouvelle théorie des combinaisons salines.

¹ La formule du ferricyanure, $\text{K}^6\text{Fe}^2(\text{CAz})^{12}$, donnée dans beaucoup d'ouvrages, n'a aucune raison d'être ; de nouvelles recherches ont au contraire confirmé la formule plus simple.

CHAPITRE IV

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

Les écarts que montrent les solutions aqueuses des sels avec la loi simple qui régit les solutions diluées, et qui est représentée par la formule $M = iMw$, nous permettent de mesurer jusqu'à quel point les molécules sont dissociées en leurs ions dans les solutions électrolytiques. Le facteur i donne le rapport du nombre des molécules existantes dans la solution au nombre calculé d'après la formule chimique de la substance. Si nous avons un électrolyte dont chaque molécule peut fournir n ions, et si x représente la fraction des molécules qui ont subi la dissociation, on a évidemment la relation $i = 1 - x + nx$ ou $i = 1 + (n - 1)x$. En effet, si N est le nombre total des molécules initiales, la solution doit contenir Nx molécules décomposées, et $(1 - x)N$ molécules non décomposées ; mais comme, d'après notre hypothèse, chaque molécule décomposée produit n sous-molécules, le nombre total des molécules présentes dans la solution sera $(1 - x)N + nxN$, et le rapport de ce nombre à N est ce que nous avons représenté par i .

Le nombre n dépend de la constitution de l'électrolyte. Dans un sel du type du chlorure de potassium, dans lequel un métal univalent est combiné à un radical acide ou un halogène univalent, n est égal à 2 parce que chaque molécule KCl se sépare en K et Cl . Dans l'acide sulfurique SO_4H_2 , le sulfate de potassium SO_4K_2 , ou l'hydrate de baryum $Ba(OH)_2$, nous avons $n = 3$; dans le ferrocyanure de potassium $FeK_4(CAz)_6$, qui se décompose en 4 K et $Fe(CAz)_6$, n est égal à 5 ; dans le ferrocyanure de baryum, d'autre part, $n = 3$; dans le sulfate d'aluminium, $(SO_4)_3Al_2$, $n = 5$; et ainsi de suite. Il faut noter que, dans le cas de plusieurs acides polybasiques, la valeur de n ne correspond pas au

nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables. L'acide phosphorique, par exemple, en solutions diluées, se sépare en H et PO_4H_2 , et l'on a, par suite, $n = 2$. On expliquera plus loin ces anomalies.

L'étude de la conductibilité électrique des solutions fournit un procédé beaucoup plus fécond pour déterminer l'état des électrolytes dissous, car la quantité d'électricité qui traverse un liquide électrolytique est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle au nombre de molécules conductrices, c'est-à-dire décomposées.

Pour concevoir clairement ces idées, imaginons un vase formé par deux électrodes de grande étendue, éloignées l'une de l'autre de 1 centimètre, et par des parois non conductrices. Plaçons dans ce vase une quantité du liquide électrolytique telle qu'elle contienne une gramme-molécule de l'électrolyte. Ce système aura une résistance déterminée (en ohms) et une conductibilité correspondante; c'est ce que nous appellerons *résistance moléculaire* et *conductibilité moléculaire*.

La conductibilité moléculaire d'un électrolyte donné dépend tout d'abord de la température; elle augmente, presque sans exception, quand la température s'élève, et, le plus souvent, d'environ 2 p. 100 par degré. Elle dépend, en outre, de la dilution et augmente beaucoup en général avec cette dernière. L'augmentation est considérable pour les corps mauvais conducteurs, faible pour les bons conducteurs; la conductibilité moléculaire s'approchant toujours, quand la dilution augmente, d'une limite que l'on peut atteindre, pratiquement, avec les corps bons conducteurs; pour les corps mauvais conducteurs, la conductibilité, même à des dilutions extrêmes, est encore très éloignée de la limite.

La mesure de la conductibilité électrique des électrolytes fut, pendant longtemps, une opération très difficile; la première méthode commode et exacte a été donnée par Kohlrausch (1880). Ces mesures comportent inévitablement l'emploi d'électrodes qui, dès que le courant passe, deviennent, par suite de la « polarisation », le siège de forces électromotrices inconnues, de sorte que les méthodes usuelles pour les conducteurs de la première classe ne sont pas applicables. En substituant aux courants ordinaires des courants alternatifs (c'est-à-dire dont le sens change un très grand nombre de fois par unité de temps), Kohlrausch parvint à éviter l'influence

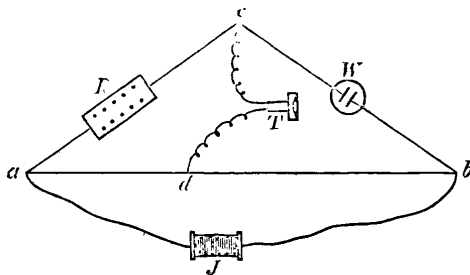


FIG. 54.

de la polarisation et rendit possibles des mesures exactes. Son appareil est construit sur le diagramme d'un pont de Wheatstone; il est représenté schématiquement dans la figure 54.

Les courants alternatifs produits par une petite bobine d'induction J sont amenés aux extrémités *a* et *b* d'un fil de platine long de 1 mètre et placé sur une échelle divisée en millimètres. D'une part, s'ils passent dans le fil *adb*, et d'autre part dans la boîte de résistance R et le liquide conducteur W en suivant le chemin ARcWb. De *c* un fil conducteur va retrouver en *d* le fil de platine *ab*, et peut se déplacer le long de ce fil au moyen d'un contact mobile; dans ce conducteur, on intercale un téléphone T.

On sait que, dans ces conditions, aucun courant ne traverse le pont de Wheatstone quand la résistance R est à la résistance W comme *ad* est à *db*. Le silence des téléphones indique que cela est réalisé. On déplacera donc le contact jusqu'à ce que l'on trouve une position pour laquelle le téléphone n'émet aucun son. Comme

$$\frac{R}{W} = \frac{ad}{db},$$

la résistance W que l'on cherche est alors égale à $R \frac{db}{ad}$; la conductibilité

$$L = \frac{1}{W} = \frac{ad}{R.db}.$$

Pour calculer la conductibilité moléculaire au moyen de la mesure ainsi effectuée, il faut multiplier la conductibilité mesurée en W par la capacité du vase à résistance et aussi par la dilution, c'est-à-dire le nombre de litres qui contient une gramme-molécule de l'électrolyte.

On détermine la capacité en introduisant dans le récipient un liquide dont la composition et la conductibilité sont connues, et déterminant sa résistance.

Si l'on représente par M la conductibilité moléculaire du liquide en question et par V sa dilution, on déduira le facteur K, qui transforme la conductibilité mesurée en conductibilité moléculaire, au moyen de la relation :

$$M = K \frac{V.ad}{R.db},$$

d'où :

$$K = M \frac{R.db}{V.ad}.$$

Si l'on fait maintenant une mesure avec un liquide dont la dilution est *v*, on aura sa conductibilité moléculaire par la relation :

$$\mu = K \frac{v.ad}{R.db}.$$

Les récipients dans lesquels on mesure ces conductibilités ont différentes

formes suivant leurs capacités ; ces formes sont déterminées, en remarquant que l'on ne peut pas bien déterminer à l'aide de cet appareil des résistances inférieures à 10 ohms et supérieures à 10 000 ohms.

Pour des liquides, qui sont bons conducteurs, on choisira donc des ré-

ceptacles dans lesquels les électrodes sont assez éloignées et comprennent une couche du liquide de section très petite ; pour des liquides mauvais conducteurs ce sera l'inverse. Les dessins ci-contre (*fig. 55 et 56*) donnent deux formes, qui suffisent presque toujours. Les électrodes, qui doivent avoir au moins 10 centimètres carrés de section, sont en platine et doivent être recouvertes de noir de platine ; pour obtenir ce ré-

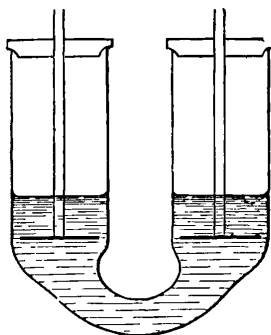


Fig. 55.

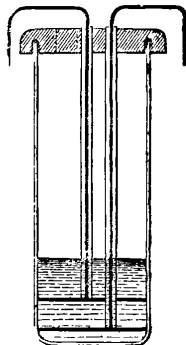


Fig. 56.

sultat, on place les électrodes dans une solution très étendue de chlorure de platine, et on produit l'électrolyse en changeant de temps en temps le sens du courant, jusqu'à ce que les surfaces soient d'un noir velouté.

On a trouvé, pour les conductibilités électriques, les relations générales suivantes :

1° La conductibilité des sels neutres, rapportée à des masses *équivalentes* (non moléculaires), est à peu près du même ordre de grandeur et varie entre 50 et 120. Elle augmente lentement avec la dilution et atteint, en général, une valeur maxima pour des dilutions d'environ 2 000 litres. C'est ce que montre nettement le tableau suivant, dont les valeurs ont été trouvées par Kohlrausch ; ce tableau se rapporte à la température de 18 degrés :

Dilution	KCl	NaCl	LiCl	$\frac{1}{2}$ BaCl ²	$\frac{1}{2}$ K ² SO ⁴	$\frac{1}{2}$ MgSO ⁴
1 lit.	91,9	69,5	59,1	65,8	67,2	27,0
10 »	104,7	86,5	77,5	86,1	89,7	47,4
100 »	114,7	96,2	87,5	100,6	109,8	71,5
1000 »	119,3	100,8	92,1	109,2	120,7	93,5
10000 »	120,9	102,9	94,3	112,6	124,9	103,4
50000 »	121,7	102,8	95,5	114,4	126,6	105,2
100000 »	121,6	102,4	96,5	114,2	127,5	105,6

Ce tableau met encore en évidence une autre relation. L'augmenta-

tion de la conductibilité pour une dilution croissante est différente, suivant la nature des sels. La variation de la conductibilité des sels est la moindre pour deux ions monovalents ; elle est plus forte pour un ion bivalent et deux ions monovalents ; enfin elle a la plus grande valeur dans le sulfate de magnésium, qui contient deux ions bivalents. Cette règle a été reconnue comme très générale.

Mais la règle la plus générale, à laquelle est soumise la conductibilité des sels neutres, ne peut pas se voir sur le tableau précédent. Elle a été découverte par Kohlrausch en 1876 et peut s'exprimer de la façon suivante : *Les conductibilités des sels neutres se composent additivement de deux valeurs dont la première dépend uniquement du métal ou ion positif, et la seconde du radical acide ou ion négatif.*

La forme de cette loi coïncide absolument avec celle de la loi de thermo-neutralité, la loi des volumes et celles qui sont relatives à la plupart des propriétés des solutions salines, et conduit à la même conclusion : L'indépendance des conductibilités des deux ions du sel, qu'indique la loi, prouve l'indépendance mutuelle des ions eux-mêmes.

Si nous essayons de nous représenter ce qui se passe quand un courant électrique traverse un électrolyte, nous arrivons à la considération suivante :

La force électromotrice du courant tend à déplacer les ions positifs dans le sens du courant, les ions négatifs en sens inverse ; ces ions se mettent en mouvement et transportent l'électricité dans leurs directions respectives. La conductibilité (ou la masse électrique transportée dans l'unité de temps par l'unité de force électromotrice) dépend donc du nombre des ions transportés ainsi que de leur vitesse. De plus, il faut remarquer que, d'après la loi de Faraday, chaque ion transporte la même masse électrique, indépendamment de sa composition ; si l'on rapporte, comme on le fait dans la définition de la conductibilité équivalente, le calcul au cas des masses équivalentes des électrolytes différents, qui transportent ainsi des masses électriques égales, *la conductibilité équivalente se présente comme une mesure de la vitesse de transmission des ions.*

On fait évidemment l'hypothèse que toutes les molécules contenues dans la dissolution prennent part à la conductibilité électrique. Cette hypothèse n'est pas remplie en général ; mais les solutions salines étendues s'en écartent si peu que nous pouvons, en attendant, ne pas en tenir compte.

On conclut avant tout de cette différence entre les conductibilités électriques des solutions salines étendues que la vitesse de transmission des ions est différente ; on conclut, de plus, de ce que la conductibilité

du chlorure de potassium surpasse de 18 à 19 unités celle du chlorure de sodium (ainsi que toute autre combinaison du potassium par rapport à la combinaison correspondante du sodium) que le potassium se déplace 18 à 19 fois plus vite que le sodium. De même on peut déterminer les différences entre les vitesses d'autres ions ; mais les vitesses elles-mêmes ne peuvent pas se déduire des conductibilités.

Nous arrivons maintenant à un phénomène qui ne fut bien compris que par Hittorf, en 1853. Si dans l'électrolyse les deux ions se transportaient également vite (comme on l'a admis tacitement plus haut) la perte que subit la liqueur par l'électrolyse devrait être égale des deux

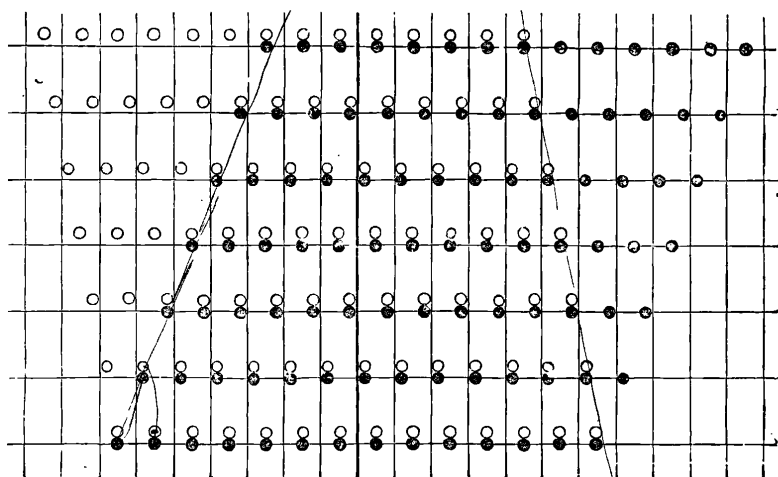


FIG. 57.

côtés, et la concentration de la liqueur devrait diminuer aux deux électrodes de quantités égales. Cela n'a pas lieu en général ; les concentrations varient différemment aux deux électrodes ; Hittorf en a conclu que les deux ions se déplacent avec des vitesses différentes.

Pour bien comprendre l'influence de l'inégalité des vitesses de transmission, examinons la figure 57. Les points blancs ou noirs représentent les ions dans l'électrolyse, les points noirs passent à gauche, les blancs à droite, et les premiers doivent passer avec une vitesse double de celle des seconds. La ligne supérieure représente l'état avant l'électrolyse ; les suivantes, une suite d'états pendant l'électrolyse. La ligne verticale sépare la disposition primitive en deux parties égales.

Au commencement de l'électrolyse on a de part et d'autre six ions noirs et six ions blancs.

A la fin, après que six molécules auront été décomposées, on aura à gauche cinq molécules non décomposées, à droite seulement trois; la concentration n'est donc plus la même des deux côtés. Deux molécules du sel ont disparu à gauche, quatre à droite. *Les deux pertes sont dans le rapport des vitesses de transmission des ions correspondants.*

Si l'on détermine donc après l'électrolyse la diminution de la teneur en sel aux électrodes correspondantes, leur rapport donnera le rapport des vitesses de transmission.

En s'appuyant sur ces résultats on calculera donc facilement les parts que prennent les différents ions à la conductibilité.

Ainsi, par exemple, dans l'électrolyse d'une solution de chlorure de potassium, la concentration reste à peu près la même aux deux électrodes: par conséquent, les deux ions K et Cl se transportent également vite, chacun dans le rapport des unités indiquées dans le tableau de la page 319 et si nous considérons des solutions de 1 000 litres chacune, de 59,7. Il en résulte immédiatement que la vitesse de transmission du sodium est 41,1, celle du lithium 32,4 seulement, etc...

La détermination d'un seul rapport de transmission, par exemple de celui du chlorure de potassium, permet de calculer les vitesses des différents ions, lorsque les conductibilités sont connues. Mais, si l'on connaît ces dernières, on pourra de nouveau calculer les rapports de transport des différents sels que peuvent former ces ions. Kohlrausch a démontré que les résultats de pareils calculs coïncident parfaitement avec les nombres mesurés exactement par Hittorf.

Les acides forts du type acide chlorhydrique et nitrique se comportent d'une façon tout à fait analogue aux sels neutres, qui ont été étudiés jusqu'à présent. Leurs conductibilités sont beaucoup plus grandes que celles des sels neutres.

Comme les vitesses des ions négatifs sont connues, cela ne peut être attribué qu'à une très grande vitesse pour l'hydrogène. Voici quelques conductibilités équivalentes obtenues par Kohlrausch pour la température de 18 degrés.

Dilution	HCl	HAzO ³	$\frac{1}{2}$ H ² SO ⁴	$\frac{1}{3}$ H ³ PO ⁴	C ² H ⁴ O ²
1 lit.	278,0	277,0	188,9	29,0	1,2
10 »	324,4	322,5	208,4	43,0	4,3
100 »	341,6	339,5	285,5	79,0	13,2
1000 »	345,5	342,7	331,6	96,8	38,0

Pour une solution de 1 000 litres, où le Cl a une vitesse de 59,7,

On trouve pour l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et, par suite, pour l'hydrogène en général 285,8; l'hydrogène se transporte donc cinq fois plus vite que le chlore.

Il se produira donc dans l'électrolyse des acides de très grands changements de concentration aux électrodes. Ils ont été aussi mesurés par Hittorf, et Kohlrausch a montré qu'ils correspondent parfaitement à la théorie du transport indépendant des ions.

Les corps basiques donnent, d'après les mesures de Kohlrausch à 18 degrés :

Dilution	KOH	NaOH	AzH ⁴ OH
1 lit.	171,8	149,0	0,84
10 »	198,6	170,0	3,1
100 »	212,4	187,0	9,2
1000 »	214,0	188,0	26,0

De la vitesse de transport du potassium, qui est de 59,7, on déduit celle de l'hydroxyle OH, qui est 154,3; ce dernier se transporte donc aussi beaucoup plus vite que le chlore, qui a une des plus grandes vitesses, et en général beaucoup plus vite que les autres ions négatifs.

Mais, pendant que les acides forts et les bases fortes se soumettent à la loi de Kohlrausch, les acides et les bases faibles s'en écartent énormément.

Ni l'acide phosphorique ou acétique, ni l'ammoniaque ne présentent des nombres que l'on pourrait faire correspondre à la loi, car leur conductibilité est plus petite que la vitesse de transport de l'hydrogène, d'une part, de l'hydroxyle, d'autre part, de telle sorte que, même en faisant l'hypothèse que l'autre ion ne bouge pas, on obtiendrait des nombres encore beaucoup plus grands que ceux qui ont été observés.

On explique ces écarts en se rappelant que l'on n'a pas tenu compte, dans les dernières considérations, d'un facteur de la conductibilité, que l'on a déjà indiqué précédemment.

La conductibilité moléculaire ne pourra être représentée comme somme des vitesses de transport que si le nombre des ions qui transportent de l'électricité est le même.

On a déjà comparé des solutions qui contenaient des masses équivalentes des différents électrolytes; mais il faut avant tout rechercher si dans des masses équivalentes des différents électrolytes il existe *le même nombre d'ions libres*, car il n'y a que ceux-là qui participent à la conductibilité.

Mais certaines déterminations de points de congélation des solutions correspondantes nous montrent que l'acide chlorhydrique et la potasse exercent une action, qui est presque double de celle qui correspond à leur poids moléculaire; ils sont donc décomposés complètement en leurs ions. L'acide acétique et l'ammoniaque abaissent le point de congélation proportionnellement à leur poids moléculaire, à peu près comme les matières indifférentes; ils ne contiennent donc que très peu d'ions libres. L'acide phosphorique se trouve entre les deux, mais se rapproche plutôt de l'acide acétique que de l'acide chlorhydrique; il est donc décomposé partiellement en ions et non complètement.

Par conséquent, on ne pourra pas écrire la loi de Kohlrausch sous la forme :

$$\mu = u + v,$$

μ représentant la conductibilité moléculaire, u et v les vitesses de transport; il faudra écrire :

$$\mu = x(u + v),$$

x représentant la fraction d'électrolyte, qui a été décomposée en ions. Ce n'est que dans le cas d'une dilution infinie que la décomposition sera complète, et la conductibilité correspondante μ_∞ devient

$$\mu_\infty = u + v,$$

car :

$$x = 1.$$

La loi de Kohlrausch n'est donc parfaitement exacte que dans le cas de dilutions infinies.

Mais on a déjà fait remarquer que les sels, en particulier les monovalents, sont tout à fait décomposés à certains états de dilution que l'on peut atteindre pratiquement (1 000 litres environ); en étendant encore la dissolution on ne change plus rien à leur état. On constate la même chose pour les acides forts et les bases fortes. On peut donc déterminer pour eux les valeurs de μ_∞ avec une approximation suffisante. Les sels formés d'acides faibles et de bases énergiques, ainsi que ceux formés d'acides forts et de bases faibles se comportent comme les sels constitués d'éléments énergiques; en étudiant ces sels, on pourra donc déterminer aussi les vitesses de transport des ions des

acides et bases faibles, de sorte que cette propriété pourra être mesurée pour tous les ions.

Si donc nous connaissons les valeurs u et v pour chaque ion, d'après les équations :

$$\begin{aligned} \mu &= x(u + v) \\ \mu_{\infty} &= u + v \end{aligned}$$

nous pourrons facilement déterminer la fraction de l'électrolyte décomposée en ions, c'est-à-dire *le degré de la dissociation électrolytique*; en divisant membre à membre, on aura :

$$x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

Le degré de dissociation d'un électrolyte dissous pour une dilution quelconque est égal au rapport de la conductibilité moléculaire pour cette dilution et de la conductibilité moléculaire pour une dilution infinie.

Le degré de dissociation ainsi obtenu coïncide parfaitement avec celui que l'on déduit de l'abaissement du point de congélation.

Mais la détermination à l'aide de la conductibilité électrique peut être effectuée avec beaucoup plus d'exactitude, de telle sorte que le théorème énoncé donne le moyen le plus important pour la détermination du nombre x . Ce nombre est d'une très grande importance, comme on le verra à la fin de cet ouvrage. C'est une mesure pour la propriété de la substance considérée de pouvoir produire des réactions chimiques, c'est-à-dire *une mesure de son affinité chimique*.

Pour terminer, j'indiquerai quelques relations empiriques entre les vitesses de transport des différents ions.

Parmi les métaux monovalents, ce sont le potassium, le cæsium et le rubidium qui se transportent le plus vite et tous les trois à peu près de la même façon. Le sodium se transporte beaucoup plus lentement, et le lithium encore plus. L'ammonium a la même vitesse que le potassium, ainsi que le thallium; le sodium se rapproche de l'argent.

Parmi les métaux alcalino-terreux bivalents, le calcium, le strontium et le baryum marchent à peu près ensemble; le magnésium va plus lentement. A ce dernier se joignent le zinc, le cuivre et les autres métaux de la série magnésienne.

On ne connaît rien sur la vitesse de transport des métaux trivalents et polyvalents. Parmi les radicaux acides monovalents, le chlore, le

brome et l'iode sont les plus rapides; ils possèdent tous trois à peu près la même vitesse. Le radical de l'acide perchlorique, ClO_4 , se transporte encore un peu plus vite; les radicaux des acides chlorique, bromique, iodique, présentent des vitesses décroissantes. Le radical de l'acide nitrique se comporte comme le chlore. Le fluor marche beaucoup plus lentement, ce qui paraît être une propriété générale des membres des familles naturelles des éléments qui possèdent un poids atomique peu élevé.

Les radicaux des acides organiques composés se transportent d'autant plus lentement qu'ils contiennent plus d'atomes. Pour les radicaux composés plus simples, la nature des éléments exerce une grande influence. Mais, dès que le nombre des atomes du radical atteint douze et au dessus, cette influence disparaît presque complètement. La vitesse de transport ne dépend presque plus que du nombre des atomes et diminue d'autant plus par l'entrée d'un atome qu'il en existe plus dans le radical.

On n'a pas pu reconnaître une influence de la constitution, car des ions isomères, comme, par exemple, ceux de l'acide butyrique et de l'acide isobutyrique, se déplacent avec la même vitesse.

On n'a pas étudié beaucoup les radicaux acides bi et polyvalents. Les acides sélénique et sulfurique, ainsi que les acides phosphorique et arsénique, se transportent également vite. Les radicaux des acides thioniques paraissent avoir une vitesse d'autant plus grande qu'ils contiennent plus de soufre; mais jusqu'à présent on ne connaît rien de précis à ce sujet.

L'influence de la température, enfin, n'est pas très différente. Elle est à peu près de $\frac{1}{50}$ de la valeur par degré de température; elle est d'autant plus grande que la vitesse de transport est plus petite, et inversement.

CHAPITRE V

ÉNERGIE ÉLECTRIQUE ET CHIMIQUE

Dans l'examen de la loi de Faraday, on a déjà fait remarquer que les masses électriques mises en mouvement dans les piles galvaniques sont toujours égales, lorsque des masses équivalentes des substances qui réagissent dans l'élément ont été transformées chimiquement.

Mais les masses d'énergie, qui sont mises en liberté par ces réactions, et qui peuvent être mesurées par la production de chaleur correspondante, sont très différentes. Comme l'énergie électrique est donnée par le produit de la masse électrique par la tension, et que la première de ces quantités est la même dans les divers éléments pour des actions chimiquement équivalentes on en conclurait que la force électromotrice des différents éléments galvaniques devrait être proportionnelle à la chaleur développée par les réactions qui s'y produisent.

Nous avons vu qu'une réaction chimique portant sur un gramme équivalent met en mouvement 96 540 coulombs ; l'unité d'énergie électrique, volt \times coulomb, est égale à 0,241 calorie.

Si nous désignons par W la chaleur développée par la réaction chimique, on a, dans le cas où l'énergie chimique se transforme complètement en énergie électrique :

$$W = Eq,$$

q étant la masse électrique.

La quantité de chaleur est mesurée ici avec les mêmes unités que l'énergie électrique; l'unité ordinaire, la calorie, est, comme on l'a indiqué ci-dessus, $\frac{1}{0,241}$ fois plus grande.

La masse électrique est 96 540 coul.

Si c'est la chaleur mesurée en petites calories, on a :

$$\frac{C}{0,241} = E \cdot 96\ 540$$

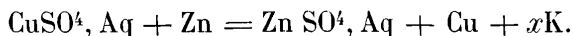
$$E = \frac{C}{23267}$$

Si l'on mesure les quantités de chaleur en unités cent fois plus grandes, on a :

$$E = \frac{K}{232,67} = 0,004298K.$$

Dans l'élément de Daniell, par exemple, la réaction chimique se compose du remplacement du cuivre dans le sulfate par du zinc.

Nous avons :



Si nous introduisons dans cette équation les chaleurs de formation indiquées aux tableaux des pages 268 et 269 avec le signe moins, on aura la chaleur de réaction :

$$- 1984 = - 2485 + xK$$

$$x = 501.$$

Celle-ci se rapporte à un gramme-atome, c'est-à-dire à deux équivalents; pour un équivalent la chaleur de réaction n'est que de 250,5K.

La force électromotrice correspondant à cette valeur est de :

$$250,5 \times 0,004298 = 1,074V, \text{ en volts.}$$

En réalité, la force électromotrice de l'élément de Daniell a été trouvée à peu près égale à cette valeur, et on en a déduit qu'en géné-

ral l'énergie chimique d'éléments galvaniques se transforme complètement en énergie électrique.

D'autres recherches nous ont appris que ce phénomène n'est pas général. On connaît des éléments, dont la force électromotrice est plus petite, et d'autres dont la force électromotrice est plus grande que celle qui correspond au calcul précédent, et on ne peut rien dire d'avance sur le rapport de ces deux valeurs.

Mais on peut trouver une relation entre ces deux grandeurs (l'énergie chimique, l'énergie électrique) et le changement de force électromotrice produit par la température ; à l'aide de cette relation, si on connaît deux de ces grandeurs, on peut trouver la troisième. Pour développer cette relation nous appliquerons le procédé à l'aide duquel nous avons obtenu la relation entre le changement de la tension de vapeur avec la température, et la chaleur latente de vaporisation.

Considérons un élément galvanique dont l'énergie chimique calculée pour un équivalent ou la chaleur de réaction soit W .

Soit E la force électromotrice, et désignons par q , pour abrégé, la masse électrique de 96540 coul. correspondant à un équivalent.

Supposons que l'élément galvanique ait la force électromotrice E à la température T , et représentons-le par le point 1 dans un système de coordonnées dont les abscisses sont des masses électriques, et les ordonnées des forces électromotrices (fig. 58). Nous élevons la température à $T + dT$; dT représente une très petite différence de température. La force électromotrice augmentera alors de dE .

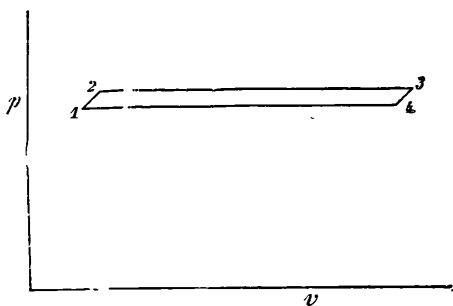


FIG. 58.

Nous laissons fonctionner l'élément jusqu'à ce que la masse électrique q ait été développée. L'état de l'élément sera alors représenté par le point 3. Ramenons la température à T , et nous arriverons au point 4; enfin renvoyons dans l'élément la masse électrique q en sens inverse. L'action chimique (si elle est du type de celle de la pile Daniell) est alors détruite, et l'élément revient de nouveau à l'état initial 1.

Le travail qui a été fourni dans ce cycle réversible est qdE ; il est numériquement égal à l'aire du quadrilatère 1 2 3 4.

La chaleur fournie et absorbée dans ce cycle est égale à $Eq - W$.

L'action électrique seule correspond à l'énergie E_q . Mais l'action électrique est reliée à l'action chimique, qui fournit l'énergie W , (chaleur de réaction); il ne reste donc plus qu'à introduire la différence $E_q - W$ ¹.

Nous appliquerons de nouveau la relation entre la chaleur transformée en travail et la température; nous avons :

$$\frac{dT}{T} = \frac{q dE}{E_q - W}$$

ou:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E_q - W}{qT}.$$

La différence $E_q - W$ représente, comme on l'a déjà dit, la quantité de chaleur, qu'il faut fournir à l'élément, pour qu'il conserve la même température pendant la durée du travail, ou la différence entre l'énergie électrique et l'énergie chimique. Si cette différence est nulle, comme dans l'élément de Daniell, le second membre de l'équation sera nul aussi; comme dT ne peut pas croître indéfiniment, il faut que dE soit nul.

Un tel élément, dans lequel toute l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, ne change pas de force électromotrice par suite des variations de température.

Si $E_q - W$ est positif, c'est-à-dire si l'énergie électrique est supérieure à l'énergie chimique, l'élément se refroidira en fonctionnant, à moins qu'on ne lui fournisse de la chaleur; alors dE sera positif; la force électromotrice augmente quand la température s'élève.

Si, inversement, $E_q - W$ est négatif, c'est-à-dire si l'énergie chimique est supérieure à l'énergie électrique, l'élément s'échauffe pendant le travail; alors dE sera négatif et la force électromotrice diminue par l'élévation de température.

Toutes ces conclusions ont été justifiées par de récentes expériences, en particulier celles de H. Jahn (1888). L'équation elle-même a été formulée par W. Gibbs et H. von Helmholtz.

Les circonstances d'après lesquelles E_q est égal, inférieur ou supérieur à W n'ont pas encore été complètement déterminées.

¹ W doit être mesuré en calories électriques, dont chacune est égale à 0,241 cal.

L'action électrique et chimique dans un élément galvanique du type Daniell est au moins double : formation de sulfate de zinc et décomposition de sulfate de cuivre. Par suite le travail électrique désigné ci-dessus par E_q se compose de deux parties, une force électromotrice se produisant en chaque point où il y a une action chimique. Mais jusqu'à présent on ne connaît que peu de choses sur ces forces électromotrices et les énergies chimiques correspondantes, et on commence seulement à concevoir une théorie de la pile galvanique, qui tiendrait compte d'une façon suffisante de ces différentes valeurs.

LIVRE X

DYNAMIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE I

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Quand, en 1777, Wenzel s'imposa la tâche d'étudier les causes des phénomènes chimiques ou des lois de l'affinité chimique, il eut tout d'abord à chercher une méthode de mesure. Par analogie avec la méthode adoptée pour mesurer les causes des phénomènes mécaniques ou des mouvements, il se détermina à mesurer les forces chimiques par les vitesses avec lesquelles elles effectuent des réactions analogues.

Le concept de la « vitesse chimique » est déterminé par le rapport de la quantité de substance transformée dans une réaction au temps nécessaire à cette transformation. Par exemple, lorsqu'on dit que la fermentation du sucre est plus rapide à haute température qu'à basse température, cela signifie que, toutes choses égales d'ailleurs, une plus grande quantité de sucre sera transformée dans le même temps en alcool et acide carbonique à une certaine température qu'à une autre moins élevée. La similitude entre la vitesse chimique et la vitesse mécanique est assez superficielle, et nous devons avoir bien soin de ne pas la regarder comme plus profonde.

La quantité de substance décomposée dans l'unité de temps, « la vitesse de la réaction chimique, » dépend de beaucoup de circonstances différentes.

Wenzel, qui essaya de mesurer l'affinité des acides pour les métaux, eut soin, dans ses expériences, de soumettre à l'action des acides des surfaces égales des différents métaux, car il admettait que la quantité de métal dissous dans un temps donné était proportionnelle à la surface d'attaque. Il vit aussi clairement que l'action des acides dilués varie avec leur concentration, l'action étant, en fait, proportionnelle à la concentration ; « car si un liquide acide dissout un drachme de cuivre ou de zinc en une heure, un liquide de force moitié moindre produira le même effet en deux heures, pourvu que les surfaces et les températures soient les mêmes dans les deux cas. »

Le principe ainsi énoncé par Wenzel, que l'action est proportionnelle à la masse active, est, en réalité, le principe fondamental de la dynamique chimique. Berthollet l'établit plus tard, indépendamment de Wenzel, mais ce n'est que tout récemment qu'on l'a appliqué à la mesure des « forces chimiques », comme le voulait le premier inventeur.

En premier lieu, il est clair que l'une des complications des expériences de Wenzel peut être évitée en laissant de côté les substances solides. On peut effectuer des réactions chimiques dans des systèmes homogènes, liquides ou gazeux, dans lesquels il n'existera pas de surfaces. Il est vrai que dans ces conditions les réactions chimiques ne seront pas toujours faciles à suivre et à mesurer ; cependant cela sera possible dans un certain nombre de cas.

La première mesure de ce genre fut effectuée en 1850, par Wilhelmy, qui établit correctement la loi de progression d'une certaine classe de réactions chimiques. Si une seule substance est modifiée dans une réaction produite au sein d'un fluide homogène, il est manifeste que la vitesse ne peut rester constante, mais doit décroître continuellement ; si l'on suppose qu'un dixième de la substance présente est modifié dans l'unité de temps, nous aurons, pour représenter la marche de la réaction, une table telle que la suivante :

Temps	Substance présente	Substance transformée
0 — 1	1,000	0,100
1 — 2	0,900	0,090
2 — 3	0,810	0,081
3 — 4	0,729	0,073
4 — 5	0,656	0,066

Au commencement on a une quantité 1,000 de substance ; après une unité de temps la quantité transformée, d'après notre hypothèse, est de 0,100 ; il reste maintenant 0,900 de substance, dont un dixième,

c'est-à-dire 0,90, subit la transformation dans l'unité de temps suivante. Il reste alors 0,900 — 0,090, c'est-à-dire 0,810, dont un dixième se transforme, soit 0,081, et ainsi de suite.

La loi de cette transformation est facile à établir. Quand le temps augmente en progression arithmétique, la substance présente décroît en progression géométrique.

Donnons à la table précédente une forme plus générale en supposant que la quantité de substance transformée dans l'unité de temps est égale non pas à 0,1, mais à a . Nous aurons :

Temps.	Substance présente.	Substance transformée dans l'unité de temps.
1 — 0	1	a
1 — 2	1 — a	$(1 - a) a$
2 — 3	$(1 - a) - (1 - a) a = (1 - a)^2$	$(1 - a)^2 a$
3 — 4	$(1 - a)^2 - (1 - a)^2 a = (1 - a)^3$	$(1 - a)^3 a$
4 — 5	$(1 - a)^3 - (1 - a)^3 a = (1 - a)^4$	$(1 - a)^4 a$

Si nous désignons par θ l'intervalle écoulé depuis le commencement de la réaction, la quantité de substance présente au temps θ est égale à $(1 - a)^\theta$, et la quantité transformée dans l'unité de temps suivante est $(1 - a)^\theta a$; si d'une manière générale on désigne par x la quantité de substance transformée, l'expression précédente se traduit par la formule algébrique suivante :

$$1 - x = (1 - a)^\theta.$$

Mais cette équation a été déduite d'une hypothèse inexacte. Nous avons considéré la réaction comme se produisant avec une vitesse uniforme pendant les unités de temps successives, et changeant brusquement au commencement de chaque unité; or il est évident que le changement se produit d'une façon continue; mais on peut se rapprocher de la réalité en choisissant l'unité de temps et la fraction a aussi petites que possible, c'est-à-dire en les faisant tendre vers zéro. Il est vrai alors que l'expression $(1 - a)^\theta$ ne peut être évaluée par les mathématiques élémentaires, car elle prend la forme $(1 - 0)^\infty$, a tendant vers zéro et θ vers ∞ . On voit en algèbre que dans ce cas l'expression $(1 - a)^\theta$ devient égale à $e^{-a\theta}$, e étant le nombre 2,71828. Nous avons donc :

$$1 - x = e^{-a\theta},$$

ou, si nous prenons les logarithmes népériens

$$\begin{aligned} \log(1 - x) &= -a\theta \\ -\log(1 - x) &= a\theta \end{aligned}$$

et enfin

$$\log \frac{1}{1 - x} = a\theta.$$

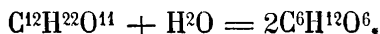
Ici, le signe \log . désigne des logarithmes népériens, θ représente le temps écoulé depuis le début de la réaction, et a la portion de substance transformée dans l'unité de temps. Dans la dynamique chimique, on a l'habitude de prendre la minute comme unité de temps. Si donc nous exprimons θ en minutes, a est le *coefficient de vitesse* de la réaction.

Pour contrôler l'exactitude de la formule :

$$\log \frac{1}{1-x} = a\theta$$

nous n'avons pas besoin de chercher le logarithme népérien de $\frac{1}{1-x}$; les logarithmes décimaux sont, en effet, proportionnels aux logarithmes népériens, dans le rapport de 1 à 2,3026.

Wilhelmy montra le premier l'exactitude de cette formule dans le cas de l'inversion du sucre de canne, qui se décompose, sous l'influence des acides libres, en dextrose et lévulose, en fixant les éléments de l'eau, d'après la formule :



Dans cette réaction, l'acide ne subit pas de transformation, et l'eau est toujours en si grand excès que l'on peut considérer sa quantité comme constante. Les conditions nécessaires pour l'emploi de l'équation précédente sont donc remplies.

Pour déterminer la quantité de sucre de canne non décomposée à chaque instant, Wilhelmy utilisa la rotation du plan de polarisation produite par le sucre, ce qui lui permit d'effectuer l'analyse sans introduire de modification chimique dans l'état du système. Il obtint, par exemple, la série de nombres suivants :

θ (minutes)	angle	$\log \frac{1}{1-x}$	$\frac{1}{\theta} \log \frac{1}{1-x}$
0			
15	46,75°	0,0204	0,00136
30	43,75°	0,0399	0,00133
45	41,00°	0,0603	0,00134
60	38,25°	0,0799	0,00133
75	35,75°	0,1003	0,00134
90	33,25°	0,1217	0,00135
105	28,25°	0,1441	0,00137
120	26,00°	0,1655	0,00137
∞	— 18,70°		

Les observations sont calculées comme il suit : la solution primitive

du sucre de canne avait une rotation de $46^{\circ},75$; après transformation complète en dextrose et lévulose, la rotation était de $-18^{\circ},70$.

Comme la rotation est proportionnelle à la quantité de sucre, l'angle total, c'est-à-dire $46^{\circ},75 + 18^{\circ},70$, soit $65^{\circ},45$, mesure la quantité totale de sucre. Au bout d'un quart d'heure, l'angle est de $43^{\circ},75$; il a donc diminué de 3 degrés. La portion x qui a été transformée est donc de $\frac{3}{65,45}$, et $1 - x$ est égale à $\frac{62,45}{65,45}$. Si nous calculons mainte-

nant le logarithme ¹ de $\frac{1}{1-x}$, nous trouvons 0,0204 et ce nombre divisé par $\theta = 15$, nombre de minutes écoulées depuis le commencement de la réaction, donne 0,00136.

$\frac{1}{6} \log \frac{1}{1-x}$, dont les valeurs sont données dans la dernière colonne, doit être constant. C'est ce que l'on peut vérifier dans la table, les légers écarts existants provenant des erreurs d'expérience.

Des résultats analogues à ceux de Wilhelmy pour l'inversion du sucre de canne ont été obtenus récemment pour un grand nombre d'autres réactions chimiques. Par exemple, la réduction de l'acide permanganique par un grand excès d'acide oxalique ; la transformation de l'acétate de méthyle en solution diluée en alcool méthylique et acide acétique, en présence des acides ; la transformation de l'acide dibromosuccinique en acide bromhydrique et acide bromomalçique, de l'acide monochloracétique en acide glycolique ; la transformation de l'atropine en hyosyamine sous l'influence des alcalis ; toutes ces réactions s'effectuent suivant la même loi qui ne dépend aucunement des substances en jeu ; ainsi, lorsqu'une réaction chimique est telle que la quantité d'une seule substance varie, elle progresse conformément à la formule :

$$\log \frac{1}{1-x} = a\theta.$$

Ceci est une déduction purement mathématique du principe que l'action chimique est proportionnelle à la masse active. Par suite, par masse active ou concentration, nous ne devons pas entendre la quantité totale de substance, mais la quantité qui est contenue dans l'unité de volume ; il faut se rappeler en outre que, en dynamique chimique, les quantités sont exprimées en fonction des poids moléculaires. La quantité 1 représente donc 34 gr. 46 d'acide chlorhydrique, 40 grammes

¹ Les calculs sont faits au moyen des logarithmes décimaux.

d'hydrate de sodium, etc... La *concentration* ou *masse active* 1 serait celle d'une solution contenant une gramme-molécule dans l'unité de volume (centimètre cube). Comme on ne peut, en général, préparer de telles solutions, on emploie une unité de masse active mille fois plus petite, une gramme-molécule étant contenue dans un litre de solution.

Toute réaction chimique, telle que les précédentes, est déterminée, ainsi que nous l'avons vu, par une seule constante a , qui est la mesure de sa vitesse ; quand cette constante est connue, on connaît toute la marche de la réaction. Théoriquement, la réaction ne se termine jamais ; expérimentalement, la fin est facile à observer. Un calcul très simple montre qu'après une période dix fois aussi longue que celle qui est nécessaire pour transformer la moitié de la substance, il ne reste que 0,001 de la quantité primitive : cette fraction n'est pas, en général, mesurable par les procédés de l'analyse, et peut donc être considérée comme nulle.

Nous arrivons maintenant à une seconde espèce de réactions chimiques, soumise à une autre loi ; ce sont les réactions dans lesquelles les quantités de deux substances changent simultanément. Nous sommes conduits à supposer que l'action est proportionnelle à la quantité de chacune des substances. Il suit de là que l'action est proportionnelle au produit des deux quantités, le produit étant la seule fonction qui satisfasse à ces conditions.

Considérons d'abord le cas le plus simple, dans lequel les substances réagissantes sont présentes en quantités équivalentes, par suite numériquement égales, chacune d'elles étant égale à A par exemple. Le calcul élémentaire de la relation entre le temps et la quantité de substance décomposée est si pénible et si peu convaincant que nous le laisserons de côté. Au moyen des mathématiques supérieures, on arrive facilement à obtenir cette relation, qui est la suivante :

$$\frac{1}{A - x} - \frac{1}{A} = a\theta.$$

Dans cette formule, A représente la quantité active de chacune des deux substances, x la quantité transformée dans le temps θ , a une constante qui est la mesure de la vitesse. Une transformation facile conduit à la forme suivante :

$$\frac{x}{A - x} = Aa\theta,$$

qui est plus brève, mais moins commode, que la première pour les calculs numériques.

Comme exemple de telles réactions, nous citerons la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude caustique, étudiée par Warder en 1881.

n	A - x	$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A}$	Aa
0	16,00	—	—
5	10,24	0,563	0,113
15	6,13	1,601	0,107
25	4,32	2,705	0,108
35	3,41	3,69	0,106
55	2,31	6,94	0,108
120	1,10	13,55	0,113

Dans la dernière colonne, nous avons les valeurs de $\frac{1}{\theta} \left(\frac{x}{A-x} \right) = Aa$ qui, d'après notre théorie, doit être constant. Dans ce cas encore, les légers écarts observés peuvent être attribués à l'expérience. Ce qui a été dit pour les réactions de la première espèce s'applique aussi à celles de la seconde. La constante a est déterminée seulement par la nature des substances en présence, la température, la concentration ; si nous connaissons sa valeur, la marche complète de la réaction est déterminée.

Quand les deux substances réagissantes ne possèdent pas la même concentration ou quantité active, la relation est plus compliquée et encore plus difficile à obtenir d'une façon élémentaire. Si l'on désigne les concentrations par A et B, cette relation est :

$$\log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = (A-B) a\theta.$$

Cette équation a également été vérifiée et s'est trouvée en accord avec les expériences.

On peut concevoir des réactions dans lesquelles il entre plus de deux substances réagissantes. Les formules relatives à ces réactions peuvent être obtenues mathématiquement, mais elles n'ont pas subi de vérification expérimentale jusqu'à présent.

Les types de réactions chimiques décrits dans les pages précédentes ne représentent aucunement tous ceux qui peuvent se présenter. Ce sont plutôt des cas limites, dont les phénomènes s'approchent plus ou moins, mais sans jamais coïncider avec eux d'une manière stricte.

En premier lieu, la simplicité et l'uniformité de la réaction que l'on admet dans le calcul sont difficiles à rencontrer. Presque toujours, plusieurs réactions se produisent simultanément, et l'on n'observe une marche simple que lorsque l'une d'entre elles prend une grande prépondérance. C'est ce qui se produit constamment dans la nature, plusieurs actions se superposant dans tout phénomène observé, et nous n'arrivons à fixer les lois des actions simples qu'en éliminant les autres aussi complètement que possible par la disposition de nos expériences et de nos calculs.

En chimie, comme dans toute science exacte, nous surmontons cette difficulté en admettant le *principe de l'indépendance mutuelle des différentes réactions*. Nous savons que, si plusieurs forces agissent sur un point matériel, chaque force produit un mouvement relatif indépendant de toutes les autres forces. De même, pour les réactions chimiques, lorsque plusieurs réactions mettent en jeu les mêmes substances, nous pouvons appliquer les lois obtenues dans les cas simples; la seule différence est que les équations qui représentent l'ensemble des réactions prennent une forme plus compliquée; elles peuvent toutes, néanmoins, se déduire de la loi d'action des masses.

Une seconde circonstance qui détermine souvent des divergences avec les formules simples provient des variations de la constante a . Tant que les conditions restent les mêmes, a garde une valeur déterminée; mais de nouvelles substances sont souvent formées dans le cours de la réaction, et elles peuvent agir sur les substances primitives entre lesquelles se produisent les réactions, de telle sorte que la vitesse de réaction soit modifiée. Si tel est le cas, nous pourrions quelquefois exprimer ces actions perturbatrices en fonction des quantités des substances nouvellement formées, et les introduire dans nos calculs conformément au principe de *coexistence*. Mais cela n'est pas toujours pratique, et il faut alors recourir à des artifices mathématiques qui donnent une solution approchée du problème. Le même fait se présente en astronomie, par exemple.

L'indication du procédé à suivre dans les différents cas nous entraînerait hors des limites de cet ouvrage; aussi nous contenterons-nous de signaler ce fait.

CHAPITRE II

ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Beaucoup de réactions chimiques sont réversibles, c'est-à-dire que les substances primitives peuvent être reconstituées au moyen des produits de la réaction. Le résultat produit par deux réactions inverses est un état d'*équilibre chimique*, état dans lequel subsistent à la fois les substances primitives et les substances nouvellement formées, en quantités définies, qui restent constantes tant que les conditions restent les mêmes.

La condition d'équilibre chimique peut être définie en disant que la proportion de chaque substance qui se forme dans un temps donné est égale à la proportion de cette substance qui est décomposée dans le même temps; la quantité reste donc invariable.

Le cas le plus simple est celui dans lequel une seule substance subit un changement. Soit p la quantité primitive de la première substance, p' la quantité de la seconde. D'après le principe fondamental de l'action de masse, la vitesse avec laquelle la première substance se transforme dans la seconde est à chaque instant proportionnelle à sa quantité. Si on désigne par x la quantité déjà transformée, $p - x$ sera la quantité de matière présente, et l'on a $u = c(p - x)$, c étant le coefficient de vitesse de la réaction. La quantité de la deuxième substance au même moment est $p' + x$, car elle augmente de la quantité dont a diminué la première; la vitesse avec laquelle elle se transforme est donc $u' = c'(p' + x)$, et l'équilibre est établi quand les deux vitesses sont égales. On obtient ainsi :

$$c(p - \xi) = c'(p' + \xi)$$
$$\frac{c}{c'} = \frac{p' + \xi}{p - \xi}$$

Ici, comme dans ce qui suivra, nous désignons par ξ la valeur de x qui correspond à l'équilibre.

Nous pouvons exprimer le résultat de la façon suivante : Quand une substance se transforme en une autre, la réaction étant réversible, l'équilibre est établi lorsque les deux substances sont dans un rapport défini, égal à l'inverse du rapport des coefficients de vitesse des deux réactions. Ce rapport est complètement indépendant des quantités primitives des deux substances, p et p' .

Si nous connaissons les coefficients de vitesse des deux réactions, nous pouvons calculer les proportions correspondant à l'équilibre. D'autre part, la mesure du rapport d'équilibre donne le rapport des vitesses, mais non leur valeur absolue.

Les exemples de ce cas sont rares ; aucun n'a donné lieu à des recherches précises.

Les conditions d'équilibre sont considérablement simplifiées quand les substances en équilibre forment un système hétérogène, composé de deux parties non miscibles. Guldberg et Waage (1867) ont posé, pour ce cas, le principe suivant: *La masse active d'un solide ne dépend pas de sa quantité.*

Ce principe empirique s'est trouvé d'accord avec les faits ; il nous fournit un procédé commode pour traiter les équations d'équilibre, car nous n'avons qu'à attribuer une valeur constante à la masse active des solides. L'équation :

$$\frac{c}{c'} = \frac{p' + \xi}{p - \xi}$$

devient alors :

$$\frac{c}{c'} = \frac{\pi'}{p - \xi}$$

si nous admettons que la seconde substance est solide, et si nous désignons sa masse active constante par π' . Cette équation nous conduit à conclure que l'équilibre ne peut exister que lorsque le liquide (ou le gaz) en contact avec le solide possède une masse active ou concentration parfaitement déterminée.

Si l'on compare cette déduction à l'expérience, on trouve qu'elle est confirmée. Quand un sel se dissout dans l'eau, l'état d'équilibre est atteint lorsque, à une température donnée, la solution a une concentration déterminée, qui ne dépend en aucune façon de la quantité de sel en excès. Un autre cas bien connu est celui de la vaporisation ; la vapeur et le liquide sont en équilibre seulement lorsque la première

a une pression ou une concentration déterminée. Nous considérons habituellement que c'est la pression qui est déterminée par la nature et la température du liquide ; mais, comme la pression et le poids spécifique sont proportionnels, les expressions données plus haut sont tout aussi exactes.

Un autre cas d'équilibre hétérogène se présente lorsqu'un gaz est dissous dans un liquide, sous une pression déterminée. Le gaz joue ici le rôle de la substance solide dont la masse active est constante, et l'équilibre est atteint lorsque la concentration de la solution a une valeur déterminée.

Les transformations allotropiques et les modifications polymériques possèdent un caractère plus chimique. Ainsi, le paracyanogène $(CAz)^n$ (poudre brune obtenue dans la préparation du cyanogène) se transforme, lorsqu'on le chauffe, en cyanogène, jusqu'à ce que, à une température déterminée, ce gaz ait atteint une pression déterminée. On retrouve ici exactement la même loi que pour la vaporisation simple d'une substance solide ou liquide. Si l'on amène la pression à être supérieure à la pression d'équilibre, le cyanogène se transforme en paracyanogène jusqu'à ce que la pression primitive soit rétablie.

Des lois identiques régissent les transformations plus compliquées de l'acide cyanique $(CAzOH)$, de l'acide cyanurique $(CAzOH)^3$ et de la cyamélide $(CAzOH)^n$. Si l'on chauffe rapidement de l'acide cyanurique au-dessus de 130 degrés, il se produit de la vapeur d'acide cyanique à une tension déterminée, qui est en équilibre avec l'acide cyanurique solide, exactement comme si le phénomène consistait en une simple vaporisation et non en une décomposition chimique. Au-dessous de 150 degrés, la vapeur d'acide cyanique ne se transforme plus en acide cyanurique, mais en cyamélide et se comporte suivant la même loi vis-à-vis de ce dernier corps. A 150 degrés, l'acide cyanurique et la cyamélide peuvent coexister, et la tension de vapeur de l'acide cyanique dégagé par les deux corps est la même.

La vaporisation du phosphore rouge ou jaune montre des relations semblables. Le phosphore rouge a une tension de vapeur plus faible que le phosphore jaune, mais le phénomène est compliqué par ce fait que le phosphore jaune, aux environs de son point d'ébullition, est une forme instable. Quand il est chauffé, il tend à passer à la modification rouge, de sorte qu'il est difficile de suivre le phénomène relatif aux substances non mélangées.

Un troisième cas d'équilibre de premier ordre se présente lorsque deux substances ont une masse active constante, c'est-à-dire ne sont ni à l'état gazeux ni à l'état dissous. En général, il n'y aura pas équilibre, car le rapport des masses actives ne sera pas égal au rapport des vitesses de transformation, de sorte que, pour avoir un état d'équi-

libre, il faut des conditions parfaitement définies. Tel est le cas de l'eau et de la glace, par exemple; la coexistence n'est pas possible, en général, sauf à la température de 0 degré¹.

De même pour la transformation du soufre rhombique en soufre monosymétrique; de l'iodure de mercure jaune en iodure rouge; de toutes les substances enfin qui peuvent exister sous deux formes, et passer de l'une à l'autre sous l'influence de la température.

L'équation prend dans ce cas la forme :

$$\frac{c}{c'} = \frac{\pi'}{\pi}$$

et ne peut être satisfaite que pour des valeurs déterminées, comme on l'a déjà fait remarquer.

Les relations d'équilibre que comportent les transformations de seconde espèce ne sont pas si simples. Si l'on désigne par u la vitesse d'une réaction entre deux substances, p et q , on aura :

$$u = c(p - x)(q - x),$$

x représentant la quantité transformée dans un temps donné. Supposons que p et q , par leur réaction, produisent deux nouvelles substances, existant primitivement en quantités p' et q' ; au même moment que tout à l'heure, nous avons :

$$u' = c'(p' + x)(q' + x)$$

et l'équilibre est atteint lorsque $u = u'$, ou :

$$c(p - \xi)(q - \xi) = c'(p' + \xi)(q' + \xi).$$

Cette équation fut obtenue par Guldberg et Waage en 1867, pour exprimer l'action mutuelle de deux couples de substances. Pour la mettre sous une forme plus commode, supposons que les quantités primitives des deux substances soient égales à 1, et que les produits de la réaction n'existent pas au début. Nous devons donc faire $p = q = 1$,

¹ Cette température peut être modifiée par la pression, mais les variations sont si faibles que nous pouvons presque les négliger. Dans certains cas, cette dernière sorte d'équilibre peut être considérée comme le cas limite de l'espèce précédente et non comme quelque chose de différent.

et $p' = q' = 0$. Nous avons alors :

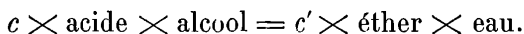
$$c(1 - \xi)^2 = c'\xi^2$$

$$\frac{c}{c'} = \left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)^2.$$

Ici, ξ et $1 - \xi$ représentent les quantités de deux couples de substances entre lesquels s'établit l'équilibre. Les vitesses de réaction sont donc en raison inverse des carrés q des quantités pour lesquelles l'équilibre est établi, si les substances primitives sont en proportions équivalentes.

L'exactitude de la formule générale fut vérifiée pour la première fois par Julius Thomsen (1869) ; Thomsen modifia de plusieurs façons différentes p , q , p' , q' , détermina ξ expérimentalement, et chercha à représenter les résultats au moyen du même rapport c' ; le résultat fut satisfaisant. On donnera plus loin la description de la méthode thermochimique employée. Les substances étaient, d'une part, l'acide chlorhydrique et le sulfate de sodium, d'autre part l'acide sulfurique et le chlorure de sodium, en solutions diluées. Thomsen effectua aussi une série d'expériences en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide nitrique.

La formule fut confirmée ensuite, au moyen d'une publication faite antérieurement, mais non dans ce but, par Berthelot et Péan de Saint-Gilles (1862). Ce travail était relatif à la formation des éthers (éthers composés), au moyen des alcools et des acides ; l'équilibre suivant s'établit :



Ostwald (1876) effectua aussi une série d'expériences, avec les mêmes substances que Thomsen, mais suivant une autre méthode, basée sur les variations de volume, et obtint des résultats en accord avec la formule.

L'équation générale :

$$c(p - \xi)(q - \xi) = c'(p' + \xi)(q' + \xi)$$

peut être simplifiée graduellement quand plusieurs des substances en présence sont dans un état tel que leur masse active soit constante : une, deux, trois ou quatre substances peuvent satisfaire à cette condition, de sorte que nous avons quatre cas d'équilibre de seconde espèce ; nous allons maintenant les considérer en détail.

Si, par exemple, la dernière substance possède cet état, nous avons $q' + \xi = \rho'$, ρ' étant une constante; faisons en même temps $p = q = 1$ et $p' = 0$; il vient :

$$c(1 - \xi)^2 = c'\xi\rho'$$

ou :

$$\frac{c}{c'\rho'} = \frac{\xi}{(1 - \xi)^2}.$$

Le rapport de la quantité de la substance nouvellement formée qui n'a pas une masse active constante au carré de la quantité des substances primitives est donc constant.

On ne connaît pas d'exemple net de ce cas. Il est approximativement réalisé dans la réaction de l'acide oxalique et du chlorure de calcium en solution; il se forme aussi de l'acide chlorhydrique et de l'oxalate de calcium. L'oxalate se sépare à l'état solide et possède ainsi une masse active constante.

Des expériences soignées ont montré cependant qu'avec des quantités variées des composants la formule n'est pas toujours satisfaite. La raison de ce fait est probablement que les coefficients de vitesse c et c' ne sont pas indépendants des quantités relatives des substances en présence.

Si deux substances sont à l'état de concentration constante, la formule peut recevoir deux formes. D'abord $q - x$ et $q' + x$ peuvent devenir constants et égaux à ρ et ρ' ; on a alors :

$$c(1 - \xi)\rho = c'\xi\rho'$$

ou :

$$\frac{c\rho}{c'\rho'} = \frac{\xi}{1 - \xi}.$$

Cette formule rappelle l'une de celles obtenues pour l'équilibre de première espèce. Elle montre que les deux substances dont la concentration est variable, substances à l'état gazeux ou dissous, sont dans un rapport constant lorsque l'équilibre est atteint. Les quantités de substances dont la masse active est constante sont sans effet.

Les nombreuses recherches appliquées à cette formule ont toutes montré son exactitude. Ainsi les expériences de Deville (1871) sur la réaction entre la vapeur d'eau et le fer, l'hydrogène et l'oxyde ferroso-ferrique la vérifient. La vapeur d'eau est partiellement réduite par le fer, et à la même température l'hydrogène est oxydé par l'acide ferroso-ferrique ainsi formé. Les deux réactions se limitent mutuellement, de façon qu'à *chaque température il existe un rapport déterminé entre la vapeur d'eau et l'hydrogène*, rapport qui n'est nullement modifié

par le fer ou l'oxyde ferroso-ferrique. Le rapport change avec la température, la proportion d'hydrogène devenant plus faible à mesure que la température s'élève.

Un second exemple fut examiné par Guldberg et Waage (1867) ; c'est la réaction entre le sulfate de baryum et le carbonate de potassium, d'une part, le carbonate de baryum et le sulfate de potassium, d'autre part. Comme l'indique la théorie, l'équilibre est établi lorsque les deux substances variables (carbonate de potassium et sulfate de potassium) sont dans un rapport constant (4 à 1).

Il y a une seconde manière d'avoir deux substances de concentration constante : c'est quand les masses actives de p' et q' deviennent constantes. L'équation prend alors la forme :

$$c(p - \xi)(q - \xi) = c'\pi'\rho'$$

ou :

$$(p - \xi)(q - \xi) = \frac{c'\pi'\rho'}{c}.$$

Dans ce cas, il y a équilibre lorsque le produit des quantités des deux substances dont la concentration est variable a une valeur constante. Nous donnerons des exemples dans le chapitre suivant (sur la dissociation). Si trois des substances ont une concentration constante, l'équation devient :

$$c(p - \xi)\rho = c'\pi'\rho'$$

$$\frac{c\rho}{c'\pi'\rho'} = p - \xi.$$

Le premier membre ne contient que des quantités constantes ; par suite l'équilibre sera obtenu pour une concentration déterminée de la quatrième substance. Ce cas est tout à fait semblable à celui de la page 113 ; seulement, ici, le nombre des solides s'élève à trois.

Isambert (1846) a étudié une réaction de ce genre. Quand on mélange du chlorure d'ammonium à l'état solide avec du protoxyde de plomb, il se forme du chlorure de plomb (peut-être de l'oxychlorure) et de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'on ait une pression déterminée. Si l'on augmente la pression, il se reforme du chlorure d'ammonium jusqu'à ce que la pression reprenne sa valeur primitive.

Le dernier cas, dans lequel quatre substances de masses actives constantes réagissent l'une sur l'autre, ne conduit pas plus à un état

d'équilibre que lorsque deux de ces substances sont en présence, c'est-à-dire que l'un ou l'autre des systèmes existe exclusivement.

Ce n'est qu'à une température déterminée qu'il peut y avoir coexistence des deux systèmes, et alors cela est possible en proportion quelconque.

Des considérations de ce genre peuvent évidemment être beaucoup étendues, mais nous n'avons pas à nous en occuper, car l'étude expérimentale des cas plus compliqués fait complètement défaut. Nous ferons remarquer seulement, d'une manière générale, que l'état d'équilibre d'un système de substances susceptible de subir des transformations réversibles dépend du nombre des substances dont la concentration est variable, c'est-à-dire qui sont à l'état gazeux ou dissous. C'est ce qu'indique le tableau suivant :

Nombre des substances de concentration variable	Équations d'équilibre
0.	Pas d'équilibre en général.
1.	$p = C^{te}$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} p = C^{te} \\ q \\ p \cdot q = C^{te} \end{array} \right.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{pp'}{q} = C^{te} \\ pp'p'' = C^{te} \end{array} \right.$
4.	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{pp'}{qq'} = C^{te} \\ \frac{pp'p''}{q} = C^{te} \\ pp'p''p''' = C^{te}, \text{ etc..} \end{array} \right.$

L'équation générale d'équilibre a donc la forme

$$\frac{pp'p'' \dots}{qq'q'' \dots} = C^{te},$$

dans laquelle p, p', p'', \dots , sont les concentrations des substances du premier système ; q, q', q'', \dots , les concentrations des substances du second système, ou du second membre de l'équation chimique.

CHAPITRE III

DISSOCIATION

Le terme dissociation fut introduit par Deville pour désigner certains phénomènes dont on connaissait depuis longtemps des exemples, mais qui furent étudiés soigneusement par lui pour la première fois, en particulier la décomposition de certains corps par la chaleur avec formation de composés gazeux. Dans de telles réactions, les états d'équilibre sont soumis aux lois générales discutées dans le chapitre précédent. Elles peuvent, par suite, être considérées comme des cas particuliers de ce que nous avons déjà vu; mais, comme les phénomènes de dissociation présentent un certain nombre de particularités spéciales, il n'est pas inutile de les étudier d'une façon approfondie.

Le cas le plus simple est celui que présente un solide donnant par sa décomposition un seul gaz; c'est à propos de ce cas que la première loi a été découverte. Si, par exemple, nous chauffons du carbonate de calcium à 450 degrés, il se dégage de l'anhydride carbonique, et la substance se comporte comme un liquide qui se vaporise. Pour chaque température, il y a une pression déterminée de l'anhydride carbonique, pour laquelle le gaz est en équilibre à la fois avec le carbonate de calcium et avec l'oxyde de calcium.

Le même fait peut s'observer avec les sels qui contiennent de l'eau de cristallisation. Plusieurs expérimentateurs, il est vrai, ont contesté l'existence d'une pression déterminée à une température déterminée; mais les recherches les plus récentes et les plus précises montrent la parfaite exactitude de cette loi de la dissociation, et, en particulier, font voir que la pression est indépendante de la quantité des deux solides.

La théorie de l'équilibre chimique conduit au même résultat. Nous avons à considérer une réaction entre trois substances : une de concentration variable, et deux de concentration constante. L'équation d'équilibre, si l'on désigne par u (au lieu de $p - \xi$), la concentration variable, et par π et π' , les concentrations constantes, est la suivante :

$$c\pi = c_1 u \pi_1$$

$$u = \frac{c\pi}{c_1 \pi_1}$$

Le second membre est constant, il doit donc en être de même pour la concentration variable u , à une température déterminée.

Pour que l'équation soit exacte, cependant, il faut que les conditions pour lesquelles elle a été obtenue, soient satisfaites. Ainsi la nature des substances doit toujours rester la même, dans l'intervalle où l'on fait les mesures. Le phosphate de sodium Na^2HPO^4 , $12\text{H}^2\text{O}$, par exemple, possède, à une température déterminée, une tension de dissociation de la vapeur d'eau déterminée, tension qui reste constante, à une température donnée, quand on enlève graduellement de l'eau. Mais ceci n'est vrai que jusqu'à un certain point; quand on a enlevé une quantité d'eau telle qu'il n'en reste que sept molécules, la pression devient subitement plus petite et reste alors de nouveau constante, quand on continue à enlever de l'eau. Dans ces circonstances, un autre sel hydraté, Na^2HPO^4 , $7\text{H}^2\text{O}$, a été formé, et comme il possède une autre vitesse de décomposition plus petite que celle du premier, l'expression constante du second membre de l'expression prend elle-même une autre valeur.

De même, l'équation ne s'applique plus lorsque, durant la réaction, l'une des substances subit une modification telle que l'action inverse ne puisse plus se produire. Le carbonate de manganèse, par exemple, se décompose sous l'influence de la chaleur, comme le carbonate de calcium. Mais l'oxyde manganoux formé s'oxyde partiellement aux dépens de l'anhydride carbonique et ne peut plus former de carbonate,



Dans ce cas, dans l'équation

$$c\pi = c_1 u \pi_1$$

la vitesse c_1 de l'action inverse est nulle, de sorte que la constante

$u = \frac{\pi c}{\pi_1 c_1}$ devient infinie, c'est-à-dire que la décomposition se continue sans limite.

La loi de la constance de la tension de dissociation peut servir à obtenir des indications sur l'existence ou la non-existence de composés définis. Le cas des deux phosphates de sodium est déjà un exemple. D'autres cas ont été étudiés : en particulier, les composés formés par l'ammoniac avec les chlorures métalliques. Si l'on sature d'ammoniac du chlorure d'argent, il se forme le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, qui à $48^\circ, 5$, possède une tension de dissociation de $241^{\text{mm}}, 4$ de mercure. Si l'on enlève continuellement de l'ammoniac, la pression reste constante, jusqu'à ce qu'elle tombe brusquement à $28^{\text{mm}}, 8$. Ce changement brusque se produit lorsque la moitié exactement de l'ammoniac a été enlevée, et il reste le composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. En continuant à enlever de l'ammoniac, on observe que la pression reste constante jusqu'à ce que le chlorure d'argent ne retienne plus du tout d'ammoniac.

Un second cas de dissociation est celui d'un solide qui donne naissance à deux gaz sous l'influence de la chaleur. Il est sans importance que le solide soit complètement décomposé ou qu'il en reste un résidu. Nous considérerons ce dernier cas comme plus général. L'équation d'équilibre est alors :

$$c\pi = c_1 u_1 u_2.$$

π se rapporte au solide, u_1 et u_2 aux deux gaz.

En séparant les variables et les constantes, on a :

$$u_1 u_2 = \frac{c\pi}{c_1}.$$

Pour qu'il y ait équilibre, le produit des concentrations variables doit être constant.

Le sulfure d'ammonium AzH^4S nous fournit un exemple de ce cas. Il est formé de volumes égaux d'ammoniac et d'acide sulhydrique et se transforme en ces gaz sous l'influence de la chaleur. Si la dissociation se produit dans un vase vide (ou plein d'un gaz inactif), le phénomène ne se distingue en rien de ceux qui ont été décrits plus haut. Par la dissociation, en effet, les deux gaz sont produits en volumes égaux ; par suite, $u_1 = u_2$; de sorte que, à chaque température, il y a une tension de dissociation déterminée, chacun des gaz y contribuant pour moitié.

Les faits se présentent sous un aspect complètement différent ; cepen-

dant, si l'un des produits de la dissociation existe primitivement dans le vase, il y a alors une petite quantité de sulfhydrate décomposée, le produit des pressions partielles des deux gaz ayant la même valeur qu'auparavant. Ainsi, Isambert trouva que, dans un espace vide, la tension du sulfure d'ammonium était, à 25°, 1, de 50^{cm}, 1. Dans une atmosphère d'acide sulfhydrique à 8^{cm}, 6, la pression s'élève à 50^{cm}, 4 par l'introduction du sulfure d'ammonium. La moitié de cette augmentation de 41^{cm}, 8, soit 20^{cm}, 9 est due à l'ammoniac ; l'autre moitié, à l'acide sulfhydrique, qui a donc une pression totale de 29^{cm}, 5. Dans l'ammoniac à 32 centimètres de pression, les pressions partielles ont été trouvées égales à 13^{cm}, 8 et 45^{cm}, 8. Formons dans ces différents cas le produit des pressions partielles (à la même température), nous aurons :

H ² S	AzH ³	Produit
25,05	25,05	627
29,5	20,9	616
13,8	45,8	632

Les produits concordent dans les limites des erreurs dues à l'expérience.

Si l'un des produits gazeux de la décomposition est en excès, il n'y a pas de tension de dissociation constante ; il importe d'insister sur ce point. Quand on diminue le volume, des volumes égaux des deux gaz disparaissent en se combinant pour former le solide et, dans le mélange gazeux restant, les composants sont dans des proportions différentes de celles qu'ils avaient auparavant. Comme la loi est que le produit reste constant, on voit que la somme augmente d'autant plus que la différence des pressions est plus grande, c'est-à-dire que le volume des gaz non combinés devient plus petit par suite de leur union à volumes égaux. Inversement, si l'on augmente le volume, la pression commune diminue, tendant asymptotiquement vers la valeur qui correspond à la substance placée dans le vide. Dans les expériences de ce genre, on n'a pas tenu compte de ces considérations, et c'est probablement à cela qu'il faut attribuer les écarts observés entre la théorie et l'expérience.

Nous avons un troisième cas d'équilibre : lorsque le solide se dissocie en volumes égaux de trois gaz. L'équation correspondante est :

$$c\pi = c_1u_1u_2u_3$$

ou :

$$u_1u_2u_3 = \frac{c\pi}{c_1}$$

C'est-à-dire que l'état d'équilibre est atteint lorsque le produit des trois pressions partielles possède une valeur déterminée.

Si aucun des gaz formés ne préexiste dans le vase, on a $u_1 = u_2 = u_3$, et l'équation devient :

$$u^3 = \frac{c}{\pi_1} \quad \text{ou} \quad u = \sqrt[3]{\frac{c\pi}{\pi_1}}$$

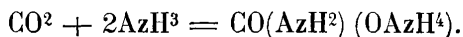
qui ne présente pas de différence essentielle avec le premier cas de la dissociation. Ce n'est que lorsque les gaz existent en volumes inégaux que l'on voit apparaître le caractère spécial de cette dissociation.

La même formule s'applique au cas d'un solide émettant deux gaz, dont l'un possède un volume double de l'autre. Pour reproduire le solide, la masse active du premier gaz doit être le double de celle du second ; la combinaison se produit entre trois molécules, et il n'y a de différence avec le cas précédent qu'en ce que deux des molécules sont identiques. L'équation se simplifie ; u_2 est égal à u_3 ; de sorte que l'on a :

$$u_1 u_2^2 = \frac{c\pi}{c_1}$$

L'équilibre est atteint quand le produit de la concentration d'un gaz par le carré de celle de l'autre (ce dernier étant celui qui occupe le plus grand volume) possède une valeur déterminée. Il suit de là que la présence du même excès de l'un ou l'autre des deux gaz affecte différemment la tension de dissociation, un excès du gaz qui occupe le plus grand volume ayant plus d'effet qu'un excès de l'autre.

Ces intéressantes relations ont été observées sur le carbamate d'ammonium, formé par la combinaison d'un volume d'anhydride carbonique avec deux volumes d'ammoniac :



Hortsmann (1871) et Isambert (1883) ont étudié cette substance et ont trouvé un accord satisfaisant avec la théorie.

Dans tous les cas de dissociation que nous avons discutés jusqu'ici, on a considéré une substance solide se dissociant en donnant des gaz. La substance primitive peut également être un gaz. Ainsi, l'acide iodhydrique chauffé se décompose en iode et hydrogène d'après l'équation :



Dans ce cas, nous avons d'après les remarques faites plus haut :

$$cu^2 = c_1u_1u_2,$$

u se rapportant à l'acide iodhydrique, u_1 et u_2 à la vapeur d'iode et à l'hydrogène. Si aucun de ces derniers corps n'est présent en excès, on a $u_1 = u_2$; par suite :

$$cu^2 = c_1u_1^2,$$

ou :

$$\frac{u}{u_1} = \sqrt{\frac{c_1}{c}}$$

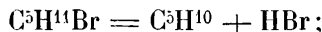
Ceci signifie qu'à une température donnée le rapport entre l'acide iodhydrique décomposé et non décomposé est *indépendant de la pression*, car nous pouvons augmenter u et u_1 dans le même rapport, sans troubler l'équilibre. Les expériences de Lemoine vérifient cette conclusion ¹.

Si l'un des gaz est en excès, nous avons :

$$\frac{u^2}{u_1u_2} = \frac{c_1}{c}.$$

Ici, l'état de dissociation n'est pas modifié si les pressions de l'acide iodhydrique et des autres gaz sont changées simultanément de façon que la première reste proportionnelle à la moyenne géométrique des deux autres.

Nous avons un second cas de dissociation complètement gazeuse quand un volume de la substance primitive produit deux volumes de corps nouveaux. Comme exemple de ce cas, nous pouvons citer le pentachlorure de phosphore PCl_5 , qui se dissocie en PCl_3 et Cl_2 ; de même, le bromhydrate d'amylène :



¹ M. Lemoine conclut que les variations de la limite avec la pression sont très faibles, mais qu'il les croit réelles cependant. Voici les nombres qu'il a obtenus à la température de 440°.

Pression.	Rapport de l'H libre à l'H total.
4 ^{atm} , 5	0,24
2 , 3	0,25
0 , 9	0,26
0 , 2	0,29

Les différences sont très faibles, et il faut remarquer que les expériences sont excessivement difficiles. (Trad.)

le peroxyde d'azote $Az^2O^4 = 2AzO^2$, et enfin la vapeur d'iode $I^2 = 2I$. Dans les deux premiers exemples, les gaz produits sont différents; dans les derniers, ils sont identiques. Comme on l'a vu plus haut, cette condition modifie peu la formule.

Nous avons ainsi :

$$cu = c_1 u_1 u_2,$$

ou si $u_1 = u_2$ (c'est-à-dire si aucun des gaz ne préexiste, ou si deux volumes d'un même gaz ont été dégagés), on aura :

$$cu = c_1 u_1^2$$

et :

$$\frac{u_1^2}{u} = \frac{c}{c_1}.$$

L'équilibre n'est plus, dans ce cas, indépendant de la pression, car, si u et u_1 sont augmentés dans le même rapport, la valeur de $\frac{u_1^2}{u}$ change. Ceci est encore vrai pour tous les cas suivants. Si la pression ne modifie pas la dissociation de l'acide iodhydrique, c'est que, inversement, cette dissociation ne produit pas de variation de pression; si, d'autre part, la dissociation détermine une augmentation de la pression, comme c'est le cas actuel, la dissociation décroît quand la pression augmente¹.

L'influence de la pression a été étudiée sur plusieurs des exemples cités plus haut, et les résultats ont été trouvés d'accord avec les déductions de la formule. Cette même équation a pris une grande importance à un autre point de vue. On a déjà indiqué que beaucoup d'électrolytes en dissolution sont décomposés en leurs ions, sont dissociés. Puisque les substances en solution diluée suivent les lois des gaz, les lois de la dissociation doivent s'appliquer aussi. La plupart des électrolytes sont des substances qui subissent la dissociation de la manière indiquée, une molécule de HCl, par exemple, se séparant en deux sous-molécules H et Cl.

En fait, cette loi de la dissociation a pu être appliquée aux électrolytes, avec beaucoup plus d'étendue que cela n'a eu lieu pour les gaz. Nous donnons plus loin de plus amples détails.

Il est facile de trouver la loi de dissociation pour des cas plus compliqués, mais cela n'a pas d'intérêt, car les expériences font défaut.

La dissociation de certains composés, tels que le peroxyde d'azote,

¹ Cette conclusion a été vérifiée récemment par M. Lemoine pour le bromhydrate d'amylène (Trad.).

qui ne font que changer d'état moléculaire, se déduit de la mesure de leur densité. Si d est la densité de la substance primitive, d' la densité des produits de la dissociation on a, d'une manière générale, $d = nd'$, n étant le nombre de molécules fournies par une des molécules primitives; pour le peroxyde d'azote, en particulier, $n = 2$. Désignons par D la densité observée du mélange partiellement dissocié: le problème revient à calculer d'après cette grandeur la portion dissociée x du gaz primitif.

Le mélange gazeux est formé de $1 - x$ volumes de densité d et $2x$ volumes de densité d' , le volume total étant $1 + x$; comme les densités gazeuses sont dans le rapport inverse des volumes, nous avons :

$$\frac{d}{D} = \frac{1 + x}{1},$$

ou

$$x = \frac{d - D}{D}$$

Dans l'équation d'équilibre, il n'y a qu'à substituer $(1 - x) p$ à u et px à u_1 , p représentant la pression du gaz supposé non dissocié.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE A L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

D'après ce que l'on a vu dans le chapitre précédent, on peut arriver aux lois de l'équilibre chimique en prenant comme base ce principe empirique que *l'action est proportionnelle à la masse active*. Au principe il faut ajouter cette loi spéciale que *la masse active des solides est constante*.

Ces principes, cependant, ne sont exacts qu'à la condition que la température reste constante : ils ne nous disent rien sur l'influence de la température, sur l'état d'équilibre et sur les variations de cet état dues aux changements de température.

Nous devons, pour cela, avoir recours à des considérations tirées de chapitres tout différents de la science, savoir : de la thermodynamique et de la théorie moléculaire cinétique. En les appliquant convenablement, on arrive aux résultats que nous avons déjà obtenus empiriquement : la première méthode a l'avantage d'être plus générale ; la seconde, d'être plus facilement compréhensible. Les trois méthodes peuvent servir avec la même facilité à obtenir les lois de l'équilibre chimique à température constante, ou de l'*équilibre isotherme*. La thermodynamique seule nous donne des informations directes sur l'influence excessivement importante de la température ; la théorie moléculaire permet d'obtenir quelques résultats, mais avec difficulté ; enfin, il faut ajouter à la méthode empirique un nouveau principe pour avoir sur l'influence de la température une indication purement qualitative.

Ce principe empirique additionnel est un cas particulier d'une loi

excessivement générale, qui, à ce qu'il semble, n'a pas encore trouvé d'expression complète. Cette loi fut d'abord formulée, d'une façon incomplète, par Maupertuis, dans la première moitié du siècle dernier, sous le nom de principe de la *moindre action*; d'après ce principe, tous les phénomènes de la nature se produisent de telle façon que la plus petite quantité possible de travail soit dépensée, ou que les dispositions existantes subissent la plus petite déformation possible. Ce principe fut primitivement limité à la dynamique, ou, au plus, aux applications optiques : actuellement, il est reconnu exact dans tous les cas et peut être appliqué à tous les phénomènes.

On peut le mettre sous la forme suivante : *Si dans un système en équilibre l'une des conditions d'équilibre subit une modification telle que le système prenne un nouvel état, les autres conditions corrélatives changent de telle façon qu'elles s'opposent à l'altération du premier état.*

Appliqué au cas qui nous occupe, ce principe devient la loi spéciale suivante : Si un système est dans un état d'équilibre tel qu'une variation de la température produise un déplacement de l'équilibre, c'est-à-dire détermine une réaction chimique dans le système, ce déplacement se produira toujours dans un sens tel que la chaleur de réaction tende à contrarier la variation de température. Si donc on chauffe le système, il se produira une réaction qui absorbe de la chaleur; si on refroidit le système, la réaction correspondante développera de la chaleur.

L'exemple le plus simple est fourni par le cas de l'équilibre simple hétérogène, qui obéit, comme nous l'avons déjà vu, à la formule :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho}{Tu}$$

Cette équation a été démontrée pour le passage des liquides à l'état de vapeur, c'est-à-dire pour un équilibre hétérogène du premier ordre; la signification des symboles est la suivante : dp est le changement de pression, dT le changement de température, ρ la chaleur de vaporisation, T la température absolue, u la variation de volume due à la vaporisation. On a montré que cette équation a une signification plus étendue. En effet, la seule hypothèse que l'on ait faite pour l'obtenir est de supposer que la pression est indépendante de la quantité de substance qui est dans un certain état (liquide) et dépend de la quantité de substance qui est dans un autre état (gaz). Cette hypothèse se trouve vérifiée également dans les cas de dissociation tels que ceux

que nous avons examinés, par exemple la transformation du carbonate de calcium en chaux et anhydride carbonique, et par conséquent, la formule leur est applicable.

Le signe de la quantité ρ est choisi de telle façon que la chaleur absorbée par la transformation soit positive, et la chaleur dégagée, négative. En thermochimie, les chaleurs de réaction sont comptées d'une façon inverse ; les chaleurs dégagées sont positives. Il faut faire attention à ce point quand on veut se servir de la formule. La décomposition du carbonate de calcium absorbe de la chaleur ; donc ρ doit être positif dans l'équation précédente. Il résulte de cela que $d\rho$ doit avoir le même signe que dT , c'est-à-dire que la tension de dissociation augmente quand la température s'élève.

On n'a pas encore étudié de cas dans lequel une dissociation mesurable est accompagnée d'un *dégagement* de chaleur. Mais on connaît qualitativement de nombreux phénomènes, considérés autrefois comme des énigmes, et qui sont aisément expliqués par ce principe. Certains composés, stables dans les conditions ordinaires, se décomposent en leurs éléments avec dégagement de chaleur, à des températures élevées, tandis qu'à des températures encore plus élevées ils montrent un degré surprenant de stabilité, se formant par union directe de leurs éléments. Tels sont le cyanogène et l'acétylène. Ces deux gaz se forment en quantité aux plus hautes températures que nous puissions obtenir, dans l'arc électrique et le fourneau à vent, tandis qu'à la chaleur rouge ils ne peuvent subsister, se résolvent en leurs éléments, ou se transforment en composés plus stables (par exemple l'acétylène en benzine).

Ce sont des substances pour lesquelles ρ est négatif ; par suite, $d\rho$ et dT ont des signes contraires, c'est-à-dire que, lorsque la température s'élève, la dissociation diminue, la stabilité devient plus grande.

Ces considérations ont une grande importance quand on étudie la stabilité relative des différents composés et la possibilité de l'existence de composés stables aux températures élevées. Nous nous représentons d'ordinaire l'influence de la chaleur, de telle sorte que les composés deviennent de plus en plus instables, quand la température s'élève, jusqu'à ce qu'ils se résolvent en leurs éléments. Cela est parfaitement exact pour les composés qui sont formés avec dégagement de chaleur, et dont la dissociation absorbe de la chaleur ; mais c'est exactement le contraire pour les substances qui sont formées avec absorption de chaleur.

Comme nous l'avons expliqué, ces substances sont d'autant plus stables que la température est plus élevée. Il n'est nullement indubitable, d'après cela, que dans l'atmosphère du soleil les éléments soient, comme le pensent quelques-uns, tous présents à l'état de liberté, par suite de l'élévation de la température ; au contraire, il est fort possible qu'il existe là des composés, dont nous ne pouvons avoir connaissance autrement.

La loi a d'autres applications, en particulier pour les solutions. Il

est bien connu que certaines substances se dissolvent avec absorption, d'autres avec dégagement de chaleur. Si nous avons une solution saturée à une température déterminée, et que nous la chauffons en présence d'un excès de la substance dissoute, l'équilibre doit subir un déplacement qui corresponde à une absorption de chaleur. Si la dissolution absorbe de la chaleur, une nouvelle quantité de substance se dissoudra; si, d'autre part, la dissolution dégage de la chaleur, il se produira un dépôt d'une partie de la substance dissoute, ce qui correspond à l'absorption de chaleur qu'exige la loi fondamentale.

Le sulfate de sodium est un exemple de ce fait; le sel de Glauber, $\text{Na}^2 \text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, se dissout avec une absorption de chaleur considérable; sa solubilité doit donc augmenter quand la température s'élève. D'autre part, le sulfate de sodium anhydre se dissout avec dégagement de chaleur, et sa courbe de solubilité (v. p. 176) s'abaisse quand la température s'élève.

Il faut faire attention à ce fait, que c'est le signe de la chaleur de dissolution dans une *solution presque saturée* qui détermine le sens de la variation de solubilité avec la température. Les substances très solubles ont, en général, une chaleur de dissolution d'autant plus petite que la solution devient plus concentrée, et il n'est pas impossible que de telles substances, ayant une faible chaleur de dissolution négative en solutions diluées, possèdent une chaleur de dissolution positive en solutions concentrées¹; le signe de la chaleur de dissolution en solution concentrée doit seul intervenir dans l'application du principe considéré.

L'exposé qu'on vient de faire en s'appuyant sur l'équation $\frac{dp}{dT} = \frac{p}{Tu}$ n'est exact, au premier abord, que pour le groupe restreint de phénomènes pour lesquels la formule a été développée, c'est-à-dire les états d'équilibre hétérogène du premier ordre, entre deux substances seulement. Nous devons chercher s'il ne serait pas possible d'étendre cette équation de façon à comprendre tous les cas d'équilibre. On peut en réalité faire cette généralisation, mais pas d'une manière élémentaire, sans de grandes difficultés. Le lecteur devra donc se contenter ici d'une indication et de l'exposé des résultats obtenus au moyen de l'algèbre supérieure.

En premier lieu, en admettant pour les vapeurs l'exactitude des lois de Boyle et de Gay-Lussac, on peut mettre l'équation sous la forme

$$\log p = -\frac{p}{2T} + C''$$

¹ C'est ce qui se présente pour le chlorure cuivrique. (Trad¹).

ou :

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Quand la réaction comprend plus d'une substance à concentration variable, la première équation devient :

$$\log \frac{q_1^{n_1} q_2^{n_2} q_3^{n_3} \dots}{p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3} \dots} = \frac{\rho}{2T} + C'.$$

Ici p_1, p_2, p_3, \dots indiquent les pressions produites par les substances primitives ; q_1, q_2, q_3, \dots les pressions produites par les substances finales, de concentration variable. Les exposants $m_1, m_2, m_3, \dots, n_1, n_2, n_3, \dots$ représentent les nombres de molécules de différentes substances, qui prennent part à la réaction. L'équation est vraie pour des réactions dans lesquelles interviennent des corps solides, aussi bien que celles qui ne comprennent que des gaz. Elle comprend également à la fois le cas des gaz et celui des solutions diluées, c'est-à-dire qu'elle s'étend à tout ce que nous connaissons comme équilibres chimiques. Il ne faut pas oublier qu'on l'obtient en admettant l'exactitude des lois de Boyle et de Gay-Lussac et qu'elle ne s'applique, par suite, que dans l'intervalle où ces lois peuvent être regardées comme des approximations suffisantes.

Par exemple, dans le cas de la dissociation du pentachlorure de phosphore, PCl_5 , en PCl_3 et Cl_2 , l'équation prend la forme suivante :

$$\log \frac{q_1 q_2}{p_1} = \frac{\rho}{2T} + C$$

dans laquelle q_1 est la pression du trichlorure, q_2 la pression du chlore, p_1 la pression du pentachlorure non décomposé.

Pour la dissociation de la vapeur d'iode, on a :

$$\log \frac{q^2}{p} = \frac{2T}{\rho} + C,$$

q se rapportant à la partie dissociée, p à la partie non dissociée.

Dans un cas étudié par Hortsman, savoir : l'équilibre chimique entre l'hydrogène, la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique

qui se produit quand on fait éclater des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, avec une quantité insuffisante d'oxygène, l'équation est la suivante :

$$\log \frac{q_1 q_2}{p_1 p_2} = \frac{\rho}{2T} + C,$$

p_1, p_2 se rapportant à l'hydrogène et l'oxyde de carbone ; q_1, q_2 , à l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau.

Dans tous les cas, on voit qu'une élévation de température détermine un déplacement de l'équilibre, tel qu'il y ait absorption de chaleur ; la dissociation du pentachlorure de phosphore et de la vapeur d'iode augmente quand la température s'élève ; de même une plus grande quantité d'anhydride carbonique prend naissance quand la température s'élève, car la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone est plus petite que celle de l'hydrogène.

La loi peut aussi s'appliquer aux solutions aqueuses diluées. Le sulfate de sodium est partiellement décomposé par l'acide chlorhydrique, cette réaction donnant lieu à une absorption de chaleur. Par suite, plus la température sera élevée, plus la décomposition du sulfate de sodium devra être complète. Van T'Hoff, qui fit le premier de telles applications de la loi, trouva que l'expérience était d'accord avec la théorie.

La discussion thermodynamique précédente s'applique exclusivement aux états d'équilibre ; et, en fait, la science ne nous donne actuellement d'indications que sur ces états. Nous avons vu plus haut que l'équilibre est le résultat de l'antagonisme de deux réactions opposées qui ne produisent plus de modifications dans le système quand leurs vitesses opposées sont égales. Mais, dans les équations, nous nous sommes servis de ce qu'il est toujours possible de remplacer le rapport des masses actives (concentrations ou pressions) par le rapport inverse des vitesses ; nous obtenons ainsi :

$$\log \frac{c}{c_1} = \frac{2T}{\rho} + C.$$

Il est vrai que cette formule ne nous apprend rien relativement aux vitesses elles-mêmes, c et c_1 , mais elle nous permet de voir comment leur rapport varie avec la température. Si $\rho = 0$, c'est-à-dire si la réaction se produit sans effet thermique, le rapport $\frac{c}{c_1}$ ne change pas, et nous devons conclure que les deux vitesses sont toujours dans le même rapport, quelle que soit la température. Si ρ a une valeur finie,

la vitesse de la réaction qui correspond à une absorption de chaleur augmente plus rapidement que celle de l'autre, quand la température s'élève, de sorte que, suivant notre principe, l'équilibre se déplace en faveur de la première réaction.

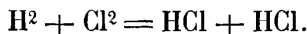
Quant à la forme de l'équation qui représente l'influence de la température sur la vitesse de réaction, nous pouvons seulement conclure que les facteurs des autres fonctions de T , qui interviennent dans l'équation, sont égaux, puisqu'ils se détruisent mutuellement dans le quotient. Ceci est tout à fait plausible, car les réactions opposées se produisent exactement dans les mêmes conditions, dans l'un et l'autre système.

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA THÉORIE MOLÉCULAIRE CINÉTIQUE A L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Dans le chapitre précédent, on a attiré l'attention sur la possibilité d'obtenir les formules relatives à l'équilibre chimique au moyen de la théorie moléculaire. Les considérations développées ne nous apprennent que peu ou point de nouveau ; mais elles nous donnent au moins, au lieu d'un formulaire abstrait de résultats, une idée claire de la façon dont l'équilibre s'établit.

Nous savons déjà comment concevoir une réaction chimique d'après cette théorie. Les atomes des substances réagissantes viennent en contact intime les uns avec les autres, et il peut se faire que les atomes primitivement séparés restent réunis, et *vice versa*. Ceci se produit très souvent, car même des réactions excessivement simples, comme la formation de l'acide chlorhydrique, sont des cas de double décomposition, ainsi que cela ressort de la formule :



Les réactions chimiques nécessitent, en général, un certain temps pour s'effectuer. Mais il est difficile de voir *a priori* pourquoi, si les conditions nécessaires pour que certaines molécules réagissent sont remplies, toutes les molécules ne réagissent pas simultanément. Si nous mélangeons de l'acide acétique et de l'alcool à la température ordinaire, il se formera un peu d'éther acétique au bout de quelques secondes ; cependant, pour que tout l'éther qui peut se former prenne

naissance dans ces circonstances, il faut des années, c'est-à-dire, pratiquement, un temps infini.

L'explication de cette contradiction apparente fut donnée par Pfaundler (1867), grâce à une idée déjà appliquée dans un nombre limité de cas par Williamson (1851) et Clausius (1857).

Cette idée revient à reconnaître que, dans un système homogène, à une température donnée, les différentes molécules ne sont nullement dans des états identiques ; au contraire, un certain nombre de molécules présentent des écarts réguliers, plus ou moins notables, avec l'état moyen.

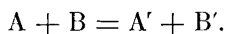
Une réaction peut donc commencer avec les quelques molécules qui sont dans l'état de mouvement ou de vibration nécessaire, et, pour que la réaction soit complète, il est nécessaire que toutes les molécules, en prenant tous les états concevables dans les limites possibles, arrivent à posséder cet état ou l'un de ces états dans lesquels elles peuvent réagir. Pour revenir à l'exemple précédent, il y a relativement très peu de molécules d'acide acétique et d'alcool susceptibles de réagir pour former de l'éther acétique et de l'eau ; quand la réaction entre ces molécules est terminée, une nouvelle réaction ne se produit qu'après que de nouvelles molécules ont pris l'état convenable.

Il est évident que les réactions chimiques seront d'autant plus rapides qu'il y aura plus de molécules à l'état actif et qu'elles se rencontreront plus souvent ; cette dernière circonstance dépend du nombre des molécules dans un espace donné et de la vitesse qu'elles possèdent. Les conditions deviennent, en général, plus favorables quand la température s'élève ; la vitesse de translation, et par suite la fréquence des chocs, augmente, tandis que la cohésion de la molécule diminue par suite de la plus grande fréquence et de la plus grande énergie des collisions, de sorte qu'elle devient plus apte à réagir.

On peut, sur cette base, édifier une théorie de l'action de masse qui conduit aux résultats déjà obtenus plus haut. Les considérations suivantes furent publiées en 1879 par Guldberg et Waage ; elles expliquent les lois avec cette clarté qui est particulière à la théorie moléculaire.

« Si nous considérons une réaction chimique se produisant dans des circonstances telles que deux substances A et B soient converties en deux autres, A' et B', tandis qu'en même temps la transformation inverse de A' et B' en A et B est possible, la simple hypothèse de forces attractives existant entre ces substances ou leurs composants ne suffit pas à expliquer complètement la réaction ; nous sommes obligés, pour avoir une explication complète, de tenir compte du mouvement des atomes et des molécules.

L'équilibre entre deux réactions de ce genre est un *équilibre mobile*, car deux réactions opposées se produisent simultanément, une certaine quantité de A' et B' étant formée en même temps qu'une quantité de A et B est reproduite d'autre part. Quand les quantités de ces deux couples qui sont formées dans l'unité de temps sont égales, on obtient l'équilibre. La réaction chimique, conversion de A et B en A' et B', est représentée par l'équation :



Si la molécule A est composée des atomes ou molécules α et γ , ces derniers exécutent leur propre mouvement à l'intérieur des molécules composées. Grâce à ces mouvements, α et γ tantôt s'approchent, tantôt s'éloignent l'un de l'autre, et, dans certaines conditions, ce mouvement peut prendre une étendue telle que la molécule A soit décomposée en ses éléments, α et γ . Le même raisonnement s'applique à β et δ , composants de la molécule B. Maintenant comme les molécules composées A et B sont elles-mêmes en mouvement, il arrivera de temps en temps qu'une molécule A rencontre une molécule B. Si cette rencontre se produit dans des circonstances telles que α et γ aussi bien que β et δ soient complètement séparés l'un de l'autre, ou au moins que la distance entre α et γ , d'une part, et entre β et δ , d'autre part, ait dépassé le rayon de la sphère d'action, les forces d'attraction chimique entre β et γ et entre α et δ ne peuvent que former deux nouvelles molécules A' et B', telles que $A' = \alpha + \delta$ et $B' = \beta + \gamma$. De la même manière, la rencontre de deux molécules A' et B' peut déterminer la formation de A et B si les composants α et δ , d'une part, β et γ , d'autre part, sont ou complètement séparés, ou suffisamment éloignés pour que les forces attractives entre α et γ et entre β et δ soient capables de former deux nouvelles molécules $A = \alpha + \gamma$ et $B = \beta + \delta$.

Quand on a affaire à une addition, au lieu d'une double substitution, on peut employer des considérations analogues. Une molécule composée, ABC, peut, dans certaines conditions, se séparer en ses composants, A, B et C, tandis que, par la rencontre de A, B et C de nouvelles molécules de ABC peuvent être formées.

La vitesse de formation des nouvelles substances peut être déterminée de la façon suivante. Si l'on désigne par p et q le nombre des molécules A et B dans l'unité de volume, le produit pq représente la fréquence des rencontres de ces molécules. Si maintenant chaque mouvement des différentes molécules est également favorable à la formation des nouvelles substances, la vitesse de la réaction chimique, en d'autres termes la quantité transformée par unité de temps, peut être prise égale à Φpq , le coefficient de vitesse étant supposé fonction de la température.

Cette conception, déjà connue par la théorie de la dissociation gazeuse, peut être généralisée de la façon suivante et étendue à tous les états d'aggrégation.

Parmi les p molécules de A qui sont contenues dans l'unité de volume, il n'y en aura, en général, qu'une fraction a dans des conditions telles que la rencontre des molécules de B détermine une réaction chimique. De même, parmi les q molécules de B contenues dans l'unité de volume, il n'y en aura

qu'une fraction b dans l'état nécessaire pour effectuer un échange chimique avec les molécules de A. Dans le volume total il y aura donc ap molécules de A et bq molécules de B, qui, en se rencontrant, produiront de nouvelles substances. Par suite, la fréquence de rencontre des molécules actives sera représentée par le produit $ap \cdot bq$, et la vitesse de formation des nouvelles substances sera exprimée par :

$$\Phi ap \cdot bq = kpq,$$

si pour abréger l'on pose $\Phi ab = k$.

On peut encore généraliser davantage, de façon à comprendre toutes les réactions, quel que soit le nombre des substances qu'elles mettent en jeu. Si, par exemple, la formation de nouveaux composés est rendue possible seulement par la rencontre de trois substances différentes A, B et C ; si les nombres respectifs de molécules par unité de volume sont p , q , r ; enfin si a , b et c sont les coefficients particuliers à ces substances, nous aurons pour exprimer la vitesse :

$$\Phi ap \cdot bq \cdot cr = kpqr,$$

k représentant le produit Φabc .

La vitesse de formation d'un composé d'addition $\alpha A + \beta B + \gamma C$, composé de α molécules de A, β molécules de B, γ molécules de C, sera exprimée par

$$\Phi ap \cdot ap \cdot ap \dots bq \cdot bq \dots cr \cdot cr \dots = \Phi (ap)^\alpha (bq)^\beta (cr)^\gamma,$$

ou :

$$kp^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

Les coefficients de vitesse et les coefficients a , b , c , caractéristiques des substances, peuvent être considérés comme étant des fonctions de la température. La forme de ces fonctions ne peut être déterminée que par l'expérience.

Si la vitesse de formation des nouvelles substances est ainsi déterminée, nous n'avons, pour obtenir la condition d'équilibre, qu'à égaliser les vitesses des deux réactions opposées. »

Si nous voulons déterminer la vitesse absolue de la réaction, nous voyons aisément qu'elle est égale à la différence des deux vitesses des réactions opposées.

Sur cette base, on peut, sans autre hypothèse, développer tous les cas d'équilibre homogène, en particulier la dissociation, comme le montrent Guldberg et Waage dans leur Mémoire.

Comme les applications spéciales ont déjà été discutées en détail dans les chapitres précédents, nous ne les reproduirons pas ici.

Pour appliquer l'hypothèse cinétique à l'équilibre hétérogène on se trouve arrêté par une difficulté d'une nature particulière. Il semble au premier abord, et cette conclusion a souvent été proposée, que l'équilibre

ne peut être indépendant de la quantité de substance solide présente, quoique ce soit réellement le cas. Considérons, par exemple, la dissociation du carbonate de calcium. Un état d'équilibre sera atteint quand la surface du carbonate de calcium émettra dans un temps donné autant de particules d'anhydride carbonique que la surface de la chaux en absorbera dans le même temps. Il semble résulter directement de là que l'équilibre dépend du rapport des surfaces du carbonate et de l'oxyde, ce qui est contraire à l'expérience.

Cette apparente contradiction conduisit Hortsmann à déclarer que l'hypothèse cinétique, telle qu'elle était appliquée par Pfaundler, était incorrecte. Pfaundler, de son côté, indiqua que le résultat expérimental pouvait être déduit de la théorie cinétique ; mais cette déduction n'a pas été publiée, à la connaissance de l'auteur.

Il semble probable, *a priori*, que la théorie cinétique qui s'est si souvent trouvée dans ses conséquences en accord avec l'expérience, doit convenir encore à ce cas si elle est convenablement interprétée. Dans la pensée de l'auteur, l'écart signalé provient de ce que l'on n'a pas suffisamment approfondi le sujet.

Considérons d'abord un cas d'équilibre hétérogène dans lequel un solide ou un liquide passe complètement à l'état de gaz, ou un solide complètement à l'état liquide. Comme exemple concret, nous pouvons prendre l'équilibre entre le cyanogène et le paracyanogène, ou entre un sel et sa solution saturée. Considérons une petite portion de la surface du solide et la quantité de gaz ou de liquide qui se trouve dans le voisinage immédiat ; il y aura équilibre lorsque le même nombre de molécules quitte ou pénètre la surface. Ceci a lieu évidemment pour une portion quelconque de la surface du solide (et conséquemment pour la surface totale), chaque partie étant considérée par rapport à la portion voisine de gaz ou de liquide.

L'intérieur du solide n'a pas d'influence sur l'équilibre, car, puisque le solide passe sans résidu à l'autre état d'agrégation, aucune altération de la surface ne peut être produite par la dissociation, et il n'y a pas à considérer si de nouvelles portions du solide viennent à la surface ou non.

Il est, en outre, nécessaire que la couche de gaz ou de liquide voisine de celle qui est directement au contact du solide soit en équilibre avec cette dernière couche ; ceci est le cas quand la concentration du gaz ou de la solution est la même dans les deux. Tant que cela n'est pas obtenu, les molécules séparées se répandent dans les portions plus éloignées de l'espace en vertu de leur différence de pression, ou par diffusion, jusqu'à ce que, finalement, le volume total, quelles que soient

ses dimensions, soit uniformément rempli par le gaz ou la substance dissoute. De cette façon, nous arrivons à conclure, d'accord avec l'expérience, que l'équilibre est déterminé seulement par le poids spécifique du gaz ou la concentration de la solution, en un mot par la masse active. Puisque, par l'élévation de la température, les molécules dont le mouvement devient plus rapide sont plus facilement séparées et plus difficiles à retenir, la décomposition doit augmenter quand la température s'élève.

Des considérations d'une nature analogue nous conduisent à expliquer les équilibres entre plusieurs solides et un ou plusieurs gaz, parmi lesquels la décomposition du carbonate de calcium, l'efflorescence des sels hydratés, etc... A première vue, la conclusion que les quantités relatives des solides ont une influence paraît inévitable, mais une analyse plus serrée montre que le cas est parfaitement semblable à celui qu'on vient de considérer.

Imaginons un morceau de carbonate de calcium enfermé dans un récipient à une température à laquelle certaines molécules d'anhydride carbonique, dont l'énergie cinétique dépasse la moyenne, peuvent juste abandonner le solide. Elles ne le quitteront pas, cependant, s'il n'y a pas d'espace dans lequel elles puissent se dégager. Nous sommes dans ce cas, si le carbonate est placé sous un métal fondu, dans un tube fermé.

Faisons sortir une partie du métal, de manière à produire un vide. Immédiatement, des molécules d'anhydride carbonique se dégagent du carbonate, dont la surface se recouvre d'une couche d'oxyde. Mais cette couche n'est pas en équilibre avec le gaz environnant, ni avec la couche de carbonate placée immédiatement au dessous. Car, la couche superficielle étant en général très petite par rapport à l'espace libre qui l'entoure, un nombre relativement faible de molécules d'anhydride carbonique quittent la surface extrême et, comme une portion de ces molécules revient en arrière, quelques-unes sont retenues ; il se produira ainsi un état d'équilibre temporaire bien éloigné de l'équilibre stationnaire de dissociation.

Cet état sera alors troublé par la couche de carbonate située immédiatement au-dessous de la couche d'oxyde. Dans cette couche aussi, il y a une proportion déterminée de molécules au-dessus de la température de décomposition, et des molécules d'anhydride carbonique se séparent continuellement et traversent la couche d'oxyde où elles sont, tout d'abord, absorbées. Bientôt, cependant, les nouvelles molécules superficielles de carbonate commencent à se dissocier ; de nouvelles molécules d'anhydride carbonique pénètrent dans le gaz, et un nouvel équilibre transitoire est établi, plus voisin de l'état définitif que le précédent. La même série de réaction se répète avec les couches inférieures de carbonate, et nous devons nous demander maintenant quand et comment un état stationnaire sera atteint. Entre ce gaz et le carbonate non décomposé, il s'est formé, par les réactions qu'on vient de décrire, une couche de carbonate partiellement décomposé ; *l'équilibre sera atteint lorsque, aux deux surfaces qui limitent cette couche intermédiaire,*

le rapport des molécules d'anhydride carbonique absorbées et dégagées aura pris une même valeur constante.

Ce rapport est déterminé par le rapport du nombre des molécules de carbonate qui sont à une température supérieure à celle de la décomposition au nombre des molécules qui sont à une température inférieure. L'état de la couche intermédiaire est réglé par ce rapport, et, comme la même condition s'applique à une partie quelconque du gaz, que à travers une certaine surface le même nombre de molécules passent de part et d'autre dans un temps donné ; il résulte de là que *la couche intermédiaire se comporte comme une portion de l'espace occupé par le gaz*. Nous avons ainsi réduit ce cas au premier, dans lequel le solide se transforme complètement en gaz ; les considérations données à ce propos, qui conduisent à conclure que l'état stationnaire est indépendant des dimensions de l'espace libre et de la quantité du solide, sont également applicables à la réaction que nous considérons.

Il faut bien remarquer ici que les couches intérieures d'un cristal de spath d'Islande, quoiqu'elles puissent se décomposer, ne le font pas en réalité, car il n'y a pas d'espace dans lequel puisse se dégager l'anhydride carbonique. Le phénomène de dissociation se produit exclusivement à la surface qui limite la couche intermédiaire. Comme cette couche doit être d'autant plus épaisse que la surface du solide est plus petite par rapport à l'espace libre, et que le mouvement des molécules qui la traversent est relativement lent, on voit que l'équilibre sera atteint au bout d'un temps d'autant plus long que le solide présente moins de surface. L'expérience confirme pleinement ce résultat.

Il n'y a pas lieu d'insister sur l'application de ces considérations à d'autres cas semblables. Le point essentiel à noter est le rôle joué par la surface qui sépare les différents états d'agrégation.

LIVRE XI

AFFINITÉ CHIMIQUE

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

En dynamique, la grandeur d'une force est définie et mesurée par la variation de vitesse qu'elle imprime à une masse déterminée, dans un temps déterminé. Une seconde méthode pour mesurer les forces consiste à établir l'équilibre entre la force donnée et une autre force de direction opposée et de grandeur connue ; ce n'est là qu'un cas particulier de la première méthode, la variation de vitesse produite par la force donnée étant réduite à zéro au moyen d'une force égale et opposée. La seconde méthode, quoique dérivée, possède tous les avantages qui sont inhérents aux méthodes par réduction au zéro, et elle sera beaucoup plus fréquemment employée.

La mesure de l'intensité des forces chimiques peut être entreprise par deux méthodes, tout à fait analogues à celles de la dynamique générale. La plus employée, pour des raisons d'expérience, est la méthode statique, dans laquelle une réaction chimique est limitée à des proportions déterminées par une réaction directement opposée, c'est-à-dire qui reproduit les substances primitives au moyen des produits de la première réaction.

Parallèlement à la méthode cinétique, nous avons celle qui consiste à mesurer l'activité des forces chimiques d'après la vitesse de la réaction. Les deux méthodes chimiques sont liées l'une à l'autre comme les deux méthodes dynamiques, car, ainsi que nous l'avons déjà fait

remarquer, l'équilibre chimique peut être regardé comme le résultat de l'antagonisme de deux réactions chimiques, numériquement égales et directement opposées.

La preuve expérimentale de cette relation intime, qu'indique la théorie, entre les vitesses de deux réactions opposées, et les relations quantitatives de masse qui caractérisent l'équilibre chimique, ne peut être obtenue qu'au moyen de réactions dans lesquelles les deux grandeurs peuvent être mesurées. La formation des éthers, par action des alcools et des acides, et leur décomposition par l'eau semblent convenir dans ce but; et, quoique Berthelot et Péan de Saint-Gilles n'aient pas fait cette application de leurs expériences, leurs résultats pourraient apparemment être utilisés dans cette direction. Cependant, la possibilité d'une comparaison exacte est exclue par ce fait que des quantités équivalentes d'éther et d'eau ne peuvent pas former un mélange homogène. Les masses actives sont modifiées de ce fait, et l'expérience ne nous apprend qu'une chose, conforme à notre attente, c'est que la formation de l'éther au moyen de l'acide et de l'alcool est plus rapide que la décomposition de l'éther par l'eau. Il a été récemment démontré, cependant, dans une voie différente qui sera discutée plus loin, que la relation dont il s'agit existe bien réellement.

En mesurant les vitesses des réactions chimiques, nous sommes donc capables de résoudre le problème de la *mesure de l'intensité des forces chimiques*. Si deux substances analogues (par exemple, deux acides) produisent, dans les mêmes conditions, des réactions analogues avec des vitesses différentes, nous devons attribuer une plus grande intensité aux forces chimiques de la substance qui correspond à la plus grande vitesse. De même, si deux acides se partagent une même base, nous dirons que le plus énergique est celui qui, après que l'équilibre est établi, a neutralisé la plus forte proportion de base.

Je voudrais appeler l'attention, à ce propos, sur une erreur que l'on peut faire, et qui a été faite en effet, dans quelques circonstances. Les mots « vitesse » et « force », appliqués aux réactions chimiques, n'ont pas leur signification dynamique ordinaire, mais sont employés dans un sens purement figuratif. La vitesse chimique n'est pas le rapport d'un espace parcouru au temps correspondant, mais le rapport d'une quantité de substance transformée au temps nécessaire pour cette transformation. De même, la force chimique n'est pas une cause de mouvement, mais de transformation chimique.

Nous ne pouvons donc, en aucune façon, appliquer directement aux phénomènes chimiques les théorèmes de dynamique relatifs aux forces et aux vitesses. Il est vrai, comme on l'a fait voir, qu'il existe certaines ressemblances; mais il y a aussi des différences importantes.

Le principal exemple de ces différences est qu'une action impulsive

d'une force ne produit pas, comme en dynamique, un mouvement permanent (uniforme). Une réaction chimique dure seulement tant qu'agit la force chimique et lui est à chaque instant proportionnelle. Si nous cherchons une analogie dynamique, nous la trouverons dans le mouvement d'un corps au sein d'un fluide très visqueux.

D'après les relations générales qu'on vient d'indiquer, les méthodes pour la détermination des constantes des réactions chimiques se divisent en deux groupes : les méthodes cinétiques ou de vitesse, et les méthodes statiques ou d'équilibre. Nous commencerons par ces dernières, qui sont les plus anciennes, et dont l'application est, jusqu'à un certain point, plus simple, car elles comportent une variable de moins (le temps).

Pour déterminer les proportions des masses actives dans un équilibre chimique, on emploie deux méthodes, désignées brièvement, mais pas très exactement, par les mots *chimique* et *physique*. Ces deux méthodes sont le plus souvent employées séparément, mais quelquefois ensemble. La méthode chimique est appliquée à l'équilibre hétérogène. La séparation des différents produits et l'analyse chimique des substances séparées est ici possible, l'analyse donnant directement, en général, les nombres que l'on cherche. On a déjà donné plusieurs exemples dans la discussion de l'équilibre hétérogène.

Les méthodes physiques sont principalement employées dans le cas des systèmes homogènes, lorsque la séparation mécanique des composants n'est pas possible et que l'analyse chimique ne donne pas d'indication sur les grandeurs cherchées. Elles reposent sur ce principe que l'on peut tirer des conclusions relativement aux réactions chimiques et aux états de distribution de la mesure des phénomènes physiques qui les accompagnent, ou des propriétés physiques qui varient avec la distribution chimique des éléments. La théorie de ces méthodes fut donnée pour la première fois par Steinheil en 1843 ; plus tard, en 1848, Hofmann, à l'instigation de Kirchhoff, les développa d'une façon analogue.

En général, toute propriété physique qui reste inaltérée pour les éléments d'un composé, qu'ils soient combinés ou séparés, et pour la mesure de laquelle on possède des instruments suffisamment précis, peut être employée comme moyen d'analyse quantitative.

Dans le cas important des solutions aqueuses, les méthodes physiques prennent la forme suivante. Soit une propriété qui peut être représentée comme somme de deux termes séparés, chacun d'eux étant proportionnel à la quantité de l'une des substances présentes, et qui possède une valeur A , pour le mélange des substances réagissantes.

Si les quantités de ces substances sont p, q, p', q' , pour garder les mêmes lettres que précédemment, et si $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ sont les coefficients de proportionnalité des différentes substances par rapport à la propriété en question, nous avons l'équation :

$$A = \alpha p + \beta q + \alpha' p' + \beta' q'.$$

Supposons maintenant qu'une réaction se produise, que la quantité ξ de p et q disparaisse, et que la même quantité de p' et q' soit formée. La propriété prendra une nouvelle valeur A' correspondant à la formule :

$$A' = \alpha(p - \xi) + \beta(q - \xi) + \alpha'(p' + \xi) + \beta'(q' + \xi),$$

d'où :

$$\xi = \frac{A - A'}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}$$

de cette façon la distribution des substances dans la solution peut être déterminée, si l'on connaît les quatre coefficients $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$, et la valeur totale de la propriété avant et après la réaction.

La méthode cesse malheureusement d'être applicable dans un cas qui se présente constamment. Ce cas est celui où il existe entre les coefficients la relation :

$$\alpha + \beta = \alpha' + \beta' \text{ ou } \alpha + \beta - \alpha' - \beta' = 0.$$

Alors le dénominateur de l'expression de ξ est nul, et comme

$$A - A' = \xi(\alpha + \beta - \alpha' - \beta')$$

$A - A'$ est aussi égal à 0; par suite, l'expression de ξ prend la forme indéterminée $\frac{0}{0}$. La propriété A garde la même valeur, quel que soit ξ , et ne peut servir, par suite, à déterminer cette grandeur.

Ce cas critique se présente presque toujours lorsque les quatre substances M, N, M', N' sont des composés binaires analogues, tels que des sels neutres ou des éthers. Pour la plupart des propriétés de telles substances, les différences horizontales et verticales sont nulles dans la

table que nous avons souvent employée.

$$\begin{array}{lll} f(a + b) & f(a + b') & f(a + b'') \\ f(a' + b) & f(a' + b') & f(a' + b'') \\ f(a'' + b) & f(a'' + b') & f(a'' + b'') \end{array}$$

Ici $a, a', \dots, b, b', \dots$ sont les composants, et $f(a + b) \dots$ les propriétés des composés en question.

Nous avons, par exemple :

$$f(a + b) - f(a + b') = f(a' + b) - f(a' + b').$$

Comme les substances M et N peuvent se transformer en M' et N' les coefficients ont les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{l} \alpha = f(a + b) \\ \beta = f(a' + b') \\ \alpha' = f(a + b') \\ \beta' = f(a' + b). \end{array}$$

La relation citée plus haut devient :

$$\begin{array}{l} \alpha - \alpha' = \beta - \beta' \\ \text{ou :} \quad \alpha - \beta - \alpha' + \beta' = 0. \end{array}$$

Ce qui correspond au cas critique.

Nous n'avons même pas besoin de cette démonstration algébrique pour voir que la méthode est inapplicable dans les conditions données. La signification de la loi des différences constantes dans les propriétés est contenue dans le fait que ces propriétés dépendent seulement de la nature des composants et non de leur distribution.

Gladstone fut le premier qui appliqua d'une manière systématique les méthodes physiques à la solution des problèmes d'affinité. D'après ses recherches, on voit tout d'abord la multiplicité des formes que peuvent prendre, suivant les circonstances, les méthodes physiques. Outre les changements de couleur, qu'il employa d'abord de préférence, il considéra successivement la fluorescence, la polarisation circulaire, et les phénomènes de diffusion. Il ne développa la méthode au point de vue quantitatif que d'une façon partielle, car il n'y avait pas alors grand intérêt à cela, aucune théorie n'ayant été développée pour ces phénomènes.

Si la distribution n'a pas d'influence sur la propriété, il est évident

que la mesure de cette propriété ne peut conduire à aucune conclusion relative à la distribution.

Le premier exemple de méthode physique complètement développée est dû à Julius Thomsen (1869), qui déduit de ses recherches calorimétriques toutes les informations nécessaires sur la distribution des substances dans un liquide homogène.

Les coefficients α , β , α' , β' sont ici simplement des quantités d'énergie. Si nous examinons, par exemple, l'action du fluorure de sodium sur l'acide chlorhydrique, donnant de l'acide fluorhydrique et du chlorure de sodium, nous aurons :

α	énergie de 1 équivalent de fluorure de sodium
β	— — — — — acide chlorhydrique
α'	— — — — — chlorure de sodium
β'	— — — — — acide fluorhydrique.

Dans l'équation :

$$\xi = \frac{A - A'}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}$$

A désigne l'énergie de l'état initial, A' l'énergie de l'état d'équilibre; $A - A'$ est donc l'effet thermique produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fluorure de sodium. Le dénominateur est la différence d'énergie entre le fluorure de sodium plus l'acide chlorhydrique, et le chlorure de sodium plus l'acide fluorhydrique, c'est-à-dire l'effet thermique correspondant à la transformation totale du premier système dans le second. Pour le déterminer, il est nécessaire de transformer le fluorure de sodium en soude et acide fluorhydrique et de neutraliser la soude par l'acide chlorhydrique; la grandeur en question est donc simplement la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides.

La chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique est 162,7 K; celle de l'acide chlorhydrique, 137,4 K; la différence est 25,3 K; nous avons donc :

$$\alpha + \beta - \alpha' - \beta' = - 25,3 \text{ K.}$$

D'autre part, quand un équivalent d'acide chlorhydrique agit sur un équivalent de fluorure de sodium, on observe une absorption de cha-

leur de 23,6 K ; en substituant ces valeurs, on obtient :

$$\xi = \frac{-23,6}{-25,3} = 0,933$$

Donc, dans cette réaction, 0,933 de l'équivalent, ou 93,3 pour cent de l'acide fluorhydrique sont mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Pour arriver à ce résultat, nous avons admis tacitement qu'il n'y a pas d'autre altération de l'énergie que celle qui est due à la double décomposition. Cette supposition n'est pas toujours correcte ; les substances en présence agissent parfois dans une tout autre direction, et il faut effectuer des corrections correspondantes. Pour cela, on détermine, par des expériences spéciales, l'effet thermique des réactions secondaires et on le retranche de la différence $A - A'$. La formule est alors :

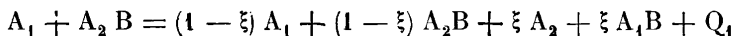
$$\xi = \frac{A - A' - q}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}$$

Dans beaucoup de cas on se heurte à la difficulté que q est lui-même une fonction de la valeur ξ que l'on cherche à déterminer. Le plus simple est alors de calculer les valeurs de A et de q pour certaines valeurs arbitraires de ξ qui comprennent la valeur réelle, et l'on opère ensuite, avec une exactitude suffisante, par interpolation.

La détermination de la chaleur de neutralisation devient plus difficile si les bases sur lesquelles on opère sont insolubles. Mais, comme, pour déterminer les rapports de distribution, il n'est pas nécessaire de connaître les chaleurs de neutralisation elles-mêmes, mais seulement la différence, on peut éviter les déterminations directes au moyen du théorème suivant :

La différence entre les chaleurs de neutralisation de deux acides A_1 et A_2 par la même base B_1 est égale à la différence entre les effets thermiques de l'action de A_1 sur le sel A_2B et de A_2 sur le sel A_1B .

On peut facilement démontrer ce théorème au moyen des équations d'énergie correspondantes. Supposons que l'action de A_1 sur A_2B produise la quantité ξ de A_2 et de A_1B ; l'effet thermique correspondant Φ_1 a une valeur déterminée par l'équation :



Dans l'action inverse, on atteint le même état final, puisque les mêmes

composants sont présents dans les mêmes proportions ; l'équation d'énergie est donc :

$$A_2 + A_1B = \xi A_2 + \xi A_1B + (1 - \xi) A_1 + (1 - \xi) A_2B + Q_2.$$

En retranchant, on a :

$$A_1 + A_2B - A_2 - A_1B = Q_1 - Q_2.$$

Or les chaleurs de neutralisation, W_1 et W_2 , sont données par les équations :

$$\begin{aligned} A_1 + B &= A_1B + W_1 \\ A_2 + B &= A_2B + W_2 \end{aligned}$$

La soustraction donne :

$$A_1 - A_2 - A_1B + A_2B = W_1 - W_2,$$

et si l'on compare avec la différence précédente :

$$Q_1 - Q_2 = W_1 - W_2,$$

ce qu'il fallait démontrer.

La formule s'applique, qu'il y ait des réactions secondaires ou non ; ces réactions n'influencent en effet que le second membre des équations qui contiennent Q_1 et Q_2 , et de la même façon, de sorte qu'elles disparaissent dans la soustraction.

Thomsen a prouvé par des expériences directes sur des bases solubles que les différences déterminées directement sont identiques avec celles que l'on détermine indirectement. Ce résultat justifie la supposition que nous avons faite, que dans les deux réactions opposées on arrive au même état final.

Un autre procédé, qui s'applique aussi souvent que la méthode calorimétrique, et d'une façon plus aisée, est la *méthode volumétrique*, basée sur la mesure des volumes spécifiques. L'emploi des poids spécifiques pour la détermination quantitative d'une substance dissoute est des plus anciennes et occupe de nos jours une place importante dans la science et l'industrie. Il est donc étonnant que l'on ait attendu si longtemps, pour appliquer cette méthode à déterminer la distribution des substances dans des solutions homogènes.

Les premières expériences furent faites par Tissier, en 1859. Plus tard, Ostwald (1879) fit de nombreuses mesures, par cette méthode, relativement au partage de différentes bases entre deux acides agissant simultanément. Nous nous contenterons d'indiquer ici la des-

cription générale de la méthode; les résultats seront exposés plus loin.

Si d est le poids spécifique d'un liquide, son volume spécifique est $\frac{1}{d}$, volume occupé par l'unité de poids. Multiplions ce volume par le poids d'une solution contenant 1 gramme-molécule de la substance considérée, nous aurons le volume moléculaire de la solution. Quand on mélange diverses solutions susceptibles de réagir mutuellement, et qu'on laisse la réaction se produire, on voit que le volume moléculaire du mélange est différent de la somme des volumes des composants.

La variation du volume moléculaire, par neutralisation, est proportionnellement plus grande et plus variée que cela n'a lieu avec les chaleurs de neutralisation, de sorte que le cas critique, dans lequel la méthode ne donne pas de résultat, se présente beaucoup moins fréquemment que dans la méthode calorimétrique. Le principe, cependant, n'est pas différent, et la formule :

$$\xi = \frac{A - A'}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}$$

s'applique encore à condition de changer d'une façon correspondante la signification des différentes lettres. $\beta' - \alpha$ et $\beta - \alpha'$ sont, non plus, les chaleurs de neutralisation, mais les variations de volume produites lors de la neutralisation, tandis que $A - A'$ est le changement de volume produit par l'action d'un acide sur le sel neutre de l'autre. S'il se produit des actions secondaires, nous avons la formule corrigée :

$$\xi = \frac{A - A' - g}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}$$

g étant le changement de volume produit par les réactions secondaires.

Les expériences peuvent être facilement exécutées, avec une grande précision, au moyen du pycnomètre de Sprengel. Le procédé est le même que pour les déterminations ordinaires de densité; la température doit être soigneusement maintenue constante et, si le pycnomètre contient de 20 à 30 grammes, l'erreur n'est que de quelques unités du cinquième ordre décimal. Les solutions doivent avoir une concentration déterminée. Ostwald les préparait de telle façon qu'un kilogramme de solution contint un gramme-molécule de chaque acide

ou base, ce qui rendait particulièrement simple la conversion du volume spécifique en volume moléculaire. Il est évident qu'on peut aussi préparer des solutions correspondant à une formule déterminée, comme le fait Thomsen, pour ses recherches calorimétriques.

Par exemple, le volume spécifique d'une solution de potasse, contenant 56^{gr},4 de KOH par kilogramme est de 0,950668; celui d'une solution correspondante d'acide nitrique est de 0,966623; les volumes moléculaires sont 950^{cm.°},668 et 966^{cm.°},623. Après mélange de poids égaux des deux solutions, le volume spécifique de la solution de nitrate de potassium obtenue est de 0,968669; le volume moléculaire (comme il y a maintenant 2 000 grammes de solution) est donc 1 937^{cm.°},338, tandis que la somme des volumes moléculaires de l'acide et de la base est seulement 1 917^{cm.°},291. Par la neutralisation il y a donc une augmentation de volume de 20^{cm.°},047.

Dans le cas des bases insolubles, nous avons un théorème exactement semblable au théorème thermochimique correspondant, en substituant les mots « changement de volume » aux mots « effet thermique ». La démonstration est la même, car les volumes peuvent être ajoutés ou retranchés exactement comme les quantités d'énergie. Comme il faut alors moins d'expériences que pour la mesure directe de la variation de volume par neutralisation, nous devons préférer cette méthode dans tous les cas.

La même différence peut aussi être obtenue d'une autre manière qui n'a pas d'équivalent en thermochimie, par suite de notre incapacité à déterminer les valeurs absolues des quantités d'énergie. Le théorème est le suivant :

Si l'on retranche les volumes moléculaires des deux acides des volumes moléculaires des deux sels, la différence des restes est égale à la différence des variations de volume par neutralisation.

Désignons les volumes des solutions salines par (A₁B) et (A₂B), ceux des acides par (A₁) et (A₂) et le volume inconnu (ou hypothétique) de la base dissoute par (B); nous aurons :

$$\begin{aligned}(A_1B) &= (A_1) + (B) + W_1 \\ (A_2B) &= (A_2) + (B) + W_2,\end{aligned}$$

où W₁ et W₂ sont les variations de volume lors de la neutralisation, le volume de la solution saline étant évidemment égal à la somme des volumes de l'acide et de la base, plus la variation de volume ¹.

¹ On suppose qu'il y a exactement autant d'eau dans la solution saline que dans la solution de l'acide et de la base ensemble.

En retranchant, on a :

$$(A_1B) - (A_1) - \{ (A_2B) - (A_2) \} = W_1 - W_2,$$

ce qui démontre le théorème.

Pratiquement, le principe est de peu d'utilité, car nous devons, en outre, déterminer le volume de la solution qui contient les deux acides, et par suite n'évitons aucune mesure. D'autre part, la relation est très importante, car elle nous permet de juger si la composition des solutions est exacte; en effet, s'il n'en est pas ainsi, les différences obtenues par les deux méthodes ne concordent pas.

Comme exemple de l'application de ces deux principes, considérons la mesure de l'affinité relative des acides sulfurique et nitrique pour l'oxyde cuivrique. On trouve les volumes moléculaires suivants :

1.	Cu (AzO ³) ²	3847,4
2.	CuSO ⁴	3840,3
3.	(AzO ³ H) ²	1933,2
4.	SO ⁴ H ²	1936,8
5.	Cu (AzO ³) ² , SO ⁴ H ²	5780,8
6.	CuSO ⁴ (AzO ³ H) ²	5781,3

L'égalité de 5 et 6 montre que les solutions avaient bien la composition voulue et, de plus, que la distribution finale est indépendante du mode opératoire. Pour avoir les valeurs de Q₁ et de Q₂, nous devons retrancher 6 de 2 + 3, et 5 de 1 + 4; nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} Q_1 &= 7,8 \\ Q_2 &= - 3,4 \end{aligned}$$

La différence Q₁ - Q₂ = 11,2. D'après le second théorème, elle doit être la même que la différence (1 - 3) - (2 - 4); or on trouve 10,7, ce qui est suffisamment approché.

Comme réaction secondaire, nous avons celle de l'acide sulfurique sur le sulfate, qui est considérable, et celle de l'acide azotique sur l'azotate, qui est plus faible; leur somme est égale à 1,2⁴.

Nous avons donc :

$$\xi = \frac{7,8 - 1,2}{11,2} = 0,59$$

C'est-à-dire que l'acide nitrique décompose le sulfate de cuivre de telle

⁴ Nous omettons ici l'indication des nombres relatifs aux réactions secondaires respectives, et les détails du calcul d'approximation.

façon que 59 0/0 de l'acide sulfurique sont mis en liberté, 41 0/0 de l'acide nitrique restant libres.

La méthode volumétrique peut facilement être étendue aux températures basses ou élevées, ce qui entraîne des difficultés considérables avec la méthode calorimétrique. Il suffit de déterminer la dilatation des liquides dont on a comparé les volumes, pour avoir toutes les données nécessaires au calcul de la répartition des bases entre les acides, à toute température. Pour le détail de ces mesures de dilatation, il faut se reporter aux mémoires originaux. On indiquera seulement ici qu'il convient de faire ces mesures à un petit nombre de températures, en les maintenant constantes au moyen d'un thermostat, ou en faisant les observations dans le voisinage immédiat, au dessus et au dessous, et interpolant ensuite les résultats.

De cette façon, on évite les calculs laborieux des formules d'interpolation, qui, outre qu'elles nécessitent un temps considérable, diminuent toujours l'exactitude des résultats. Ostwald (1877) a donné un exemple de ce procédé, dont on discutera plus loin les résultats particuliers. L'exactitude de ces déterminations est la même que celle de la mesure des densités avec le pycnomètre de Sprengel, l'erreur étant de quelques unités du cinquième ordre décimal.

Nous avons vu dans la première partie que le pouvoir réfringent spécifique $\frac{n-1}{d}$ (n étant l'indice de réfraction, et d la densité) dépend presque entièrement de la nature chimique de la substance, et non de l'arrangement de ses composants. Or, comme on vient de voir que la densité des solutions peut être utilisée à déterminer leur constitution, il en résulte que l'indice de réfraction diminué de 1, qui est proportionnel à la densité, peut être employé dans le même but.

Cette méthode d'analyse physique fut appliquée par Steinheil; elle fut employée pour déterminer le partage d'une base entre deux acides et donna des résultats exactement conformes à ceux que fournit l'étude des changements de volume.

Quant au mode de mesure, on aura des résultats très précis au moyen du spectromètre; la principale difficulté est de maintenir la température constante. Pour effectuer les calculs, on peut prendre comme variables les différences entre les indices de réfraction observés et l'indice de l'eau; dans la neutralisation, par exemple, on compare la somme de ces différences relatives à l'acide et à la base au double de la différence observée pour la solution saline résultante. Il est plus simple, cependant, d'effectuer le calcul avec les indices de

réfraction eux-mêmes, ce qui ne change pas le résultat. Il est vrai que, si l'on considère l'indice de réfraction comme étant simplement le rapport de deux sinus, le calcul n'a aucune signification ; mais, si on regarde les indices comme étant la valeur numérique du temps nécessaire à la lumière pour parcourir un espace donné dans la solution que l'on examine (le temps correspondant dans le vide étant pris pour unité), le calcul est susceptible d'une interprétation physique ; nous comparons, en effet, les temps nécessaires pour traverser soit les solutions d'acide et de base successivement, soit le mélange de ces solutions.

A ce point de vue, il faut que les volumes égaux des solutions contiennent des quantités équivalentes des différentes substances, comme cela a lieu pour les liqueurs titrées employées en analyse. Si les solutions contiennent des quantités équivalentes dans des poids égaux, il vaudra mieux considérer l'inverse des indices de réfraction.

Considérons, comme exemple, la neutralisation de la potasse par l'acide nitrique. L'indice de réfraction de la solution normale de potasse est 1,34357, celui de la solution normale d'acide nitrique 1,34076. En en mélangeant des volumes égaux, on obtient une solution de nitrate de potassium dont l'indice de réfraction est 1,33768. Nous avons donc :

Potasse.	1,34357
Acide nitrique	1,34076
	<u>2,68433</u>
Nitrate de potassium.	2,67536
Différence.	0,00897

Le nombre 0,00897 est aussi caractéristique de la combinaison de l'acide nitrique et de la potasse que la chaleur de neutralisation ou le changement de volume, et, si l'on trouve des valeurs différentes pour deux acides, on pourra s'en servir pour déterminer le partage d'une base entre ces acides, la formule restant la même qu'auparavant.

La méthode optique présente sur la méthode volumétrique l'avantage qu'elle peut être employée avec de très petites quantités de substances ; quelques centimètres cubes suffisent pour une détermination. D'autre part, elle est moins exacte, car, quoique les indices eux-mêmes puissent être obtenus avec une très grande précision, leurs variations, qui nous intéressent seules, sont si petites que l'erreur expérimentale avec un goniomètre donnant les cinq secondes est encore cinq fois plus grande que dans la méthode volumétrique.

La *photométrie* fournit un autre moyen d'utiliser la lumière pour l'analyse physique. La méthode est fondée sur le principe que la quantité

de lumière absorbée dans le passage d'un rayon à travers un milieu est fonction de l'épaisseur ou aussi de la densité de ce milieu. Imaginons qu'on fasse passer dans le milieu une quantité de lumière I_0 ; d'après les lois de la photométrie, nous savons qu'une couche très mince absorbe une fraction définie α . La lumière restante est diminuée de la même fraction dans la couche suivante, et ainsi de suite. Nous avons donc les séries suivantes :

Couche	Lumière absorbée	Lumière transmise
0 — 1	αI_0	$(1 - \alpha) I_0$
1 — 2	$(1 - \alpha) \alpha I_0$	$(1 - \alpha) I_0 - (1 - \alpha) \alpha I_0 = (1 - \alpha)^2 I_0$
2 — 3	$(1 - \alpha)^2 \alpha I_0$	$(1 - \alpha)^2 I_0 - (1 - \alpha)^2 \alpha I_0 = (1 - \alpha)^3 I_0$
3 — 4	$(1 - \alpha)^3 \alpha I_0$	$(1 - \alpha)^3 I_0 - (1 - \alpha)^3 \alpha I_0 = (1 - \alpha)^4 I_0$

etc.

La lumière I transmise à travers n couches est ainsi $(1 - \alpha)^n I_0$. Supposons qu'il y ait n couches dans l'unité de longueur (1 centimètre)

$$I_1 = (1 - \alpha)^n I_0$$

$$\log I_1 = \log I_0 - a,$$

si l'on désigne par a le logarithme de $(1 - \alpha)^n$.

L'intensité I_2 de la lumière qui a traversé $2n$ couches (2 centimètres) est, d'après la formule

$$I_2 = (1 - \alpha)^{2n} I_0$$

$$\log I_2 = \log I_0 - 2a,$$

et en général pour l'intensité de la lumière transmise à travers une couche de m centimètres, nous avons :

$$\log I_m = \log I_0 - ma,$$

d'où

$$m = \frac{1}{a} (\log I_0 - \log I_m).$$

Ainsi, si nous connaissons le *coefficient d'absorption*, a , nous pouvons déterminer l'épaisseur m .

Ce résultat semble de peu d'utilité à première vue, car nous pouvons déterminer l'épaisseur beaucoup plus facilement. Mais nous avons déjà dit qu'il est possible de déterminer la densité ou la concentration, de la même façon que l'épaisseur. L'expérience a montré qu'une couche de 10 centimètres d'épaisseur d'une solution à 1 0/0

d'une substance absorbante produit la même absorption qu'une couche de 5 centimètres d'une solution à 2 0/0 de la même substance, etc. Si nous examinons des couches de 1 centimètre d'épaisseur, contenant des quantités différentes de substance, l'expression $m = \frac{1}{a} (\log I_0 - \log I_m)$ est proportionnelle à la concentration, de sorte que l'équation nous permet de calculer la concentration d'après les intensités des lumières incidente et transmise.

La mesure de l'intensité s'effectue au moyen d'un photomètre permettant de mesurer l'intensité relative à une longueur d'onde déterminée, car les considérations précédentes s'appliquent seulement à la lumière homogène.

L'appareil de Vierordt est un spectroscope ordinaire, de grandes dimensions, dans lequel la fente est modifiée de telle façon que la partie mobile est divisée en deux parties que l'on peut mouvoir indépendamment au moyen de vis micrométriques. Le spectre se trouve ainsi divisé en deux portions contiguës, dont on peut faire varier les intensités d'une façon indépendante. Si, devant l'une des moitiés de la fente, on met une substance absorbante, par exemple un verre coloré, le spectre d'absorption apparaîtra au-dessus ou au-dessous du spectre primitif. Si maintenant, au moyen de deux écrans placés devant l'oculaire de la lunette, on supprime tout le spectre, sauf une bande déterminée, on pourra, en élargissant ou rétrécissant les deux moitiés de la fente, arriver à rendre égales les deux intensités. Les intensités des lumières incidente et transmise sont alors inversement proportionnelles aux largeurs des fentes.

Quand la demi-fente est mobile d'un côté seulement, ce qui est le cas ordinaire dans les spectroscopes, la teinte du champ spectral est modifiée, et cela rend difficile la comparaison des deux portions. Krüss a évité cet inconvénient en rendant symétrique l'élargissement de la fente; Glan et Hüfner, au contraire, préfèrent réduire l'intensité au moyen d'un système polarisant, au lieu de modifier la fente. Vierordt lui-même a obvié à la difficulté en employant des verres fumés pour obtenir une égalisation approximative des intensités: après quoi il termine au moyen d'un léger élargissement de la fente.

Gladstone, le premier, appliqua la mesure de la rotation du plan de polarisation à la détermination des équilibres chimiques. Jellet fit des mesures quantitatives très exactes sur l'union des acides avec les alcaloïdes. Le procédé repose sur le même principe que les autres méthodes physiques. Les alcaloïdes naturels sont presque tous optiquement actifs, et à différents degrés quand ils sont libres ou à l'état de sels.

Soient α et α' les rotations de deux alcaloïdes; β et β' , celles des sels qu'ils forment avec un même acide; nous avons encore l'équation :

$$\xi = \frac{A - A'}{\alpha + \beta - (\alpha' + \beta')}.$$

Il est à peine besoin de faire remarquer que l'angle de rotation se rapporte à des quantités équivalentes, c'est-à-dire à des colonnes de liquide de longueurs telles qu'elles contiennent des quantités de substances proportionnelles aux poids représentés par les formules.

Tandis que la chaleur de neutralisation, le changement de volume et l'indice de réfraction donnent des méthodes dont l'application, directe ou indirecte, est excessivement générale, la méthode photométrique et celle qui est basée sur la polarisation rotatoire ne sont applicables qu'à un petit nombre de substances. La méthode magnétique, étudiée exclusivement par Gustave Wiedemann, est d'un usage encore plus limité, puisque, pratiquement, elle ne s'applique qu'à une seule base.

L'oxyde ferrique colloïdal, préparé par dialyse d'un sel de fer, ou par dissolution de l'hydrate dans un sel ferrique (et par suite se trouvant mélangé à ce dernier), est moins fortement magnétique que lorsqu'il est combiné à un acide. Si le magnétisme du sel est égal à 100, celui de l'oxyde colloïdal est égal à 22, d'après les mesures les plus récentes. Les expériences antérieures donnaient 16,8 et 15,7; Wiedemann adopte 16 comme valeur correcte.

Si maintenant on trouve que le magnétisme d'une solution ferrique est représenté par m pour l'unité de poids, celui de l'oxyde complètement combiné étant 100, on aura :

$$m = 100 (1 - x) + 16x,$$

x étant la quantité d'oxyde colloïdal. En transformant, on a :

$$x = \frac{100 - m}{84}$$

Par suite, en déterminant le magnétisme de l'unité de poids, on peut connaître la proportion d'oxyde ferrique qui se trouve à l'état libre dans la solution.

Cette proportion devient nulle en présence d'un grand excès d'acide. Si, d'autre part, l'acide et l'oxyde sont en proportions à peu près équivalentes, l'action chimique de l'eau met en liberté une partie de l'acide qui augmente avec la quantité d'eau employée. Ainsi, dans différentes solutions de chlorure ferrique, contenant dans 10 centimètres cubes des quantités de fer indiquées

en f , on trouve les proportions indiquées en x , d'oxyde colloïdal :

I		II	
f	x	f	x
1,606	0,014	1,491	0,032
1,207	0,012	1,119	0,043
0,808	0,025	0,747	0,056
0,404	0,032	0,375	0,083
0,202	0,036	0,184	0,097
0,138	0,092	0,129	0,117
0,071	0,112	0,062	0,141

Les solutions de la table I contiennent 0,70/0 de chlore, celle de la table II, 3,1 0/0 de moins que la formule FeCl_3 . Aussi, en II, la décomposition est-elle plus avancée.

Si pour diluer on emploie de l'alcool au lieu de l'eau, il ne se produit pas de décomposition, même à une grande dilution, de sorte que nous avons évidemment, de la part de l'eau, une action de masse très caractérisée.

L'azotate ferrique et le sulfate ferrique, ce dernier surtout, sont encore beaucoup plus décomposés par l'eau.

Quand la température s'élève, la fraction décomposée augmente. En ayant soin de tenir compte de l'influence de la température sur l'intensité du magnétisme lui-même, on a trouvé que l'action de la chaleur était presque nulle sur le chlorure ferrique, mais qu'elle augmentait considérablement la décomposition du sulfate et du nitrate ferriques.

Les méthodes ordinaires de l'analyse chimique peuvent, en tous cas, être appliquées à vérifier quel est l'état d'équilibre, quand le système est *hétérogène*, car, si l'on part d'un état initial connu, l'état final sera déterminé si l'on peut estimer la quantité de l'un des corps qu'il contient, ce qui sera toujours possible, dans les systèmes hétérogènes, en séparant mécaniquement les diverses parties et les analysant individuellement.

Le lecteur pourra vérifier cela en considérant les exemples d'équilibre hétérogène qui ont été indiqués précédemment. Toutes les fois que l'on a affaire à un changement d'état d'aggrégation, dissolution, modification allotropique, action des acides sur les sels insolubles, décomposition de la vapeur d'eau par le fer, du carbonate de baryum par le sulfate de potassium, les grandeurs nécessaires à la détermination complète de l'état d'équilibre peuvent toujours être déterminées immédiatement, soit par les méthodes ordinaires de l'analyse en poids ou en volume, soit par des procédés analytiques plus ou moins simples. Il n'y a pas besoin de discuter spécialement ici les méthodes chimiques pour la détermination des équilibres.

Il faut mentionner que les méthodes chimiques sont applicables même dans certains cas d'équilibre homogène, notamment quand la réaction s'effectue si lentement que les opérations analytiques peuvent être effectuées dans un temps assez court pour que l'état d'équilibre ne se modifie pas sensiblement. Berthelot et Péan de Saint-Gilles utilisèrent cette remarque dans leur étude sur l'éthérification, en dosant l'acide libre au moyen du tournesol et de l'eau de baryte, lorsque l'équilibre était atteint. Les expériences de Krecke (1871) sont basées sur le même principe, dont l'application dans ce cas est douteuse ; il détermina les quantités d'oxyde ferrique colloïdal, séparé des solutions diluées dans des conditions déterminées, en le précipitant sous sa forme ordinaire par addition d'une solution de sel marin.

Ostwald se plaça dans des conditions analogues, comme on le verra plus loin, dans ses études sur la vitesse des réactions chimiques.

CHAPITRE II

AFFINITÉ ENTRE LES ACIDES ET LES BASES

Parmi les innombrables réactions chimiques qu'il est important de connaître au point de vue théorique et pratique, le phénomène de la neutralisation occupe une place prépondérante. La similitude générale de la réaction effectuée avec les bases et les acides les plus divers nous permet d'effectuer une étude comparative dans un champ très étendu. L'étude des actions qui prennent place dans la formation et la double décomposition des sels a pris de très bonne heure l'avance dans la science, car c'est dans l'examen de ces phénomènes que Richter découvrit les premières lois de masse en chimie. Une part analogue leur appartient en ce qui concerne les lois de l'énergie chimique.

Quand un acide agit sur un sel, il déplace partiellement l'acide de ce dernier et s'unit avec la base « proportionnellement à sa quantité et à son affinité ». Si l'on a pris des quantités équivalentes, le rapport de distribution de la base est une mesure de l'affinité.

Ce mode de mesure de l'affinité fut essayé par Julius Thomsen dès 1854, mais c'est seulement en 1868 qu'il commença sur ce point une étude systématique et étendue. On a déjà indiqué (p. 375) le détail de ces expériences ; il suffira donc de quelques remarques supplémentaires pour exposer les résultats obtenus.

Dans ces expériences, on fait agir un acide sur une quantité équivalente du sel de sodium d'un autre acide. Dans l'équation générale d'équilibre on a alors :

$$p = q = 1 \quad \text{et} \quad p' = q' = 0.$$

Donc

$$c(1 - \xi)^2 = c'\xi^2$$

$$\frac{(1 - \xi)^2}{\xi^2} = \frac{c'}{c},$$

et

$$\frac{1 - \xi}{\xi} = \sqrt{\frac{c'}{c}}$$

$1 - \xi$ est la portion du sel neutre qui reste indécomposée et, par suite, aussi, la portion de base qui reste combinée au premier acide, tandis que ξ est la portion décomposée et représente aussi la fraction de la base qui s'est unie au nouvel acide. Le rapport $\frac{1 - \xi}{\xi}$ est donc la mesure de l'*affinité chimique relative* des deux acides.

Thomsen, qui croyait que l'effet thermique mesurait l'affinité, employait le terme nouveau: *avidité*.

Cela est d'autant moins nécessaire qu'il n'y a aucune relation apparente entre l'effet thermique et le rapport de distribution. Par exemple, l'acide sulfurique a une chaleur de neutralisation beaucoup plus forte que l'acide azotique; néanmoins, ce dernier déplace les deux tiers de l'acide sulfurique du sel de sodium; il faut donc considérer, contrairement à l'opinion généralement reçue, que l'acide nitrique, comme d'ailleurs l'acide chlorhydrique, est « plus fort » que l'acide sulfurique.

La meilleure mesure de l'activité chimique de deux acides est en réalité la vitesse spécifique de la réaction c . Au moyen des expériences déjà décrites, nous ne pouvons obtenir directement cette vitesse; nous déterminerons seulement son rapport avec d'autres coefficients semblables. D'après la formule, le rapport $\frac{(1 - \xi)^2}{\xi^2}$ est égal au rapport des coefficients de vitesse $\frac{c'}{c}$. *Le rapport des coefficients de vitesse est égal au carré du rapport des avidités.*

La table suivante contient une série d'avidités ou affinités relatives calculées par Thomsen d'après ses propres expériences. Les nombres sont rapportés à l'acide chlorhydrique pris comme unité, et sont relatifs à un équivalent d'acide agissant sur un équivalent de sel de sodium. Ce sont seulement des valeurs approximatives, comme Thomsen lui-même a soin de le faire remarquer.

Acides	Avidité	Chaleur de neutralisation
<i>Chlorhydrique</i>	1,00	137 K
<i>Azotique</i>	1,00	137 »
<i>Bromhydrique</i>	0,89	138 »
<i>Iohydrique</i>	0,70	137 »
<i>Sulfurique</i>	0,49	157 »
<i>Sélénique</i>	0,45	152 »
<i>Trichloracétique</i>	0,36	139 »
<i>Orthophosphorique</i> (PO^4H^3).	0,25	148 »
<i>Oxalique</i>	0,24	141 »
<i>Monochloracétique</i>	0,09	143 »
<i>Fluorhydrique</i>	0,05	163 »
<i>Tartrique</i>	0,05	127 »
<i>Citrique</i>	0,05	130 »
<i>Acétique</i>	0,03	134 »
<i>Borique</i> (BO^3H^3)	0,01	100 »
<i>Silicique</i>	0,00	52 »
<i>Cyanhydrique</i>	0,00	28 »

Les nombres ont la signification suivante : si, par exemple, un équivalent d'acide sulfurique agit sur un équivalent de monochloracétate de sodium, la soude se partage entre les deux acides dans le rapport de 0,49 à 0,09.

De ce que

$$\frac{1 - \xi}{\xi} = \frac{0,49}{0,09}$$

il résulte que $\xi = 0,155$, c'est-à-dire que l'acide monochloracétique retient 15,5 0/0 de la soude, tandis que l'acide sulfurique se combine avec le reste, soit 84,5 0/0.

On a indiqué également les chaleurs de neutralisation. Il suffit de les examiner pour voir qu'elles n'ont rien à faire avec les avidités. Les plus grandes chaleurs de neutralisation appartiennent aux acides sulfurique, fluorhydrique, sélénique, orthophosphorique, qui sont tous plus faibles, et quelques-uns de beaucoup, que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

L'expérience journalière du laboratoire nous montre que l'affinité des acides pour les bases est de nature telle qu'elle semble être une propriété spécifique des acides. Quand nous disons que l'acide carbonique est un acide faible, et l'acide sulfurique un acide fort, nous parlons d'une manière générale, et non pour une base en particulier. Ici se place l'hypothèse fondamentale que l'affinité réciproque d'un acide et d'une base dépend de quelque chose qui est particulier à l'acide, et de quelque chose qui est particulier à la base. L'acide acétique, par

exemple, est plus faiblement uni que l'acide sulfurique à n'importe quelle base, même si nous comparons les sels d'une base puissante telle que la potasse, et d'une base faible telle que l'alumine.

Thomsen fut le premier qui posa la question de savoir si la base a une influence sur l'affinité relative ; sa réponse fut affirmative. Dans ses expériences, il employa l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, sur lesquels il fit agir les bases suivantes : potasse, ammoniacque, magnésie, oxyde de manganèse, de fer, de zinc, de nickel, de cobalt et de cuivre. Comme beaucoup de ces bases sont insolubles dans l'eau, il ne détermina pas directement leur chaleur de neutralisation, mais appliqua le théorème d'après lequel la différence des chaleurs de neutralisation de deux acides est égale à la différence des chaleurs de réaction entre chaque acide et le sel neutre de l'autre.

Les expériences de Thomsen consistaient donc à mesurer la chaleur de réaction de l'acide chlorhydrique sur les sulfates (Q_1) et la chaleur de réaction de l'acide sulfurique sur les chlorures (Q_2). Pour toutes les bases, il y a une réaction secondaire entre l'acide sulfurique libre et le sel neutre, comme nous l'avons vu dans le cas de la soude. Thomsen ne fit pas pour chaque sulfate la même série de mesures sur l'action de l'acide sulfurique ; il détermina les chaleurs de réaction pour des quantités équivalentes et supposa que la chaleur de réaction (considérée comme fonction de la quantité d'acide sulfurique) est proportionnelle à la chaleur mesurée dans le cas du sulfate de sodium. Les calculs furent faits d'après la formule indiquée page 376.

Les résultats sont contenus dans la table suivante. La première colonne contient les symboles des métaux ; la seconde, la quantité ξ de sulfate décomposé ; la troisième, l'affinité relative (ou avidité) $\frac{1 - \xi}{\xi}$; enfin la dernière colonne indique l'effet thermique q_1 de la réaction entre des quantités équivalentes de sulfate et d'acide sulfurique, grandeur dont nous aurons besoin plus tard.

	ξ	$\frac{1 - \xi}{\xi}$	q_1
Na ²	0,666	0,50	— 18,7 K
K ²	0,636	0,57	— 16,5 »
Am ²	0,640	0,56	— 14,1 »
Mg	0,590	0,69	— 10,8 »
Mn	0,586	0,70	— 9,0 »
Fe	0,573	0,74	— 9,0 »
Zn	0,577	0,73	— 8,8 »
Co	0,566	0,76	— 8,3 »
Ni	0,563	0,78	— 7,9 »
Cu	0,553	0,81	— 6,8 »

Nous voyons que la quantité ξ de sulfate décomposé n'est pas la même pour les différents sels, mais décroît assez régulièrement, de sorte que l'affinité relative de l'acide sulfurique par rapport à l'acide chlorhydrique n'est pas constante et dépend de la base ; elle est plus grande pour le cuivre que pour les autres métaux, et plus petite pour le sodium. Thomsen pense qu'on peut la considérer comme constante pour les bases alcalines, d'une part, et pour les bases de la série magnésienne, d'autre part ; cependant la différence entre Mg et Cu est 0,12 ; elle est aussi grande que la différence entre K² et Mg, de sorte qu'il est préférable d'admettre que la variation est continue. Thomsen s'est borné à étudier les acides chlorhydrique et sulfurique. Mais, comme l'action de ce dernier acide est plus compliquée qu'on ne le croyait tout d'abord, on ne peut pas conclure d'une façon décisive que la base a ou non une influence sur les affinités des acides.

Ostwald (1877) répéta dans ce but les mesures par la méthode volumétrique et les étendit à l'acide nitrique. Les résultats sont les suivants :

Affinités relatives des acides

	<u>Nitrique</u> Sulfurique	<u>Chlorhydrique</u> Sulfurique	<u>Chlorhydrique</u> Nitrique
<i>Potasse</i>	$\frac{0,667}{0,333} = 2,00$	$\frac{0,659}{0,341} = 1,94$	$\frac{1,94}{2,00} = 0,97$
<i>Soude</i>	$\frac{0,667}{0,333} = 2,00$	$\frac{0,657}{0,343} = 1,92$	$\frac{1,92}{2,00} = 0,96$
<i>Ammoniaque</i>	$\frac{0,652}{0,348} = 1,88$	$\frac{0,644}{0,356} = 1,81$	$\frac{1,81}{1,88} = 0,96$
<i>Magnésie</i>	$\frac{0,638}{0,362} = 1,76$	$\frac{0,635}{0,365} = 1,74$	$\frac{1,74}{1,76} = 0,99$
<i>Oxyde de zinc</i>	$\frac{0,617}{0,383} = 1,61$	$\frac{0,605}{0,395} = 1,53$	$\frac{1,53}{1,61} = 0,95$
<i>Oxyde de cuivre</i>	$\frac{0,591}{0,409} = 1,44$	$\frac{0,584}{0,416} = 1,40$	$\frac{1,40}{1,44} = 0,97$

Les nombres contenus dans cette table donnent le rapport suivant lequel un équivalent de base se partage entre deux équivalents des deux acides. Les deux premières colonnes sont déduites directement des expériences ; la troisième est le quotient de la seconde par la première, car le cas critique, dans lequel la méthode ne donne pas de résultat, se présente pour les acides chlorhydrique et nitrique.

Les deux premières colonnes contiennent des nombres différents, ce qui concorde avec les conclusions de Thomsen. Mais, d'autre part,

L'affinité relative des acides chlorhydrique et nitrique est indépendante de la base et reste constante.

Dans le cas des expériences avec l'acide sulfurique, il y a, outre l'action de l'acide sur la base, une action secondaire sur le sulfate neutre, qui nuit à l'observation de la première. Si nous comparons les nombres qui représentent les actions secondaires pour les différents sels, nous voyons qu'ils se placent dans le même ordre que les nombres de la table précédente, l'action étant maxima pour la potasse, minima pour l'oxyde de cuivre. Par suite, l'action sur la base est d'autant plus altérée que l'action sur le sel neutre est plus considérable. On peut donc considérer comme probable, sinon comme démontré, que l'affinité relative de l'acide sulfurique est aussi indépendante de la base.

On peut tirer de là des conclusions importantes ; mais nous allons d'abord indiquer des mesures ultérieures qui permettront de les établir sur une base plus solide.

Ostwald, en 1878, étudia les affinités relatives d'un grand nombre d'acides par rapport à la potasse, la soude et l'ammoniaque. Il employa pour cela la méthode volumétrique et utilisa aussi les indications fournies par l'indice de réfraction. On trouvera les détails de ces expériences dans les mémoires originaux ; on ne donnera ici que les résultats définitifs sous formes de table.

Rapports de distribution

Acides	Potasse	Soude	Ammoniaque	Moyenne
<i>Nitrique-Dichloracétique</i>	77	77	75	76
<i>Chlorhydrique-Dichloracétique</i> . . .	74	75	73	74
<i>Trichloracétique-Dichloracétique</i> . .	70 73	71 71	70 72	71
<i>Lactique-Dichloracétique</i>	8	9	11	9
<i>Trichloracétique-Monochloracétique.</i>	92	92	92	92
<i>Trichloracétique-Formique</i>	97	96	97	97
<i>Lactique-Formique</i>	43	46	48	46
<i>Acétique-Formique</i>	25	23	23	24
<i>Butyrique-Formique.</i>	21	21	19	20
<i>Isobutyrique-Formique</i>	19	19	18	19
<i>Acétique-Butyrique.</i>	54	52	53	53
<i>Acétique-Isobutyrique.</i>	56	51	53	53
<i>Formique-Propionique.</i>	78	80	79	79
<i>Formique-Glycolique</i>	43	44	45	44

Un équivalent du premier acide agit sur un équivalent de sel neutre du second ; les nombres donnent la quantité 0/0 de la base qui est absorbée par le premier acide. Si l'on compare les rapports obtenus pour la potasse, la soude et l'ammoniaque, on les trouve toujours égaux, dans les limites des erreurs d'observation. Les écarts sont distribués très irrégulièrement, et l'on arrive à étendre à tous les acides monobasiques étudiés la conclusion énoncée plus haut pour les acides chlorhydrique et nitrique, savoir : que l'affinité relative est indépendante de la base. Les nombres obtenus ont

été employés à obtenir une valeur moyenne. Les recherches optiques ont donné une nouvelle confirmation de ces résultats. Dans ce cas cependant, la grandeur des erreurs expérimentales diminue beaucoup la certitude des mesures.

Nous pouvons maintenant employer ce principe, sans introduire d'autre hypothèse, à la déduction d'un second principe aussi utile que le premier. Si nous représentons par $f(A, B)$ l'affinité absolue d'un acide A pour une base B, le principe est exprimé par l'équation :

$$\frac{f(A, B)}{f(A', B)} = \frac{f(A, B')}{f(A', B')}$$

A et A' étant les deux acides, B et B' les deux bases. Cela peut s'écrire

$$\frac{f(A, B)}{f(A, B')} = \frac{f(A', B)}{f(A', B')}$$

ce qui signifie que *l'affinité relative des bases est indépendante de la nature de l'acide*. Quoiqu'il n'ait pas été soumis au contrôle de l'expérience, ce principe présente la même certitude que le premier.

Les relations qu'on vient d'écrire ne sont possibles qu'à la condition que la fonction $f(A, B)$ puisse être décomposée en deux facteurs, $\rho(A)$ et $\varphi(B)$, l'un dépendant seulement de A, l'autre de B seulement :

$$f(A, B) = \rho(A) \cdot \varphi(B).$$

L'affinité entre un acide et une base est le produit de deux coefficients spécifiques d'affinité, dont l'un appartient à la base, et l'autre à l'acide.

De cette façon, nous pouvons arriver à un mode de représentation général des affinités qui entrent en jeu dans la neutralisation.

Si nous avons déterminé l'affinité des différents acides pour une même base, et des différentes bases pour un même acide, une base B et un acide A étant choisis arbitrairement comme termes de comparaison, les valeurs des affinités peuvent être indiquées comme dans le tableau suivant :

	$\rho(A)$	$\rho(A')$	$\rho(A'')$	$\rho(A''')$
$\varphi(B)$
$\varphi(B')$
$\varphi(B'')$
$\varphi(B''')$

Dans ce tableau, l'affinité d'une base pour un acide est obtenue en multipliant les premiers termes de la ligne et de la colonne correspondantes. La différence avec les tableaux analogues que nous avons déjà employés réside en ce point que les rapports des lignes et des colonnes sont ici constants, au lieu de ce soient leurs différences.

On arrive ainsi aux valeurs suivantes du rapport $\frac{\xi}{1 - \xi}$, en prenant l'acide nitrique comme unité.

Acides	Ostwald	Thomsen
<i>Nitrique</i>	1,00	1,00
<i>Chlorhydrique</i>	0,98	1,00
<i>Trichloracétique</i>	0,80	0,36
<i>Dichloracétique</i>	0,33	—
<i>Monochloracétique</i>	0,070	0,09
<i>Glycolique</i>	0,050	—
<i>Formique</i>	0,039	—
<i>Lactique</i>	0,033	—
<i>Acétique</i>	0,0123	0,03
<i>Propionique</i>	0,0104	—
<i>Butyrique</i>	0,0098	—
<i>Isobutyrique</i>	0,0092	—
<i>Tartrique</i>	0,052	0,05
<i>Malique</i>	0,00282	—
<i>Succinique</i>	0,00145	—

On a indiqué dans une colonne séparée les avidités de Thomsen. Les deux séries sont d'accord en ce qui concerne l'ordre de grandeur ; quant aux valeurs numériques, il faut tenir compte de la grande incertitude que présentent les expériences thermo-chimiques. La valeur obtenue par Thomsen pour l'acide trichloracétique a sans doute été modifiée par méprise ; nous verrons plus loin qu'un grand nombre d'autres expériences confirment la valeur 0,80. Il faut remarquer, cependant, que ces valeurs des affinités ne doivent nullement être considérées comme définitives. Quoique l'ordre ne doive vraisemblablement pas être modifié, les valeurs numériques sont affectées par beaucoup de circonstances accessoires qui les rendent un peu incertaines.

Beaucoup de sels insolubles dans l'eau sont dissous par les acides dilués qui forment avec leurs bases des sels solubles. Il est à peine besoin de mentionner que cette dissolution apparente est due à une décomposition ; l'oxalate de calcium se dissout dans l'acide chlorhydrique parce que ce dernier le transforme en acide oxalique et chlorure de calcium, qui sont tous deux solubles. Le phénomène observé est sous beaucoup de rapports analogue à celui de la dissolution simple d'un sel dans l'eau, en particulier, en ceci qu'il y a pour chaque acide

un état de saturation qui n'est pas modifié par la présence d'un excès de corps solide. La solubilité augmente quand la température s'élève. D'autre part, le caractère chimique de la réaction est mis en évidence par cette circonstance que l'addition d'un des produits de la décomposition (chlorure de calcium ou acide oxalique), dans l'exemple précédent, diminue la solubilité.

Ce procédé peut être employé avec succès pour déterminer les coefficients d'affinité des acides en vertu des considérations suivantes :

Si un acide de masse active p agit sur un sel insoluble, une portion ξ de ce dernier sera décomposée. La masse active de l'acide est donc diminuée de p à $p - \xi$, et les deux produits de la décomposition ont chacun la masse active ξ ; la masse active constante du solide sera désignée par h . L'équation d'équilibre est donc :

$$c(p - \xi)h = c'\xi^2,$$

d'où

$$\frac{c}{c'} = \frac{\xi^2}{(p - \xi)h}$$

et

$$\sqrt{\frac{c}{c'}} = \frac{\xi}{\sqrt{h(p - \xi)}}.$$

Les coefficients de vitesse c et c' mesurent l'action des acides sur la base, c correspondant à l'acide libre, c' à l'acide du sel insoluble. Or on a montré déjà que l'« avidité » de deux acides pour la même base est égale à la racine carrée du rapport des vitesses de réaction correspondantes. Comme la nature de la base n'a pas d'influence sur les affinités relatives, l'expression :

$$\sqrt{\frac{c}{c'}} = \frac{\xi}{\sqrt{h(p - \xi)}}$$

donne l'affinité relative des deux acides. Dans cette équation, le coefficient h relatif au solide n'est pas connu. Mais, en effectuant une expérience analogue avec un autre acide, nous obtenons l'équation

$$\sqrt{\frac{c_1}{c'_1}} = \frac{\xi_1}{\sqrt{h(p_1 - \xi_1)}}$$

d'où, en divisant membre à membre :

$$\sqrt{\frac{c}{c_1}} = \frac{\xi\sqrt{p_1 - \xi_1}}{\xi_1\sqrt{p - \xi}}$$

Le second membre est maintenant connu complètement, et l'on peut, par suite, trouver ainsi l'affinité relative des deux acides employés comme dissolvants. En répétant l'expérience avec d'autres acides, on obtient de même les affinités relatives, en fonction d'une unité arbitraire.

Les premières expériences effectuées d'après cette méthode furent relatives au sulfure de zinc. Les acides examinés étaient mis en contact avec une quantité suffisante de sulfure de zinc hydraté, et une petite machine agitait ce mélange pendant vingt-quatre heures. La quantité de sulfure dissous était mesurée en dosant l'hydrogène sulfuré mis en liberté au moyen d'une solution titrée d'iode très étendue.

Les tables suivantes donnent le rapport des quantités de sulfure dissoutes aux quantités totales qui auraient été dissoutes si la décomposition avait été complète. Les acides étaient employés à différents degrés de dilution ; la première colonne indique le nombre de litres qui contenaient une gramme-molécule ; ainsi 4 litres pour l'acide chlorhydrique indiquent que 36 gr. 46 étaient contenus dans 4 litres d'eau.

Acide chlorhydrique

Dilution	ξ	$\frac{\xi}{\sqrt{p - \xi}}$
1 litre	0,0411	0,0420
2 litres	0,0190	0,0387
3 »	0,00863	0,0351
5 »	0,00396	0,0322

Acide sulfurique

Dilution	ξ	$\frac{\xi}{\sqrt{p - \xi}}$
2 litres	0,0238	0,0241
4 »	0,01185	0,0240
8 »	0,00600	0,0243
16 »	0,00301	0,0244

Pour la solution normale, p a été pris égal à 1 ; pour les autres il est donc égal à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$.

Si l'on forme les quotients des nombres correspondants de la dernière colonne dans les deux tableaux, on voit que l'affinité relative, acide sulfurique: acide chlorhydrique, est 0,574, 0,621, 0,693 et 0,758 ; elle varie donc avec la dilution. Les expériences volumétriques étaient effectuées pour une dilution d'environ 3 litres et donnaient pour l'affinité relative par rapport à l'oxyde de zinc la valeur 0,63 ; la moyenne des valeurs obtenues ici pour 2 litres et 4 litres est 0,657, qui est presque identique. Le fait que l'affinité relative de l'acide sulfurique varie avec la dilution a probablement la même cause que sa variation avec la nature de la base, c'est-à-dire la formation de sels acides qui sont progressivement décomposés par les quantités d'eau croissantes.

On peut le montrer, et même faire une mesure approximative, par la méthode que nous considérons. Des quantités équivalentes de sulfates neutres et d'acide sulfurique libre sont mélangées en solution aqueuse et traitées par le sulfure de zinc. La table suivante donne les valeurs de $\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi}}$ obtenues de cette manière.

Dilution	H ² SO ⁴	+ K ² SO ⁴	+ Na ² SO ⁴	+ (AzH ³) ² SO ⁴	+ MgSO ⁴
2 litres	0,0241	0,0156	0,0168	0,0171	0,0196
4 »	0,0240	0,0174	0,0186	0,0187	0,0207
8 »	0,0243	0,0187	0,0197	0,0208	0,0218
16 »	0,0244	0,0191	0,0198	0,0219	0,0223

Nous voyons, d'après ces nombres, que l'action de l'acide sulfurique libre est affaiblie par la présence des sulfates, le sulfate de potassium agissant plus que le sulfate de magnésium, et d'autant plus que la dilution est moins grande. L'ordre de succession est tout à fait le même que celui qu'indiquent les expériences volumétriques. Finalement, on peut mentionner que, lorsque deux acides agissent simultanément sur le sulfure de zinc, la quantité d'hydrogène sulfuré mise en liberté est la somme des quantités qui auraient été dégagées par les acides agissant séparément. Avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique les nombres obtenus sont les suivants :

Dilution	ξ observé	ξ calculé
1 litre	0,0327	0,0330
2 »	0,0309	0,0309
4 »	0,0197	0,0293
8 »	0,0282	0,0279

Il est difficile de se procurer du sulfure de zinc de qualité uniforme ; l'oxalate de calcium est bien préférable ; il donne des valeurs très constantes quand on l'emploie sous forme de l'hydrate CaC²O⁴ + H²O, qui est facile à obtenir. Il possède, en outre, cette propriété remarquable que l'équilibre est atteint au bout de très peu de temps ; il suffit d'agi-

ter quelques instants le mélange d'oxalate et d'acide pour en dissoudre autant que cela est possible dans les conditions de l'expérience.

La quantité de sel dissoute est facilement déterminée au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium. Si l'acide employé n'agit pas sur ce réactif, on peut faire la titration directement; sinon on commence par précipiter l'oxalate en ajoutant de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium ou d'oxalate d'ammonium.

La table suivante contient les valeurs de $\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi}}$, la masse active de l'acide ayant toujours été prise égale à l'unité.

Acides	<i>Affinités relatives</i>		
	Solution normale	Solution décinormale	Méthode volumétrique
<i>Nitrique</i>	1,00	1,00	1,00
<i>Chlorhydrique</i>	0,90	0,979	0,98
<i>Bromhydrique</i>	0,854	0,990	—
<i>Chlorique</i>	0,932	0,998	—
<i>Formique</i>	0,0233	0,1290	0,039
<i>Acétique</i>	0,0094	0,0735	0,0123
<i>Monochloracétique</i> . .	0,046	0,213	0,070
<i>Dichloracétique</i>	0,165	0,488	0,33
<i>Trichloracétique</i> . . .	0,578	0,899	0,80
<i>Lactique</i>	0,037	0,133	0,033
<i>Succinique</i>	0,0185	0,0930	0,0145
<i>Malique</i>	0,0455	0,1205	0,0282
<i>Tartrique</i>	0,0578	0,1416	0,052
<i>Citrique</i>	0,0275	0,1444	—

Pour faciliter la comparaison, on a ajouté les nombres fournis par la méthode volumétrique. Ils se trouvent, le plus souvent, compris entre ceux qui sont relatifs à la solution normale et à la solution décinormale, ce qu'il fallait attendre puisqu'ils ont été obtenus sur des solutions $\frac{1}{3}$ normales. L'ordre de grandeur est le même, et la concordance numérique est même satisfaisante, si l'on considère la difficulté des mesures volumétriques et le caractère différent des méthodes employées.

L'influence considérable de la dilution sur l'affinité relative des acides faibles est remarquable; les affinités sont quadruplées et même quintuplées quand on passe des solutions normales aux solutions décinormales. Les résultats obtenus seront discutés en détail dans la suite.

D'autres sels insolubles se comportent comme l'oxalate de calcium. L'oxalate de zinc et le chromate de baryum ont été examinés et ont fourni des

résultats analogues aux précédents. Tout récemment, on a encore obtenu les mêmes valeurs dans des expériences effectuées avec le tartrate acide de potassium, les sulfates de baryum, de strontium et de calcium. Il reste cependant à expliquer quelques divergences isolées. Elles ne sont pas suffisamment importantes pour rendre les résultats douteux, mais, d'autre part, elles nous conduisent à reconnaître l'importance des actions secondaires, qui existent dans toutes les circonstances et que nous n'avons pas considérées en établissant la théorie.

CHAPITRE III

COEFFICIENTS SPÉCIFIQUES D’AFFINITÉ

La propriété que possèdent les acides d’agir proportionnellement à un coefficient défini n’est pas limitée à la formation des sels. Il existe un grand nombre d’autres réactions des acides dans lesquelles leur action est réglée par les mêmes coefficients d’activité.

Le premier cas examiné à ce point de vue a encore une certaine connexion avec les affinités mises en jeu dans le phénomène de la neutralisation. Une solution aqueuse d’acétamide est convertie en acétate d’ammonium par l’influence des acides, en fixant les éléments de l’eau ; l’acétate est ensuite transformé par l’acide, si c’est un acide fort, en sel ammoniacal correspondant et acide acétique libre.

La réaction primaire se produit donc entre l’eau et l’acétamide ;



l’acide ayant une action « prédisposante », car l’eau seule réagit avec une extrême lenteur. L’explication de ces « affinités prédisposantes » n’offre pas de difficultés ; dans le cas actuel nous pouvons imaginer que les molécules d’acétamide, en solution aqueuse sont plus ou moins ébranlées par leur continuel mouvement. A un certain degré d’ébranlement, l’affinité chimique des composants de l’acétamide (CH^3CO et AzH^2) pour les composants de l’eau (OH et H) est assez grande pour permettre à la transformation de se produire. Si, au même moment, on se trouve en présence d’une substance qui possède une forte affinité pour l’un des produits de la décomposition, qui l’attire par suite avec force, il faudra un degré d’ébranlement moins prononcé dans les molécules d’acétamide, pour

permettre aux forces séparatrices d'agir, que dans le cas de l'eau seule. L'accélération de l'action sera aussi d'autant plus considérable, que l'affinité entre l'acide et l'ammoniaque sera plus grande. c'est-à-dire que l'acide sera plus énergique dans le sens déjà indiqué.

L'étude des différences d'action des divers acides ne doit pas conduire, comme dans le premier cas, à des *conditions d'équilibre* différentes, mais à des *vitesse de réaction* différentes. On a déjà indiqué la relation qui existe entre ces deux grandeurs : *Dans une réaction du second ordre, les coefficients de distribution sont entre eux comme les racines carrées des coefficients de vitesse.* Cette proposition, il est vrai, a été déduite tout d'abord pour une seule réaction, mais elle peut être étendue comme on vient de le faire, en raison de cette propriété indiquée par l'expérience que les coefficients de distribution des acides par rapport aux bases sont les produits de deux coefficients, l'un dépendant seulement de l'acide, l'autre de la base seulement.

Le coefficient de distribution dans le cas de l'action des deux acides A_1 et A_2 sur une même base B est de la forme :

$$k = \frac{\varphi(A_1) \psi(B)}{\varphi(A_2) \psi(B)} = \frac{\varphi(A_1)}{\varphi(A_2)};$$

de plus, il est égal au rapport des racines carrées des vitesses de réaction :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{[\varphi(A_1)]^2}{[\varphi(A_2)]^2}$$

Les coefficients de vitesse pour l'action des acides sur chaque base sont aussi proportionnels aux carrés de coefficients de distribution ou affinités relatives. Comme on l'a indiqué, la proposition peut être étendue empiriquement de façon à comprendre les coefficients de vitesse de toutes les réactions dans lesquelles les acides agissent comme tels. En mesurant un phénomène de ce genre, nous devons donc arriver à déterminer l'énergie des acides.

La transformation de l'acétamide se produit en solution diluée, même à la température ordinaire en présence des acides, mais si lentement qu'il faudrait un temps énorme pour étudier la réaction d'une façon exacte. A 65 degrés, la réaction s'effectue avec une vitesse convenable ; aussi est-ce à cette température que la plupart des expériences ont été effectuées.

Puisque la décomposition de l'acétamide par les acides est une réaction du

second ordre, correspondant à l’équation :



des quantités équivalentes d’acétamide et d’acide disparaissent¹. L’équation de vitesse qui s’applique ici est celle que l’on a indiquée page 339, c’est-à-dire :

$$\frac{x}{A - x} = Ac\theta,$$

où θ est le temps. On admet toujours qu’on prend des quantités équivalentes des deux composants.

Dans certains cas particuliers, il y a accord entre la théorie et l’expérience ; mais cela n’est pas en général, car le phénomène est compliqué par des réactions secondaires. En particulier, le sel neutre, qui est graduellement formé, agit d’une manière caractéristique en augmentant l’action des acides tels que l’acide chlorhydrique ou l’acide nitrique proportionnellement à sa quantité. Il résulte de recherches dont on parlera plus tard que les acides faibles, d’autre part, sont encore affaiblis par leurs sels neutres, l’influence étant d’autant plus grande que les acides sont plus faibles. Par suite, dans les expériences effectuées avec les acides forts, le coefficient de vitesse ne reste pas constant pendant la réaction, mais augmente avec le temps écoulé depuis le commencement ; avec les acides faibles, il décroît ; et c’est seulement avec les acides de force moyenne (acide trichloracétique) que l’action du sel sera assez faible pour que la transformation se produise avec un coefficient de vitesse constant.

En vue d’effectuer les comparaisons des différentes valeurs indépendamment de tout choix arbitraire, on calcule le temps pendant lequel la réaction arrive exactement à la moitié de sa course. Nous avons pour cela :

$$\frac{\frac{1}{2} A}{A - \frac{1}{2} A} = Ac\theta$$

ou

$$c = \frac{1}{A\theta}.$$

En raison des réactions secondaires indiquées plus haut, les temps employés pour effectuer la seconde moitié de la réaction ne correspondent

¹ L’acide acétique produit simultanément est presque sans influence sur la réaction.

pas aux véritables vitesses de réaction. Les vitesses ne pourraient être obtenues qu'en employant des équations compliquées et déterminant les coefficients qu'elles renferment. Puisque, cependant, les affinités relatives obtenues au moyen du partage d'une base entre deux acides, ou de la décomposition d'un sel insoluble, sont influencées de la même manière par des circonstances tout à fait analogues, on peut s'attendre à ce que les deux séries de valeurs numériques soient au moins analogues, sinon identiques. La table suivante contient dans les colonnes I et II les inverses des temps nécessaires pour effectuer la moitié de la réaction à 65 degrés et à 100 degrés, la valeur relative à l'acide chlorhydrique étant prise comme unité. Les colonnes III et IV contiennent les racines carrées de ces nombres qui doivent être égales aux affinités relatives des tables précédentes; parmi celles-ci, on a indiqué dans la colonne V les valeurs obtenues par la méthode volumétrique, dans la colonne VI celles déduites des expériences sur l'oxalate de calcium.

Acides	I	II	III	IV	V	VI
<i>Chlorhydrique</i>	1,000	1,000	1,00	1,00	0,98	0,90
<i>Nitrique</i>	0,959	0,933	0,98	0,97	1,00	1,00
<i>Bromhydrique</i>	0,974	0,969	0,98	0,98	0,95	0,85
<i>Trichloracétique</i>	0,639	—	0,80	—	0,80	0,58
<i>Dichloracétique</i>	0,1663	—	0,408	—	0,33	0,165
<i>Monochloracétique</i>	0,01687	—	0,130	—	0,070	0,046
<i>Formique</i>	0,00266	0,00233	0,0516	0,0483	0,039	0,0233
<i>Lactique</i>	0,00263	0,00234	0,0513	0,0485	0,033	0,037
<i>Acétique</i>	0,00055	—	0,0234	—	0,0123	0,0094
<i>Sulfurique</i>	0,428	0,353	0,654	0,594	0,667	0,616
<i>Oxalique</i>	0,0509	0,0420	0,226	0,205	—	—
<i>Tartrique</i>	0,00564	0,00536	0,0751	0,0732	0,052	0,058
<i>Malique</i>	0,09218	—	0,0467	—	0,0282	0,046
<i>Succinique</i>	0,00065	0,000624	0,0255	0,0205	0,0145	0,0185
<i>Citrique</i>	0,00161	0,00161	0,0401	0,0401	—	0,0275
<i>Phosphorique</i>	—	0,00128	—	0,0358	—	—
<i>Arsénique</i>	—	0,00124	—	0,0353	—	—

L'ordre de grandeur de ces nombres obtenus de façons si différentes est le même dans tous les cas; les mesures de vitesse effectuées avec l'acétamide s'approchent beaucoup en particulier des valeurs fournies par les expériences d'équilibre. L'accord est d'autant plus remarquable que les expériences sont faites à des températures et avec des concentrations très différentes.

Ces diverses mesures montrent donc que les acides agissent réellement proportionnellement à certains coefficients, qui sont tout à fait indépendants du caractère particulier de la réaction chimique. Elles sont, en outre, une confirmation expérimentale de la relation nécessitée par la théorie entre les conditions d'équilibre et les vitesses de réaction, et ont, par suite, une grande importance.

Dans les premiers instants d'un phénomène chimique, les réactions

secondaires ont une très faible influence, car les substances auxquelles elles sont dues ne peuvent être présentes qu’en très petites quantités. Nous devons donc, en appliquant la formule théorique aux premières observations de chaque série, obtenir des valeurs de Ac qui s’écartent des véritables coefficients de vitesse dans le même sens, mais beaucoup moins que les vitesses obtenues pour la première moitié de la réaction.

Dans la table suivante, les valeurs de Ac ont été multipliées par 1 000 000 ; la dernière colonne contient les valeurs des coefficients de vitesse, l’acide chlorhydrique étant pris pour unité.

Acides	Temp.	0	x	A - x	Ac	Coef.
<i>Chlorhydrique</i>	66°	15	442	2238	1317	1,00
»	100°	2	665	1995	16670	1,00
<i>Nitrique</i>	65°	15	425	2255	1258	0,955
»	100°	2	651	2009	16200	0,972
<i>Bromhydrique</i>	65°	15	433	2247	1286	0,976
»	100°	2	659	2001	16490	0,989
<i>Trichloracétique</i>	65°	15	313	2367	881	0,670
<i>Dichloracétique</i>	65°	30	237	2441	323	0,245
<i>Monochloracétique</i>	65°	480	420	2255	38,8	0,0295
<i>Formique</i>	65°	2880	446	2214	7,00	0,00532
»	100°	120	278	2382	96,8	0,00581
<i>Lactique</i>	65°	2880	407	2253	6,25	0,00476
»	100°	240	416	2244	77,2	0,00464
<i>Acétique</i>	65°	14400	330	2330	0,984	0,000747
<i>Sulfurique</i>	65°	15	261	2414	720	0,547
»	100°	3	555	2105	8780	0,527
<i>Oxalique</i>	65°	60	315	2359	222,5	0,169
»	100°	15	665	1995	2225	0,134
<i>Tartrique</i>	65°	1440	469	2166	15,90	0,0121
»	100°	120	549	2111	217	0,0130
<i>Malique</i>	65°	1440	314	2348	9,28	0,00704
<i>Succinique</i>	65°	2880	183	2477	2,57	0,00195
»	100°	480	304	2356	2,72	0,00163
<i>Citrique</i>	65°	1440	349	2311	10,50	0,00797
»	100°	240	527	2131	103,3	0,00620
<i>Phosphorique</i>	100°	15	268	2392	747	0,0449

Il faut répéter que ces valeurs des coefficients relatifs de vitesse sont seulement approximatives. Ils ont été calculés simplement en vue de les comparer avec les nombres plus dignes de confiance que fournissent les méthodes moins sujettes aux influences secondaires. Il est intéressant, en outre, de voir combien est grande l’influence des actions secondaires sur la réaction primaire ; les valeurs relatives aux acides faibles, obtenues pour la première moitié de la réaction, sont inférieures à la moitié des valeurs contenues dans la table précédente, qui sont elles-mêmes trop faibles.

Les expériences effectuées avec l'acétamide ont donné des résultats concordants pour les coefficients d'équilibre et ceux de vitesse, car, les deux méthodes étant influencées de la même manière par les réactions secondaires, l'action de ces dernières se trouve ainsi détruite, jusqu'à un certain point. Cependant les valeurs des coefficients de vitesse ne peuvent être obtenues qu'approximativement par cette méthode : les valeurs trouvées sont trop grandes pour les acides forts, trop petites pour les acides faibles.

Ostwald a proposé une méthode (1883) qui est moins sujette à de telles erreurs. Quand on abandonne à la température ordinaire des solutions aqueuses d'acétate de méthyle, d'acétate d'éthyle, ou de composé analogue, l'éther se décompose lentement en alcool et acide ; la quantité décomposée en deux ou trois jours est d'environ 1 p. 100.

Si l'on ajoute au mélange un peu d'acide chlorhydrique dilué ou d'un autre acide fort, on trouve que tout l'éther est décomposé en un temps qui varie de quatre à vingt heures. La marche de la réaction est facile à suivre en titrant par l'eau de baryte, l'acide du liquide augmentant proportionnellement à la quantité d'éther décomposé.

L'acide ajouté ne subit pas de modifications ; nous avons donc là une action de contact bien caractérisée, dans laquelle une substance semble agir par sa présence, sans prendre part elle-même à la réaction. Une expérience spéciale a montré que, lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas de quantité appréciable de chlorure de méthyle, car l'on peut toujours précipiter par le nitrate d'argent la totalité du chlorure introduite ; si une partie était à l'état de chlorure de méthyle, elle ne serait pas précipitée par le sel d'argent.

Puisque, pendant la réaction, la quantité d'éther est seule modifiée, nous avons une réaction du premier ordre, qui progresse suivant l'équation :

$$\log \frac{B}{B - x} = A c \theta,$$

B étant la quantité d'éther, A la quantité d'acide.

Contrairement à ce qui a été dit pour la formule indiquée page 334, le facteur A entre dans le second membre de l'équation, parce que la quantité d'éther, aussi bien que la quantité d'acide, influence la réaction. L'exemple suivant, relatif à l'acide iodhydrique, montre l'accord qui existe entre la théorie et l'expérience.

θ	x	$\log \frac{B}{B-x}$	Ac
33	223	0,0733	0,00234
63	389	0,1437	0,00231
93	533	0,2147	0,00231
123	658	0,2857	0,00232
160	786	0,3716	0,00232
200	902	0,4685	0,00234
240	973	0,5406	0,00235
300	1102	0,7122	0,00237
360	1173	0,8477	0,00235
428	1232	0,0088	0,00240
480	1265	0,1249	0,00234
∞	1367		
Moyenne.			0,002341

La première colonne donne le temps en minutes. x est la quantité d'éther décomposée, mesurée en unités arbitraires. Dans la troisième colonne, on a les valeurs de $\log \frac{B}{B-x}$; dans la quatrième, le quotient de ces valeurs par θ ; le quotient doit être constant d'après la théorie, et c'est bien ce que l'on obtient.

Si l'on prend différentes quantités d'éther pour une même quantité d'acide, le coefficient de vitesse doit rester constant, dans une première approximation. La formule peut être écrite :

$$\log \frac{B}{B-x} = \log \frac{1}{1-\frac{x}{B}} = Ac\theta$$

On voit ainsi que x et B restent proportionnels. De petites divergences peuvent se produire, car le milieu dans lequel se produit la réaction change avec la quantité d'éther, ce qui peut modifier légèrement le coefficient de vitesse.

Les expériences suivantes ont été faites pour vérifier ce résultat : à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, on ajoutait 2, 1, 0,5 et 0,3 centimètres cubes d'acétate de méthyle et on diluait le tout à 15 centimètres cubes. Voici les résultats des mesures :

Acétate de méthyle	B	Ac
2 cc	2596	0,002419
1 »	1434	0,002196
0,5 »	766	0,002071
0,3 »	466	0,001999

Ainsi le coefficient c ne reste pas constant, mais diminue en même temps que la quantité d'éther. Les expériences ne sont pourtant pas très probantes, la quantité d'eau étant variable. Il eût été préférable d'ajouter l'acétate de méthyle toujours à la même quantité d'acide, car la quantité active de l'acide ne peut être considérée que par rapport à la portion de l'espace total qui n'est pas occupée par l'éther, tandis que dans les expériences précédentes on prenait le même volume total. Si l'on corrige les valeurs en multipliant par $\frac{13}{15}$,

$\frac{14}{15}$, $\frac{14,5}{15}$ et $\frac{14,7}{15}$, on obtient pour Ac les valeurs suivantes : 0,002097, 0,002051, 0,001996, 0,001996. La variation est beaucoup plus petite ; elle est seulement de 5 0/0 quand la proportion d'acétate de méthyle varie dans le rapport de 7 à 1. Nous pouvons donc considérer la proportionnalité de α à β et l'indépendance du coefficient de vitesse de la quantité d'éther comme très sensiblement exactes.

De nombreux acides ont été examinés par la méthode qu'on vient de décrire, 10 centimètres cubes de l'acide normal et 1 centimètre cube d'acétate de méthyle étant toujours dilués de façon à occuper 15 centimètres cubes. La température était de 26 degrés. La table donne dans la première colonne les valeurs de Ac multipliées par 10 000, et dans la seconde les affinités relatives par rapport à l'acide chlorhydrique pris comme unité.

Acides	I	II	III
<i>Chlorhydrique</i>	24,12	1,00	1,00
<i>Bromhydrique</i>	23,70	0,983	0,976
<i>Nitrique</i>	23,33	0,963	—
<i>Chlorique</i>	22,06	0,913	0,955
<i>Sulfurique</i>	22,78	0,944	—
<i>Ethylsulfurique</i>	13,19	0,547	0,547
<i>Iséthionique</i>	24,30	1,007	—
<i>Éthanesulfonique</i>	23,80	0,987	—
<i>Benzènesulfonique</i>	23,63	0,980	—
<i>Formique</i>	23,41	0,971	—
<i>Acétique</i>	23,08	0,959	—
<i>Isobutyrique</i>	23,61	0,979	—
<i>Monochloracétique</i>	23,57	0,978	—
<i>Dichloracétique</i>	23,94	0,991	—
<i>Trichloracétique</i>	0,316	0,01310	0,0053
<i>Glycolique</i>	0,0833	0,00345	0,00075
<i>Lactique</i>	0,0733	0,00304	—
<i>Méthylglycolique</i>	0,0721	0,00299	—
<i>Éthylglycolique</i>	0,0646	0,00264	—
<i>Méthyllactique</i>	1,036	0,0430	0,0295
<i>Diglycolique</i>	5,56	0,2304	0,245
<i>Pyruvique</i>	16,45	0,6820	0,770

Acides	I	II	III
<i>Glycérique</i>	0,2172	0.00901	0,0048
<i>Oxyisobutyrique</i>	0,3031	0,00921	—
<i>Oxalique</i>	1,665	0,0690	—
<i>Malonique</i>	1,616	0,0670	—
<i>Succinique</i>	4,21	0,1746	0,169
<i>Pyrotartrique</i>	0,692	0,0287	—
<i>Malique</i>	0,1194	0,00496	0,00195
<i>Citrique</i>	0,2851	0,01181	0,0070
<i>Phosphorique</i>	0,5540	0,02296	0,0121
<i>Arsénique</i>	0,5540	0,02296	—
	0,4753	0,01633	0,0080

Dans la troisième colonne, on a indiqué les valeurs approximatives des coefficients d'affinité calculées d'après les expériences sur l'acétamide. Pour les acides forts la concordance est satisfaisante quoique l'une des séries soit relative à la température de 26 degrés, l'autre à la température de 65 degrés ; pour les acides faibles, l'écart est dans le sens prévu, la valeur fournie par l'acétamide étant toujours moindre que celle donnée par l'acétate de méthyle. L'action retardatrice des sels neutres est si énorme dans ce cas que même les petites quantités formées dans la première période de la réaction ont une influence importante.

Néanmoins, il résulte encore de cette comparaison que nous retrouvons dans les différentes réactions chimiques considérées la même propriété des acides, définie numériquement. Un chapitre spécial sera consacré aux relations qui existent entre cette grandeur et la constitution chimique des acides.

Le sucre de canne, sous l'influence des acides, se décompose en absorbant les éléments de l'eau, sans que l'acide libre paraisse intervenir. Nous ne pouvons pas encore nous faire une idée nette de cette action, comme nous l'avons fait pour la décomposition « catalytique » de l'acétate de méthyle ; mais nous sommes certains que les deux réactions sont tout à fait semblables et pas seulement en apparence. Ici encore l'affinité de l'acide pour les oxhydriles alcooliques de la dextrose et de la lévulose produites par la décomposition du sucre de canne intervient comme action prédisposante et facilite ainsi la décomposition.

Biot, à qui nous devons les observations fondamentales sur cette réaction, et la variation du pouvoir rotatoire qui l'accompagne, attire l'attention sur l'intérêt qu'il y aurait à étudier comparativement l'influence des divers acides. Cette même réaction est, comme on l'a déjà indiqué,

celle au moyen de laquelle Wilhelmy mit en évidence la loi fondamentale de l'action chimique.

Löwenthal et Lenssen (1862) essayèrent d'utiliser l'inversion du sucre de canne pour déterminer les affinités des acides qui la produisent. Leur but était « d'exprimer par des nombres la grandeur des affinités des substances ». Mais, quoiqu'ils fussent dans une bonne voie, on ne peut pas dire qu'ils aient atteint le résultat cherché.

Le plus grand défaut de leurs recherches, qui sont riches en faits correctement observés, est le manque d'une mesure pour les réactions observées. Quoique Wilhelmy, douze ans auparavant, eût parfaitement déterminé la loi de l'action des acides sur le sucre, Löwenthal et Lenssen, qui ignoraient vraisemblablement ce travail, ne se sont nullement inquiétés de trouver une telle loi. Leurs mesures restent donc, malgré leur exécution soignée, d'un caractère purement qualitatif. Ils purent, en effectuant des expériences toujours comparables, décider si un acide était plus ou moins fort qu'un autre, mais ne parvinrent pas à exprimer ces différences par des nombres exacts. Ils opérèrent aussi à la température variable du laboratoire, de sorte que les calculs sur leurs résultats, quoique possibles, ne peuvent être faits avec une grande certitude.

Ostwald, en 1884, employa cette méthode pour déterminer l'action des différents acides. La colonne I de la table suivante donne les coefficients d'inversion $Ac = \frac{1}{\theta} \log \frac{B}{B-x}$ multipliés par 10 000 ; la colonne II donne les mêmes nombres rapportés à l'acide chlorhydrique pris pour unité ; dans la colonne III on a mis, pour comparaison, les coefficients de vitesse fournis par les expériences sur l'acétate de méthyle.

Acides	I	II	III
<i>Chlorhydrique</i>	21,87	1,000	1,000
<i>Bromhydrique</i>	24,38	1,114	0,983
<i>Iodhydrique</i>	21,87	1,000	0,915
<i>Nitrique</i>	22,61	1,035	0,944
<i>Chlorique</i>	11,72	0,536	0,547
<i>Sulfurique</i>	21,86	1,000	0,987
<i>Méthylsulfurique</i>	20,07	0,918	0,978
<i>Éthylsulfurique</i>	19,93	0,912	0,979
<i>Propylsulfurique</i>	22,82	1,044	0,991
<i>Isobutylsulfurique</i>	0,335	0,0153	0,0131
<i>Amylsulfurique</i>	0,0876	0,00400	0,00345
<i>Iséthionique</i>	0,0733	0,00335	0,00264
<i>Benzènesulfonique</i>	1,059	0,0484	0,0430
<i>Formique</i>	5,93	0,271	0,230
<i>Acétique</i>	16,47	0,754	0,682
<i>Propionique</i>	0,286	0,0131	

Acides	I	II	III
<i>Butyrique</i>	0,233	0,0107	0,00901
<i>Isobutyrique</i>	0,397	0,0182	—
<i>Monochloracétique</i>	0,300	0,0137	—
<i>Dichloracétique</i>	0,304	0,0139	—
<i>Trichloracétique</i>	0,583	0,0267	—
<i>Lactique</i>	1,419	0,0649	0,0670
<i>Oxyisobutyrique</i>	0,375	0,0172	—
<i>Trichlorolactique</i>	0,232	0,0106	0,00921
<i>Pyruvique</i>	4,00	0,1857	0,1746
<i>Oxalique</i>	0,674	0,0308	0,0278
<i>Malonique</i>	0,1192	0,00545	0,00496
<i>Succinique</i>	0,234	0,01072	—
<i>Malique</i>	0,278	0,0127	0,0148
<i>Tartrique</i>	0,377	0,0172	0,0164
<i>Racémique</i>	1,357	0,0621	—
<i>Citrique</i>	1,052	0,0481	—

L'accord entre les colonnes II et III montre encore que les coefficients de vitesse de réactions tout à fait différentes produites par les acides ont la même valeur. La méthode par l'inversion du sucre se range avec celles déjà décrites comme un mode de mesure de l'affinité ; elle est même supérieure à quelques-unes, car elle ne comporte pas d'actions secondaires.

On donnera dans un des chapitres suivants des considérations plus détaillées sur les valeurs numériques des coefficients d'inversion.

Löwenthal et Lenssen avaient remarqué l'influence des sels neutres sur l'action des acides. Tandis que dans le cas des acides bibasiques la diminution du rapport d'inversion peut s'expliquer facilement par la formation des acides, l'augmentation observée avec les acides monobasiques forts paraît inexplicable, puisque aucune réaction entre ces acides et leurs sels neutres n'a été observée au moyen des phénomènes thermiques ou autres. Cette influence des sels neutres s'observe cependant de la façon la plus générale, et pas seulement dans le cas de l'inversion.

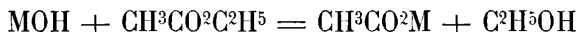
Dans toutes les méthodes employées, la même influence apparaît, et les lois auxquelles elle est soumise peuvent être formulées de la façon suivante : tous les nitrates et chlorures examinés augmentent l'action des acides libres ; l'influence a sa plus grande valeur pour les sels de potassium ; elle est inférieure (ou quelquefois égale) pour les sels de sodium et d'ammonium ; enfin, elle est plus faible pour les sels de magnésium. L'action diminue quand la dilution augmente ; l'influence du sel neutre augmente avec la quantité de ce dernier *presque toujours proportionnellement*.

L'augmentation de l'action des acides monobasiques n'est cependant pas générale. Elle se produit seulement avec les acides forts et se change, pour les acides faibles, en une diminution qui peut devenir considérable. Par exemple, la présence d'une quantité équivalente d'acétate de potassium

réduit l'action de l'acide acétique à un quarantième de sa valeur. Nous donnerons plus loin l'explication de ce phénomène.

L'affinité des bases a à peine été étudiée jusqu'ici, quoique des méthodes tout à fait analogues à celles employées pour les acides semblent applicables. Berthelot fit quelques expériences sur l'équilibre qui se produit entre la soude et l'ammoniaque réagissant sur un acide ; elles le conduisirent à conclure que l'ammoniaque est à peu près complètement déplacée par la soude. Menschutkin arriva à la même conclusion en s'appuyant sur ce fait que la phtaléine du phénol en solution alcoolique est colorée par la potasse et non par l'ammoniaque ; ses résultats ne s'appliquent donc qu'aux solutions alcooliques et ne sont pas tout à fait inattaquables.

On n'a essayé et appliqué qu'une seule méthode cinétique, la saponification de l'éther acétique. R. Warder, à qui nous devons les premières expériences dans ce but, se contenta d'étudier les solutions de soude ; mais Reicher étendit ensuite les recherches à d'autres bases. Les coefficients de vitesse obtenue pour la réaction



où M représente différents métaux sont les suivants :

Soude	2,307
Potasse	2,298
Chaux	2,285
Strontiane	2,204
Baryte	2,144
Ammoniaque	0,011

Il n'y a que peu de différence entre les oxydes alcalins et alcalino-terreux, de même que pour les acides minéraux forts on a trouvé des coefficients d'affinité à peu près égaux ; l'ammoniaque est beaucoup plus faible. En particulier, les nombres relatifs à la potasse et à la soude sont presque identiques.

Ostwald contrôla ces résultats par la même méthode et les confirma en ce qui concerne les bases fortes, auxquelles il ajouta la lithine et l'oxyde de thallium, avec des valeurs presque égales.

Quant à ce qui concerne l'ammoniaque, il semble que la formule simple admise pour la réaction cesse d'être applicable, car ici l'acétate d'ammonium formé exerce sur la réaction une influence retardatrice considérable.

Si l'on a ajouté un peu de ce sel dès le début, la saponification se trouve considérablement ralentie.

Comme la quantité d'acétate d'ammonium augmente pendant la durée de la réaction, le coefficient de vitesse, au lieu de rester constant, décroît d'une façon continue, comme on le voit en calculant les observations d'après la formule ordinaire.

Les ammoniacques composées ou amines se comportent de la même façon, quoique l'action retardatrice de leurs sels soit moins marquée qu'avec l'ammoniaque.

Cette circonstance augmente beaucoup la difficulté que présente la mesure de la force des bases. On peut cependant éliminer l'effet de l'action perturbatrice, sans entrer dans la théorie compliquée du phénomène, de la façon suivante. Si nous calculons les coefficients de vitesse de la façon ordinaire, nous pourrons, pour ceux qui décroissent avec le temps, représenter la variation par une courbe, en portant les valeurs obtenues en ordonnées, et les temps en abscisses; ces courbes ont, en général, leur convexité tournée vers l'axe des abscisses. Si l'on prolonge cette courbe jusqu'au point où elle coupe l'axe des ordonnées ($t = 0$), nous aurons le coefficient de vitesse au premier instant; la valeur ainsi obtenue sera indépendante de l'action perturbatrice, puisqu'elle correspond à un instant où il n'existe pas d'acétate. Quoique ce procédé ne soit pas très exact, à cause de l'extrapolation qu'il comporte, il nous fournira des valeurs suffisamment approchées, dans beaucoup de cas.

On a déterminé de cette façon les coefficients de vitesse suivants :

<i>Soude</i>	162	<i>Amylamine</i>	18,5
<i>Potasse</i>	161	<i>Allylamine</i>	4
<i>Lithine</i>	163	<i>Diméthylamine</i>	22
<i>Oxyde de thallium</i>	148	<i>Diéthylamine</i>	26
<i>Ammoniaque</i>	3	<i>Triméthylamine</i>	7,3
<i>Méthylamine</i>	19	<i>Triéthylamine</i>	22
<i>Éthylamine</i>	19	<i>Pipéridine</i>	27
<i>Propylamine</i>	18,6	<i>Hydrate de tétréthylammo-</i>	
<i>Isobutylamine</i>	14,4	<i>nium</i>	131

Les nombres sont relatifs à une dilution de 40 litres et à la température de 25 degrés. Les ammoniacques substituées sont toutes plus fortes que l'ammoniaque elle-même. Nous ne pouvons ici entrer dans la discussion détaillée des résultats.

Les hydrates d'ammonium quaternaires se comportent tout différemment des amines. De même que leur caractère chimique les rapproche des alcalis fixes, leur conduite dans la saponification de l'acétate d'éthyle les range dans la même classe; c'est ainsi que la valeur obtenue pour l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, 131, n'est pas beaucoup plus faible que les valeurs obtenues pour les alcalis.

CHAPITRE IV

RELATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Les résultats des recherches sur l'affinité chimique qui ont été décrites dans les chapitres précédents peuvent être résumés dans le principe suivant : *L'action de l'affinité est régie par des coefficients déterminés, appartenant aux substances réagissantes et indépendantes de la nature de la réaction.* Ce principe semble au premier abord purement empirique ; il ne contient rien qui conduise d'une façon quelconque à concevoir la cause d'une telle loi. Sans doute, on peut dire qu'une seule et même cause produit tous ces phénomènes et les détermine quantitativement ; mais ce qui reste inconnu, c'est la nature de cette cause et ce qui détermine l'activité des différentes substances, acides ou bases.

L'explication peut se trouver dans une voie qui s'éloigne un peu des développements modernes de la chimie. Quand on eut abandonné les idées électrochimiques de Berzélius, idées déduites d'une fausse interprétation de ses expériences et utilisées seulement dans un but de systématisation, les relations entre les phénomènes électriques et chimiques furent complètement laissées de côté. Actuellement, pour la seconde fois, le rapport de ces deux ordres de phénomènes se montre d'une importance fondamentale, et cela pour le problème le plus élevé de la chimie, la question des lois de l'affinité chimique.

La première indication de ce nouveau courant d'idées se trouve dans cette observation de Hittorf, que la mobilité des composants des électrolytes, c'est-à-dire leur pouvoir de produire des réactions chimiques, est mise en évidence par leur conductibilité électrique. D'autre part, il faut citer la notion introduite par Williamson et Clausius que les états d'équilibre chimique sont

des états *stationnaires*, c'est-à-dire qui ne correspondent pas à un repos complet, mais à des transformations égales et opposées. Ces idées cependant ont un caractère purement qualitatif. C'est seulement en 1880 que Svante Arrhénius démontra pour la première fois qu'il existe des relations quantitatives et déterminées entre les propriétés chimiques et électriques.

On a déjà indiqué souvent dans le cours de cet ouvrage qu'une série de phénomènes très variés (en particulier les écarts que présentent les solutions salines aqueuses avec les lois générales des solutions diluées, et les phénomènes de conductibilité électrique) peuvent être expliqués par l'hypothèse que les sels et les substances analogues sont dissociés en leurs ions en solution aqueuse. Les lois de l'affinité chimique que nous venons d'obtenir empiriquement sont susceptibles d'être expliquées de la même façon ; nous devons seulement faire l'hypothèse supplémentaire que la propriété d'intervenir dans une réaction chimique appartient seulement aux ions libres et que, par suite, la puissance de réaction d'une solution donnée est proportionnelle au nombre d'ions libres qu'elle contient.

Le fait établi par Hittorf, que la possibilité de réagir et la conductibilité électrique sont toujours des propriétés connexes, vient fournir un appui à cette hypothèse. Une seconde confirmation provient de ce que les phénomènes de décomposition chimique et de conduction électrique dépendent tous deux du dédoublement des molécules en sous-molécules plus petites ; sans ce dédoublement, on ne peut concevoir ni une nouvelle distribution des composants, comme dans la réaction chimique, ni le transport de l'électricité fixée aux ions, comme dans la conduction.

Mais l'argument le plus sérieux et le plus décisif en faveur de la validité de l'hypothèse est l'accord numérique que présentent les valeurs de l'activité chimique, d'une part, de la conductibilité électrique, d'autre part. Les nombres donnés page 408 et page 410 pour le rapport obtenu au moyen de l'acétate de méthyle et de l'inversion du sucre de canne s'accordent si parfaitement avec ceux qui représentent les conductibilités relatives qu'il ne peut subsister le moindre doute sur la connexion intime qui existe entre les deux séries.

Dans la table suivante, on a placé dans la colonne I les conductibilités électriques des solutions normales d'acides ; dans la colonne II, les coefficients de vitesse relatifs à l'acétate de méthyle ; dans la colonne III, les coefficients d'inversion du sucre de canne.

Acides	I	II	III
<i>Chlorhydrique</i>	100	100	100
<i>Bromhydrique</i>	100,1	98	111
<i>Nitrique</i>	99,6	91	110
<i>Éthanesulfonique</i>	79,9	98	91
<i>Iséthionique</i>	77,8	92	92
<i>Benzènesulfonique</i>	74,8	99	104
<i>Sulfurique</i>	65,1	73,9	73,2
<i>Formique</i>	1,68	1,31	1,53
<i>Acétique</i>	0,424	0,345	0,400
<i>Monochloracétique</i>	4,90	4,30	4,84
<i>Dichloracétique</i>	25,3	23,0	27,1
<i>Trichloracétique</i>	62,3	68,2	75,4
<i>Glycolique</i>	1,34	—	1,31
<i>Méthylglycolique</i>	1,76	—	1,82
<i>Éthylglycolique</i>	1,30	—	1,37
<i>Diglycolique</i>	2,58	—	2,67
<i>Propionique</i>	0,325	0,304	—
<i>Lactique</i>	1,04	0,90	1,07
<i>β-Oxypropionique</i>	0,606	—	0,80
<i>Glycérique</i>	1,57	—	1,72
<i>Pyruvique</i>	5,60	6,70	6,49
<i>Butyrique</i>	0,316	0,300	—
<i>Isobutyrique</i>	0,311	0,268	0,335
<i>Oxyisobutyrique</i>	1,24	0,92	1,06
<i>Oxalique</i>	19,7	17,6	18,6
<i>Malonique</i>	3,10	2,87	3,08
<i>Succinique</i>	0,581	0,50	0,55
<i>Malique</i>	1,34	1,18	1,27
<i>Tartrique</i>	2,28	2,30	—
<i>Racémique</i>	2,63	2,30	—
<i>Pyrotartrique</i>	1,08	—	1,07
<i>Citrique</i>	1,66	1,63	1,73
<i>Phosphorique</i>	7,27	—	6,21
<i>Arsénique</i>	5,38	—	4,81

Les valeurs relatives à l'acide chlorhydrique ont été faites égales à 100 dans les trois colonnes. L'accord n'est pas absolu, car il faut se rappeler que ces nombres se rapportent à des concentrations différentes.

La relation intime que présentent ces valeurs est néanmoins si frappante que la validité de la loi doit être mise hors de doute; il reste seulement à discuter la question de savoir comment on pourra expliquer les écarts.

L'hypothèse que l'activité chimique d'une substance du type des sels, acides ou bases, est proportionnelle au nombre de molécules dissociées en ions explique clairement l'existence de coefficients spéci-

fiques d'affinité, dépendant seulement de la nature de la substance, et non de la nature de la réaction. Il n'y a pas, comme on l'imaginait le plus souvent autrefois, une force spéciale agissant entre les particules réagissantes, mais la mesure de l'activité est donnée par le nombre des ions dissociés électrolytiquement, quelle que soit la substance sur laquelle ces ions peuvent réagir.

Nous devons donc conclure que tous les acides, par exemple, sont également forts, s'ils sont complètement dissociés. Or la dissociation augmente avec la dilution suivant des lois que nous allons examiner maintenant: les acides qui sont déjà fortement dissociés à des dilutions moyennes ne doivent donc pas gagner en dissociation ni en force par une dilution plus grande; les acides faiblement dissociés, d'autre part, deviennent rapidement plus forts à mesure que la dilution augmente. En comparant les nombres donnés page 322 pour des dilutions de 1 litre et de 10 litres, nous voyons que c'est effectivement le cas.

Il doit y avoir, en outre, un maximum d'activité chimique, correspondant à la dissociation complète, et que ne peut dépasser aucun acide. L'acide chlorhydrique à des dilutions moyennes est très près de ce maximum. On n'a jamais trouvé qu'aucun acide soit plus fort que l'acide chlorhydrique; aucune combinaison d'atomes « négatifs », telles qu'on en trouve dans l'acide chlorique, ClO^3H , l'acide méthanedisulfonique $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})^2$, ou l'acide pentabromobenzènesulfonique, $\text{C}^6\text{Br}^5\text{SO}^3\text{H}$, par exemple, ne montre dans aucun phénomène une action plus puissante que celle de l'acide chlorhydrique.

Il reste seulement à mettre ces relations qualitatives sous forme de lois quantitatives. Si les électrolytes sont réellement dissociés, on pourra appliquer à ce cas de dissociation les mêmes lois qu'au cas des systèmes gazeux.

Considérons d'abord les électrolytes binaires, dont chaque molécule se sépare en un ion positif et un ion négatif; nous avons pour les conditions d'équilibre, si u est le nombre de molécules primitives et w le nombre de molécules décomposées existant dans l'unité de volume:

$$cu = c'w.w = cw^2$$

puisque chaque molécule initiale en fournit deux par sa décomposition.

Le nombre des molécules décomposées est, d'après ce qui a été dit plus haut, proportionnel à la conductibilité moléculaire. Si nous appelons μ cette conductibilité pour une dilution finie et μ_∞ pour une dilu-

tion infinie et une dissociation complète, la fraction $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ donne la proportion des molécules décomposées. Le complément $1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}$ est donc la proportion de molécules primitives.

La quantité active des deux portions est égale à la quantité absolue divisée par le volume, v ; on peut donc écrire :

$$u = \frac{1}{v} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} \right)$$

et

$$w = \frac{1}{v} \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

L'équation devient alors

$$\frac{c}{v} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} \right) = \frac{c'}{v_2} \left(\frac{\mu}{\mu_\infty} \right)^2$$

ou, en transformant,

$$\frac{\mu^2}{v\mu_\infty (\mu_\infty - \mu)} = \frac{c}{c'} = k.$$

Enfin, si l'on désigne par m le rapport $\frac{\mu}{\mu_\infty}$, c'est-à-dire si nous prenons comme unité la conductibilité moléculaire limite, nous avons

$$\frac{m^2}{v(1 - m)} = k.$$

L'influence de la dilution v sur la conductibilité moléculaire des électrolytes binaires doit donc être représentée par cette équation.

Ce résultat est vérifié de la manière la plus complète. Ostwald, en 1889, trouva la formule d'accord avec l'expérience pour plus de deux cents acides.

On peut tirer de cette forme d'équation les conclusions suivantes. La constante k dépend de la nature de la substance ; mais on peut toujours choisir, pour des substances différentes, des dilutions v_1 et v_2 , telles que l'on ait $v_1 k_1 = v_2 k_2$. Dans ce cas, $\frac{m^2}{1 - m}$ et par suite m , a la même valeur pour les deux, c'est-à-dire que la conductibilité rapportée à la valeur limite, ou, ce qui revient au même, la proportion de molécules disso-

ciées est la même pour les deux substances. Si l'on modifie les dilutions dans le même rapport, en les doublant, par exemple, les produits v_1k_1 et v_2k_2 , et par suite les valeurs de m , restent encore égaux. Il suit de là que *les dilutions auxquelles deux substances sont également dissociées sont toujours proportionnelles*, quelle que soit la valeur absolue de la dilution. Cette loi fut découverte empiriquement par Ostwald, en 1885, pour la conductibilité moléculaire relative, avant qu'il eût appliqué la théorie de la dissociation des électrolytes.

Si la valeur de m est très petite, $1 - m$ diffère peu de l'unité et subit de faibles variations sous l'influence de la dilution. L'équation prend alors la forme :

$$\frac{m^2}{v} = C^{te}.$$

La conductibilité est proportionnelle à la racine carrée de la dilution. Kohlrausch obtint cette loi empiriquement, en 1878, dans ses études sur l'acide acétique et l'ammoniaque, et Ostwald la confirma nettement dans la suite.

Le moyen de contrôle le plus sévère pour cette formule consiste à déterminer m pour un certain nombre de dilutions différentes et à calculer ensuite les valeurs de la constante k , qui doit être indépendante de la dilution. Voici quelques nombres obtenus pour l'acide acétique :

v	μ	m	k
8	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

Les valeurs de v donnent le nombre de litres que contient une gramme-molécule ; μ est la conductibilité moléculaire, m est cette même conductibilité exprimée en fonction de la conductibilité maximum $\mu_\infty = 364$. Le calcul de ce maximum est indiqué page 324. Chaque mesure donne une valeur k , et nous voyons que ces nombres diffèrent tous très peu de la moyenne $k = 0,0000180$, les erreurs d'expérience inévitables suffisant à expliquer les écarts.

Les résultats obtenus pour l'acide acétique se retrouvent pour tous les autres acides monobasiques étudiés, de sorte que la loi est tout à

fait générale. C'est seulement pour les acides qui sont voisins du maximum de dissociation que la constante k est difficile à déterminer ; alors, en effet, la moindre erreur dans la mesure de la conductibilité produit une grande variation dans la valeur de k .

Connaissant la constante k , nous pouvons calculer la conductibilité ainsi que l'activité chimique d'un acide pour une dilution quelconque. Nous n'avons, pour cela, qu'à résoudre l'équation par rapport à m , ce qui donne :

$$m = \frac{-vk + \sqrt{v^2k^2 + 4vk}}{2}.$$

Nous avons parlé seulement, jusqu'ici, des acides monobasiques. Quand les valeurs de la constante sont faibles, les acides polybasiques se comportent exactement comme les acides monobasiques, en ce qui concerne la conductibilité. Il semble résulter de là que la dissociation ne doit pas, comme on peut s'y attendre à première vue, affecter simultanément l'hydrogène des différents groupes carboxyles, mais seulement celui de l'un d'eux. Si, par exemple, on représente un acide bibasique par la formule H^2A'' , la dissociation électrolytique se produit suivant le schème $H|HA''$ et non pas suivant le schème $H^2|A''$. C'est seulement lorsque la dissociation devient considérable que le deuxième atome d'hydrogène se sépare ; le plus souvent, cela ne se produira pas avant que la moitié des molécules au moins aient été dissociées suivant le schème $H|A''H$. Prenons comme exemple, l'acide succinique. La signification des lettres est la même que dans la table précédente.

v	μ	m	K
16	11,40	0,0320	0,0000662
32	16,03	0,0430	662
64	22,47	0,0632	667
128	31,28	0,0880	664
256	43,50	0,1224	668
512	59,51	0,1675	659
1024	81,64	0,2295	668
2048	109,5	0,3082	671

On a pris pour μ_∞ la valeur 356. La constante k est la même pour toutes les dilutions qui varient dans le rapport de 1 à 128. Il faut remarquer qu'on n'a pas encore obtenu pour les gaz une confirmation aussi nette de la loi de dissociation.

Si les acides polybasiques sont plus forts, la formule des acides monobasiques ne s'applique plus. Nous avons alors, dans la solution, les molécules H , HA'' et A'' , qui forment un équilibre complexe dont le calcul ne peut être indiqué ici. Les acides bibasiques, très énergiques, qui contiennent, presque exclusivement, $2H$ et A'' , sont analogues aux acides monobasiques forts ; la conductibilité moléculaire change peu avec la dilution. Le maximum est environ le double de celui des acides monobasiques.

Des considérations analogues s'appliquent aux acides tribasiques et polybasiques.

Si, partant du point de vue auquel nous sommes arrivés maintenant, nous examinons les faits discutés dans le chapitre précédent, nous pouvons facilement comprendre comment l'état de dissociation ou le nombre des ions libres et actifs détermine la vitesse de réaction telles que l'inversion du sucre de canne, la catalyse de l'acétate de méthyle, ou la décomposition de l'acétamide. Dans ces différents cas, il n'existe, dans le liquide, en dehors de la substance électrolytique active, que des substances non électrolysables, ou du moins des corps qui sont décomposés d'une façon excessivement faible, de sorte que la substance active peut librement exercer son influence. Les circonstances sont différentes quand plusieurs électrolytes coexistent dans le même liquide. On doit alors se demander si l'état de dissociation de chaque électrolyte est indépendant des autres ou non. Nous pouvons tout d'abord considérer un cas, celui où tous les électrolytes sont complètement dissociés, ou à peu près. Alors ils ne peuvent plus s'influencer, et les lois obtenues pour les solutions simples peuvent s'appliquer au mélange.

Mais, si une substance fortement dissociée et une autre faiblement dissociée coexistent dans une solution, les deux substances s'influenceront mutuellement, si elles ont un ion commun. La formule de l'équilibre chimique, pour des quantités non équivalentes, s'applique alors, et l'état d'équilibre est différent.

Si nous cherchons comment doivent être constituées deux solutions pour que les substances dissoutes et partiellement dissociées ne s'influencent pas mutuellement, nous trouvons qu'il est nécessaire que *les masses actives des composants ne soient pas modifiées par le mélange*. Deux solutions de la même substance ne s'influencent pas mutuellement quand leurs concentrations sont égales, ce qui est évident *a priori*. La question est plus compliquée quand les deux substances possèdent un ion commun, quand on considère, par exemple, deux acides. Soient, pour plus de simplicité, HA^1 et HA^2 deux acides mo-

nobasiques. D'après les formules générales de l'équilibre chimique, nous avons les deux équations :

$$c_1 \frac{1 - \xi_1'}{v_1} = c_1' \frac{\xi_1}{v_1} \cdot \frac{\xi_1}{v_1}$$

$$c_2 \frac{1 - \xi_2}{v_2} = c_2' \frac{\xi_2}{v_2} \cdot \frac{\xi_2}{v_2}$$

ξ étant la portion dissociée, et v le volume qui contient une gramme-molécule.

Si nous mélangeons les deux solutions, le volume devient $v_1 + v_2$. Les concentrations des portions non décomposées deviennent $\frac{1 - \xi_1}{v_1 + v_2}$ et $\frac{1 - \xi_2}{v_1 + v_2}$, celles des ions acides $\frac{\xi_1}{v_1 + v_2}$ et $\frac{\xi_2}{v_1 + v_2}$, et celles de l'hydrogène $\frac{\xi_1 + \xi_2}{v_1 + v_2}$. Les équations d'équilibre pour les deux acides sont alors

$$c_1 \frac{1 - \xi_1}{v_1 + v_2} = c_1' \frac{\xi_1}{v_1 + v_2} \frac{\xi_1 + \xi_2}{v_1 + v_2}$$

$$c_2 \frac{1 - \xi_2}{v_1 + v_2} = c_2' \frac{\xi_2}{v_1 + v_2} \frac{\xi_1 + \xi_2}{v_1 + v_2}$$

Si l'on divise chacune de ces équations par l'équation correspondante, en solution simple, il vient après une simplification facile

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{ou} \quad \frac{\xi_1}{v_1} = \frac{\xi_2}{v_2}$$

Ainsi, pour que les états de dissociation des deux acides ne soient pas modifiés par le mélange, il faut que les portions dissociées soient dans le même rapport que les dilutions. Ou bien, d'après la seconde forme de l'équation : *la concentration de l'ion hydrogène doit être la même dans les deux solutions.*

Considérons, par exemple, l'acide acétique qui n'est que faiblement dissocié, et l'acide chlorhydrique qui est au contraire fortement dissocié ; pour avoir la même concentration en ions hydrogène, nous devons prendre des solutions très fortement diluées du premier, et modérément concentrées du second. D'après la table de la page 419, nous voyons que l'acide acétique contient, en nombres ronds, 0,012 équivalent d'hydrogène libre à l'état d'ion, à la dilution de 8 litres ; la concentration de cet ion est donc $\frac{0,012}{8} = 0,0015$.

L'acide chlorhydrique sera sans influence sur cette solution, si la concentration de son hydrogène est déterminée par l'équation $\frac{\xi}{v} = 0,0015$. Or cet acide peut être considéré comme complètement dissocié aux dilutions considérées; nous avons donc $\xi = 1$ et, par suite, $v = 667$. L'acide chlorhydrique devra donc être à la concentration de 1 gramme équivalent dans 667 litres.

Arrhénius, à qui nous devons les considérations précédentes (1888), appelle *isohydriques* des solutions qui ne modifient pas mutuellement leur état de dissociation. Puisque, d'après la formule que l'on a développée, il est seulement nécessaire pour cela que les *concentrations* d'un même ion soient égales, les quantités absolues ou relatives des solutions ne jouant aucun rôle, on voit que des solutions isohydriques sont sans influence mutuelle quelles que soient les proportions dans lesquelles on les mélange.

Nous pouvons déduire de là ce qui se passe quand on mélange deux solutions non isohydriques; elles doivent agir l'une sur l'autre de façon à devenir isohydriques. Si nous imaginons que les deux solutions forment deux couches superposées, nous pouvons enlever de l'eau à la solution dans laquelle la concentration de l'ion commun est la plus petite, et l'ajouter à l'autre, jusqu'à ce que la concentration des deux solutions soit devenue la même. Elles sont alors isohydriques et peuvent être mélangées sans subir de modification.

L'enlèvement de l'eau a une double action. En premier lieu, la concentration augmente proportionnellement à la quantité d'eau enlevée. Mais ce n'est pas tout; la dissociation diminue parce que le volume est plus petit, et par suite la concentration de l'ion est diminuée. La première action l'emporte sur l'autre, car elle est proportionnelle à la quantité d'eau enlevée, tandis que la seconde est en raison inverse de la racine carrée de la quantité d'eau; mais, en tout cas, cela complique le calcul. Le même phénomène se produit pour la solution à laquelle on ajoute de l'eau; la concentration de l'ion commun diminue puisque la dilution augmente, mais cette dilution détermine une augmentation de la dissociation, de sorte que la variation de concentration est plus petite que ne l'indiquerait le calcul d'après la dilution.

Deux solutions isohydriques avec une troisième sont isohydriques entre elles. Car, si deux solutions sont isohydriques avec une troisième, elles contiennent un même ion à la même concentration que cette troisième; ce théorème avait été découvert expérimentalement avant que la théorie en eût montré la nécessité.

Il faut bien remarquer que cette loi n'est valable que pour les solutions qui contiennent un ion commun; s'il n'y a pas d'ion commun,

la question devient différente; c'est ce cas-là que nous allons considérer maintenant.

Ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer, les solutions de presque tous les sels sont fortement dissociées, même de ceux des acides minéraux forts. Si l'on mélange une solution diluée d'acide chlorhydrique, qui contient presque exclusivement les ions H et Cl, avec une solution diluée d'un sel que nous pouvons désigner par MA, M étant le métal et A le radical acide, il faut, pour qu'il y ait équilibre, que tous les ions positifs et négatifs soient en équilibre de dissociation par rapport à tous les composés possibles. Si l'acide du sel est fortement dissocié à l'état libre, l'équilibre entre l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et le radical acide existera d'une façon approximative. Si, au contraire, l'acide du sel est faiblement dissocié à l'état libre, comme l'acide acétique, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et le radical acide se combineront pour former des molécules HA non dissociées, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique restant devienne isohydrique avec l'acide HA formé. Le résultat est donc qu'il se forme une certaine quantité de l'acide HA aux dépens du sel et de l'acide chlorhydrique, quantité qui est d'autant plus grande que l'acide est moins dissocié, c'est-à-dire plus faible.

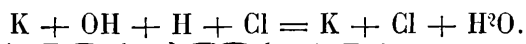
Tel est, d'après la théorie de la dissociation, le mécanisme du phénomène appelé déplacement d'un acide faible par un acide fort, que l'on attribuait jusqu'ici à une force chimique spéciale d'affinité entre le métal et les différents radicaux acides. Nous voyons que la cause réside dans la nature de l'acide; le métal du sel ne joue qu'un rôle minime, car il sert seulement à permettre l'existence du radical acide à l'état d'ion. Ainsi est expliquée la loi découverte empiriquement que le rapport suivant lequel un acide est déplacé de ses sels par un autre ne dépend pas de la nature du composant basique.

Nous pouvons encore nous représenter de la même façon un phénomène qu'on a toujours attribué à une sorte d'action à distance, savoir : la neutralisation d'un acide par une base. Si, ainsi qu'on l'a souvent établi, un sel est dissocié en deux ions, il semble incompréhensible, au premier abord, qu'un acide et une base puissent agir l'un sur l'autre d'une façon quelconque, puisque leurs deux composants actifs, le métal et l'ion acide, ne doivent pas se combiner mutuellement.

Cela est parfaitement réel, cependant; la formation des sels en solution aqueuse est, en réalité, non pas une combinaison de l'acide et de la base, mais *la combinaison des deux autres composants, l'hydrogène de l'acide avec l'oxyhydrile de la base*. L'eau est un électrolyte extraordinairement peu dissocié, comme l'indique sa faible conductibilité, quoique les ions OH et H possèdent de très grandes vitesses de migra-

tion. Par suite, il est impossible que les ions OH et H existent non combinés dans un même liquide; ils se réunissent immédiatement pour former de l'eau. Le phénomène de neutralisation en solution aqueuse n'est donc autre chose qu'une formation d'eau.

Le cas le plus simple est celui où un acide fort agit sur une base forte, car nous avons affaire à des substances presque complètement dissociées. La formation du chlorure de potassium, en partant de l'acide chlorhydrique et de la potasse, répondrait, d'après cela, à l'équation :



Si cette conception est correcte, la chaleur de neutralisation des acides et bases énergiques doit être indépendante de leur nature; elle possède, en réalité, une valeur constante qui représente la chaleur de formation de l'eau en partant de OH et H.

On a déjà montré que cela se vérifie, le développement de chaleur produit par l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique, chlorique, perchlorique, iodique, éthylsulfurique, etc., sur les bases fortes, potasse, soude, chaux, baryte, strontiane, etc., étant sensiblement identique et égal à 137 ou 138 K.

Si l'un des composants (ou les deux) est dans un état de dissociation moins avancé, il faut ajouter à la chaleur de formation de l'eau la chaleur de dissociation de la substance en question, car, pour produire l'hydrogène ou l'oxyhydre (ou les deux) en vue de former de l'eau, il est nécessaire qu'elle se résolve d'abord en ses ions. On peut donc trouver des nombres différents de 137 ou 138 K pour les acides et les bases faibles. Cette loi est encore parfaitement d'accord avec l'expérience. La plus grande divergence est fournie par l'acide fluorhydrique et l'acide phosphorique; tous deux sont des acides faibles et faiblement dissociés.

Du fait que la chaleur de neutralisation est supérieure à 137 K, il résulte que leur dissociation dégage de la chaleur et doit, par suite, diminuer par une élévation de température. L'acide sulfurique, dans les solutions employées par Thomsen, n'est dissocié que partiellement (50 à 60 0/0); cela explique que sa chaleur de neutralisation soit plus élevée.

Enfin, d'après ces considérations, il est facile de concevoir la cause de la loi indiquée par Favre et Silbermann, que les chaleurs de neutralisation présentent des différences constantes, ainsi que la loi de thermoneutralité de Hess. La chaleur de neutralisation peut être considé-

rée comme étant en somme de trois termes, un constant, un dépendant de l'acide, un dépendant de la base. Soient par exemple :

- a la chaleur de dissociation de l'acide ;
- b la chaleur de dissociation de la base ;
- c la chaleur de formation de l'eau.

Le terme a dépend seulement de l'acide, le terme b de la base, et c est constant.

Cette conception du phénomène de la neutralisation peut, à première vue, paraître étrange et opposée aux idées ordinaires. Elle a cependant le grand avantage de reposer sur une base empirique et, en outre, d'expliquer et de relier entre eux des phénomènes que les idées vagues généralement reçues laissent sans interprétation ou indiquent comme contradictoires.

Il faut mentionner que les autres phénomènes physiques et chimiques qui accompagnent la neutralisation, en particulier le changement de volume, la réfraction, peuvent être expliqués de la même manière, mais il est à peine nécessaire d'entrer dans les détails.

Nous allons maintenant fixer d'une façon tout à fait générale les conditions d'équilibre entre les quatre substances formées par la combinaison de deux ions positifs et deux ions négatifs. Ces conditions peuvent être exprimées par le théorème suivant :

Si l'on prépare des solutions isohydriques des substances A_1B_1 , A_1B_2 , A_2B_1 , A_2B_2 (A_1B_1 étant isohydrique avec A_1B_2 , A_1B_2 avec A_2B_1 , A_2B_1 avec A_2B_2 , A_2B_2 avec A_1B_1), et qu'on mélange des volumes a , b , c , d de ces solutions, de telle façon que l'on ait

$$ad = bc$$

les substances resteront en équilibre.

Si nous désignons par α , β , γ , δ les quantités non dissociées des quatre substances, et si nous remarquons que les quantités dissociées sont proportionnelles aux volumes (car suivant l'hypothèse les solutions sont isohydriques) et peuvent ainsi être représentées par ha , hb , hc , hd , h étant une constante, les équations seront les suivantes :

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\alpha}{a} &= k'_1 \left(\frac{ha}{a} \right)^2 \\ k_2 \frac{\beta}{b} &= k'_2 \left(\frac{hb}{b} \right)^2 \\ k_3 \frac{\gamma}{c} &= k'_3 \left(\frac{hc}{c} \right)^2 \\ k_4 \frac{\delta}{d} &= k'_4 \left(\frac{hd}{d} \right)^2 \end{aligned}$$

ou bien

$$k_1\alpha = k'_1 h^2 a$$

$$k_2\beta = k'_2 h^2 b$$

.....

Si nous mélangeons maintenant les quatre volumes a , b , c , d , de nouvelles conditions d'équilibre apparaissent, les équations deviennent :

$$k_1 \frac{\alpha}{a + b + c + d} = \frac{k'_1 h^2 (a + b) (a + c)}{(a + b + c + d)^2}$$

$$k_2 \frac{\beta}{a + b + c + d} = \frac{k'_2 h^2 (b + a) (b + d)}{(a + b + c + d)^2}$$

.....

Car, dans le mélange, la quantité non dissociée de A_1B_1 est toujours α , mais elle est contenue dans le volume $a + b + c + d$; la solution de A_1B_1 fournit une quantité a de A_1 , et la solution A_1B_2 une quantité b du même ion ; la solution A_1B_1 fournit la quantité b de l'ion B_1 , et la solution A_2B_1 la quantité c du même ion : pour obtenir la concentration, il faut diviser chaque quantité par le volume total.

Ces équations peuvent s'écrire :

$$k_1\alpha = \frac{k'_1 h^2 (a^2 + ab + ac + bc)}{a + b + c + d}$$

$$k_2\beta = \frac{k'_2 h^2 (b^2 + ab + bd + ad)}{a + b + c + d}$$

.....

Maintenant, pour que l'état de dissociation ne soit pas modifié, il est nécessaire que les relations obtenues entre a et α , b et β , etc., soient les mêmes que dans les équations primitives.

On obtient ainsi :

$$a = \frac{a^2 + ab + ac + bc}{a + b + c + d}$$

$$b = \frac{b^2 + ab + bd + ad}{a + b + c + d}$$

.....

d'où

$$ad = bc.$$

Donc, pour que l'état de dissociation ne soit pas modifié, il faut que la condition $ad = bc$ soit remplie.

Mais les volumes a, b, c, d sont proportionnels aux portions actives ou dissociées des divers électrolytes, a et d correspondant aux substances A_1B_1 et A_2B_2 , qui, par leur action mutuelle, forment A_1B_2 et A_2B_1 . Les quantités dissociées sont donc proportionnelles aux quantités totales, p, q, p', q' , multipliées respectivement par leurs facteurs de dissociation, m_1, m_2, m_3, m_4 . Nous avons donc, pour l'équilibre, la formule :

$$m_1 p . m_2 q = m_3 p' . m_4 q'.$$

Cela n'est pas seulement une représentation de la loi de Guldberg et Waage, pour laquelle on a $m_1 m_2 = c$ et $m_3 m_4 = c'$; cette formule exprime aussi l'extension démontrée par Ostwald que les coefficients c et c' sont formés de deux facteurs dépendant l'un de l'acide, l'autre de la base ou, plus exactement, de l'ion positif et de l'ion négatif.

Cette équation va même plus loin que la relation empirique. Elle montre que les coefficients m_1, m_2, m_3, m_4 , que nous avons considérés comme constants, dans une première approximation, sont en réalité variables. Les coefficients de dissociation dépendent non seulement de la nature de la substance, mais aussi de la présence d'autres substances contenant le même ion, et peuvent subir, de ce chef, des variations considérables. Nous comprenons alors les nombreuses exceptions que présente la loi de masse, quand on l'applique avec deux coefficients constants.

Si toutes les substances qui prennent part à la réaction sont fortement dissociées, la présence d'autres substances n'a pas d'influence notable sur l'état de dissociation des différents corps. Mais, s'il y a des substances faiblement dissociées, leur dissociation est diminuée, d'autant plus qu'elle était primitivement plus faible. Nous voyons ainsi que les acides et les bases faibles doivent agir plus faiblement en présence de leurs sels neutres (presque toujours fortement dissociés) que lorsqu'ils sont seuls. Ce fait a été établi empiriquement, bien avant que cette explication n'ait été donnée. Une étude détaillée de ce sujet nous entraînerait en dehors des limites de cet ouvrage. Il faut seulement noter que les déductions de la théorie des solutions isohydriques se sont trouvées en accord avec les faits, d'une façon très satisfaisante, dans tous leurs développements.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA NATURE, DE LA COMPOSITION ET DE LA CONSTITUTION DES SUBSTANCES SUR L’AFFINITÉ

Le concept d’un élément chimique était jusqu’au temps de Robert Boyle, non pas celui d’une substance, mais celui d’une propriété ou d’un ensemble de propriétés ; de sorte que l’on reconnaissait la présence d’un élément dans une substance quand cette substance possédait certaines propriétés.

Au cours des derniers développements qu’a subis la chimie, ce concept a été remplacé par un autre ; par éléments chimiques, on doit comprendre les résidus indécomposés des substances naturelles. En admettant que les éléments existent tels quels dans les composés, leur distribution variant seule, on est forcé d’admettre aussi que dans ces composés subsistent les propriétés des éléments, en particulier leur masse. Nous avons vu jusqu’à quel point cette hypothèse est vérifiée par les faits.

Maintenant se présente la question suivante : Quelles sont les propriétés essentielles qui subsistent dans les composés ? Évidemment ce sont celles qui sont inhérentes aux éléments eux-mêmes et ne dépendent pas de leur distribution. Ces propriétés accompagnent l’élément dans ses combinaisons et prennent dans ces dernières des valeurs égales à la somme des valeurs relatives aux éléments. En un mot, ce sont des propriétés *additives*.

La seule propriété rigoureusement additive que nous connaissions est la masse. La chaleur spécifique des solides possède ce caractère à très peu de chose près ; on le retrouve, d’une façon moins étendue, pour le pouvoir réfringent et le volume des composés organiques. Ici déjà,

nous trouvons cette seconde circonstance qui détermine la plupart des autres propriétés, couleur, point de fusion ou d'ébullition, forme cristalline, etc., l'arrangement des éléments dans le composé. Nous avons déjà appelé *constitutives* les propriétés qui dépendent à la fois de la nature et de l'arrangement des éléments. Enfin, certaines propriétés dépendent du mode de distribution des éléments et nullement de leur nature ; nous les avons appelées *colligatives*.

A quel groupe appartient l'affinité, capacité des éléments de produire une action chimique ? Évidemment au groupe constitutif, puisque l'expérience de tous les jours nous montre qu'elle est influencée à la fois par la nature des atomes et par ce que nous appelons leur arrangement. L'acide acétique, l'acide tartrique et la glucose contiennent les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, mais sont très différents au point de vue des réactions chimiques. L'acide butyrique et l'acide acétique ont même composition et même poids moléculaire ; cependant leurs affinités sont complètement différentes.

Cela montre que la distribution des atomes a une très-grande influence sur l'affinité ; d'autre part, il est à peine nécessaire de donner des exemples pour montrer l'influence de la nature des atomes. L'oxygène est ainsi nommé à cause de la propriété qu'il possède de communiquer des propriétés acides aux substances qui le contiennent, pourvu que ces substances soient composées de façon à pouvoir agir comme acides.

En cherchant les relations régulières qui lient les affinités des substances, nous considérons d'abord la nature des éléments. En discutant le système périodique, nous avons vu que la propriété des éléments de former des acides ou des bases et de se combiner avec d'autres éléments déterminés était sujette à des variations parfaitement régulières. Malheureusement, ces observations sont encore purement qualitatives, de sorte qu'on ne peut les mettre sous forme de lois numériques. Il est vrai qu'on a fait plusieurs tentatives dans ce sens, mais sans obtenir encore de résultats indubitables.

Nous sommes un peu plus avancés en ce qui concerne les combinaisons chimiques. Des recherches nombreuses et étendues, faites par Mentschukin, depuis 1879, sur la formation des éthers en partant des acides organiques et des alcools, ont conduit à des résultats réguliers, au moins pour des groupes de composés analogues et homologues. Ainsi, les alcools primaires normaux (sauf l'alcool méthylique) sont éthérifiés avec la même vitesse ; les alcools primaires non normaux et les alcools non saturés vont plus lentement ; l'éthérification est encore plus lente pour les alcools secondaires, et on trouve même des différences dans

ce dernier groupe. Si l’on fait agir le même alcool sur différents acides, on trouve que les acides gras présentent une vitesse qui décroît quand le poids moléculaire augmente; les acides secondaires vont moins rapidement, et les acides tertiaires le plus lentement de tous.

Les résultats des expériences précédentes ne peuvent être indiqués plus exactement qu’on ne l’a fait, car on ne possède que des mesures directes des quantités décomposées par unité de temps, et non les coefficients de vitesse que l’on peut déduire de là. Ces recherches sont cependant d’une grande importance; elles ont les premières attiré l’attention sur la possibilité de déterminer quantitativement les actions de l’affinité, quoique sans en donner une mesure générale et montré comment elles dépendaient de la composition et de la constitution des corps étudiés.

Il ne fut possible d’effectuer des recherches basées sur une mesure de l’affinité bien définie et susceptible d’exactitude numérique, que lorsque le développement de la théorie de la dissociation électrolytique eut conduit à une formule qui permit d’obtenir une constante d’un caractère général et indépendante de la dilution. Cette constante peut servir comme mesure de l’affinité. Ainsi qu’on l’a vu dans le chapitre précédent, l’activité chimique (dans toutes les réactions où interviennent les acides, les bases ou les sels) est mesurée par le degré de dissociation, qui, cependant, dépend de la dilution, d’après la formule :

$$\frac{m^2}{1 - m} = kv$$

Cette formule contient une seule constante k , déterminée par la nature de la substance, et *cette constante est la mesure cherchée de l’affinité chimique.*

Pour comprendre sa signification, supposons que la moitié de la substance soit dissociée; $m = 0,5$; nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} &= kv \\ 2k &= \frac{1}{v} \end{aligned}$$

Le double de k est donc égal à l’inverse du volume, c’est-à-dire à la concentration pour laquelle la moitié de l’électrolyte est dissociée.

La mesure de la conductibilité électrique est le procédé le plus simple et le plus précis pour déterminer k . Nous avons vu que la fraction de

dissociation m est égale au rapport des conductibilités moléculaires $\frac{\mu}{\infty}$.

Dans le court espace de temps qui s'est écoulé depuis que l'on a établi ces relations, il n'a pas été possible de répondre à toutes les questions qu'il faut résoudre pour obtenir une solution complète. On a seulement examiné la constante k dans ses rapports avec la composition et la constitution des acides organiques, car on pouvait obtenir rapidement, dans ce cas, d'abondants matériaux pour la comparaison.

Les mesures effectuées par Ostwald (1889) sur plus de deux cents quarante acides ont mis en lumière des relations qui permettent d'arriver à une connaissance plus exacte de la nature des composés chimiques que les méthodes employées auparavant.

Les pages suivantes donneront une idée des résultats les plus importants de ce travail. Comme la constante donnée par la formule :

$$k = \frac{m^2}{(1 - m) V}$$

est excessivement petite, on a indiqué les nombres qui représentent $K = 100 k$; cela ne change en rien les relations entre les différentes substances. Tous les nombres sont déduits des conductibilités moléculaires à 25 degrés.

On a trouvé pour les acides gras les nombres suivants :

Acides		K
<i>Formique</i>	HCO ² H	0,0214
<i>Acétique</i>	CH ³ CO ² H	0,00180
<i>Propionique</i>	C ² H ³ CO ² H	0,00134
<i>Butyrique</i>	C ³ H ⁷ CO ² H	0,00149
<i>Isobutyrique</i>	C ³ H ⁷ CO ² H	0,00144
<i>Valérianique</i>	C ⁴ H ⁹ CO ² H	0,00161
<i>Caproïque</i>	C ⁵ H ¹¹ CO ² H	0,00145

Les valeurs des trois premiers nombres décroissent d'une façon continue ; la substitution de CH² à H diminue donc l'activité des acides. Après le troisième nombre, les valeurs présentent de faibles variations irrégulières.

Donc, lorsque la substitution se produit à une certaine distance du groupe carboxyle, elle n'exerce pas d'influence sur ce dernier ; d'autres influences interviennent alors, mais nous ne les connaissons pas encore.

Il est remarquable que l'acide butyrique et l'acide isobutyrique pré-

sentent des valeurs presque égales. Cela ne se présente pas fréquemment ; les composés isomères ont, en général, des valeurs très différentes.

Si dans l’acide acétique on remplace l’hydrogène par du chlore, la constante augmente considérablement.

Acides	K
<i>Acétique</i>	0,0018
<i>Monochloracétique</i>	0,155
<i>Dichloracétique</i>	5,14
<i>Trichloracétique</i>	121,0

En cherchant comment les substitutions influent sur le groupe carboxyle et, par suite, sur la valeur de la constante, nous devons tout d’abord nous demander si cette dernière est modifiée de *quantités constantes* ou *dans un rapport constant* par les substitutions successives. Il suffit d’examiner les nombres pour voir que la première hypothèse est impossible. D’autre part, les rapports des valeurs successives de k sont 86, 33,2 et 23,5. Il n’est pas étonnant que ces rapports soient différents, car les substitutions successives ne sont pas équivalentes : dans la première, le chlore entre dans une molécule qui ne contient point de chlore ; la seconde substitution se fait dans le groupe CH^2Cl ; la troisième, dans le groupe CHCl^2 . Les trois changements sont analogues, mais non identiques ; les rapports doivent, par suite, être du même ordre de grandeur, mais non égaux.

L’influence de la substitution du chlore sur les propriétés acides de l’acide acétique est très considérable. Nous devons donc attribuer à cet élément une propriété « acidifiante » très prononcée. On peut à peine indiquer, même d’une façon hypothétique, le mode suivant lequel s’exerce cette action. Berzélius admettait que les atomes de chlore étaient fortement chargés d’électricité négative et exerçaient, par suite, une forte attraction sur les corps chargés positivement comme les métaux. Cette hypothèse est difficile à concilier avec ce que nous savons sur l’électricité. Aucune autre, cependant, n’a été développée. Nous ne garderons de cette ancienne théorie que les mots de positif et négatif appliqués aux éléments suivant qu’ils tendent à former des composés basiques ou acides, et emploierons ces mots dans la suite où ils ne peuvent donner lieu à une confusion.

Si au lieu de chlore nous substituons d’autres radicaux négatifs, nous obtenons de même une augmentation de la force de l’acide. Aussi, on trouve, par exemple :

Acides		
<i>Monobromacétique</i>	$\text{CII}^2\text{BrCO}^2\text{II}$	0,138
<i>Cyanacétique</i>	$\text{CII}^2(\text{CA}_3)\text{CO}^2\text{II}$	0,370
<i>Sulfocyanacétique</i>	$\text{CII}^2(\text{SCA}_3)\text{CO}^2\text{II}$	0,265
<i>Carbamylthioglycolique</i> .	$\text{CII}^2(\text{SCOA}_3\text{II}^2)\text{CO}^2\text{II}$	0,0246
<i>Thioglycolique</i>	$\text{CII}^2(\text{SH})\text{CO}^2\text{II}$	0,0225
<i>Glycolique</i>	$\text{CII}^2(\text{OH})\text{CO}^2\text{II}$	0,0152

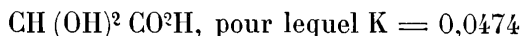
La constante relative à l'acide bromacétique, 0,138, ne diffère pas beaucoup de l'acide chloracétique, 0,155, comme on pouvait s'y attendre d'après l'accord observé entre les acides chlorhydrique et bromhydrique. D'autre part, la constante de l'acide cyanacétique est considérablement plus grande : le cyanogène est donc un radical beaucoup plus « négatif » que le chlore et le brome. Néanmoins l'acide cyanhydrique est tellement faible que c'est à peine s'il mérite le nom d'acide. Cela nous conduit à conclure que le cyanure d'hydrogène n'est pas comparable aux hydracides halogénés, mais qu'il faut plutôt le considérer comme un imide.

Le radical sulfocyanogène a également une influence bien supérieure à celle du chlore ; mais la constante n'atteint pas une aussi grande valeur que pour l'acide cyanacétique. L'acide sulfocyanique est un véritable hydracide, tout à fait comparable à l'acide chlorhydrique au point de vue de la force.

L'extraordinaire affaiblissement que subit cet acide en fixant les éléments de l'eau pour former de l'acide carbamylthioglycolique est très remarquable. La constante tombe à $\frac{10}{4}$ de sa valeur primitive. Il faut probablement en chercher la cause dans l'action du groupe AzH^2 que l'on a introduit.

Le remplacement de l'hydrogène par le groupe oxhydryle produit aussi une augmentation considérable de la force de l'acide ; la constante de l'acide glycolique est environ huit fois plus grande que celle de l'acide acétique. Le groupe HS produit une augmentation encore plus grande que l'oxhydryle ; on pouvait s'y attendre, l'acide sulfhydrique étant un acide plus fort que l'eau.

Si l'on introduit dans l'acide acétique un second groupe oxhydryle, on a l'acide glyoxylique :



Le rapport entre l'acide acétique et l'acide glycolique est de 1 à 8 ; entre ce dernier et l'acide glyoxylique, il est de 1 à 3. La seconde substitution

a donc moins d'effet que la première. Ce résultat peut être comparé à ceux qu'on a obtenus pour la substitution du chlore; on a trouvé pour les acides chloracétiques les rapports de 1 à 86 et de 1 à 33 qui sont exactement entre eux comme ceux qu'on vient d'obtenir pour les acides glycolique et glyoxylique.

On peut comparer l'acide thioacétique avec l'acide thioglycolique. Pour le premier, la constante est 0,0469; pour le second, elle est inférieure à la moitié de ce nombre, 0,0225.

La raison en est que, par suite de la liaison plus intime qui existe dans l'acide thioacétique entre l'atome négatif de soufre et l'atome d'hydrogène acide, l'action du soufre se fait sentir plus énergiquement.

Les acides oxypropioniques donnent des résultats tout à fait parallèles à ceux des dérivés correspondants de l'acide acétique. Cependant, il y a dans ce cas deux dérivés monosubstitués, et ils correspondent à des constantes différentes.

Acides		
<i>Propionique</i>	$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$	0,00134
<i>Lactique</i>	$\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$	0,0138
<i>β-Oxypropionique</i> .	$\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{COOH}$	0,00311

Tandis que la substitution de l'hydroxyle dans la position α multiplie par 10 la constante de l'acide propionique, la substitution dans la position β la multiplie seulement par 2,3. Ceci est un exemple très clair de ce principe général que l'action des différents éléments sur l'affinité dépend non seulement de leur nature, mais aussi de leur « position ». Il n'y aurait pas un grand pas à faire pour prendre à la lettre cette dernière expression qu'on n'a employée jusqu'ici que dans un sens figuratif. Il est vrai qu'on entrerait ainsi dans le domaine de l'hypothèse, mais c'est sur le terrain déjà familier de l'hypothèse atomique. Si nous admettons des particules matérielles, il faut bien leur donner une position dans la structure moléculaire.

On a objecté à cette conclusion que, d'après tout ce que nous savons sur la nature des atomes et des molécules, nous devons admettre qu'ils sont probablement dans un continué état de mouvement, et non pas en repos. Cela semble indubitable; mais il faut ajouter que ces mouvements peuvent être extrêmement limités. S'ils étaient assez considérables pour rendre impossible une distinction entre la position α et la position β , les isomères correspondants ne présenteraient pas de différence au point de vue chimique; en fait, l'existence de corps isomères serait impossible. Aux températures élevées, les mouvements de translation et les mouvements intermoléculaires deviennent plus violents; or l'on sait que dans ces conditions les composés isomères se transforment facilement les uns dans les autres.

Si l'on substitue dans l'acide lactique un oxhydryle dans la position β , on obtient l'acide glycérique, $\text{CII}^2 (\text{OH}) \text{CII} (\text{OH}) \text{CO}^2\text{H}$, pour lequel $K = 0,0228$. Le rapport de la constante avec celle de l'acide lactique est 1,7, tandis que pour les acides propionique et β oxypropionique, le rapport est 3,3. Les deux rapports sont du même ordre de grandeur, mais le premier, qui correspond à un cas où le radical substitué préexistait, est plus petit. C'est exactement ce que nous avons trouvé pour les produits substitués de l'acide acétique.

L'acide lévulinique, $\text{CII}^3\text{COCH}^2\text{CII}^2\text{CO}^2\text{H}$, montre encore l'influence de la position du substituant; on a $K = 0,00255$. A part la position du groupe carboxyle, cet acide est à l'acide valérique ce qu'est l'acide glyoxylique à l'acide acétique. Or les constantes des deux premiers acides sont dans le rapport de 1,5 à 1, tandis que pour les deux derniers le rapport est de 26 à 1.

Cette énorme différence ne peut être attribuée qu'à la distance de l'atome d'oxygène (ou des deux hydroxyles équivalents) au groupe carboxyle.

Les substances suivantes montrent encore l'influence de la position.

Acides		
<i>β-Iodopropionique</i> . . .	$\text{CH}^2\text{I CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$	0,0090
<i>Trichlorolactique</i> . . .	$\text{CCl}^3.\text{CHOH}.\text{CO}^2\text{H}$	0,465
<i>Trichlorobutyrique</i> . .	$\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{CCl}^2.\text{CO}^2\text{H}$	10
<i>Nitrocaproïque</i>	$\text{CH}^3.\text{CH} (\text{AzO}^2).\text{C} (\text{CH}^3)^2.\text{CO}^2\text{H}$	0,0123
<i>Dinitrocaproïque</i> . . .	$\text{CH}^3.\text{C} (\text{AzO}^2)^2.\text{C} (\text{CH}^3)^2.\text{CO}^2\text{H}$	0,0694

La constante relative à l'acide α iodopropionique est inconnue, mais peut être estimée approximativement à 0,12; l'acide β -iodopropionique correspond donc à une valeur treize fois plus petite. La grande influence de la position apparaît d'autant plus que le radical substitué est plus énergétique.

Dans le cas de l'acide trichlorolactique, la différence est encore plus marquée. La constante de l'acide lactique est 0,0138 et les trois atomes de chlore l'augmentent dans le rapport de 34 à 1. La même substitution dans l'acide acétique augmente dans le rapport de 67000 à 1; l'influence dans ce dernier cas est donc 2 000 fois plus grande que dans le premier.

L'acide mononitrocaproïque conduit 8,5 fois mieux que l'acide caproïque. Ce ne peut donc être un dérivé α ; en effet, le groupe nitrosyle est beaucoup plus négatif que le chlore, et le chlore dans la position α multiplie le rapport par huit. Mais ce nombre correspond parfaitement à la position β pour le groupe nitrosyle, ce qui concorde

avec les réactions chimiques. L'introduction d'un second groupe nitrosyle augmente la constante dans le rapport de 5,6 à 1. L'augmentation est plus faible pour la seconde substitution que pour la première, ce que nous avons déjà trouvé dans d'autres cas.

L'influence de la position s'observe beaucoup mieux dans les dérivés de l'acide benzoïque que dans les acides de la série grasse. Par exemple, on a obtenu les nombres suivants :

Acides		K
<i>Benzoïque</i>	$C^6H^5CO^2H$	0,0060
<i>o-Oxybenzoïque</i>	} $C^6H^4(OH)CO^2H$	0,102
<i>m-Oxybenzoïque</i>		0,0087
<i>p-Oxybenzoïque</i>		0,00286

L'acide benzoïque lui-même est plus puissant que les premiers acides gras, que l'acide acétique. Le groupe phényle est, en général, plus négatif que le méthyle, car le phénol a le caractère d'un acide faible, ce qui n'a pas lieu pour l'alcool méthylique. L'oxyhydryle substitué exerce une action très différente suivant qu'il occupe la position ortho, méta ou para. Dans la position ortho, la constante est multipliée par 17 ; dans la position méta, l'augmentation est seulement celle de 1,4 à 1 ; enfin, dans la position para, on obtient une diminution qui amène la constante à être inférieure à la moitié de sa valeur primitive.

Ce dernier résultat est particulièrement remarquable et présente une grande importance pour les théories futures de l'affinité chimique. Nous voyons ici, en effet, que le signe même de l'influence exercée par un radical substitué peut varier avec sa position ; nous pouvons donc conclure de là que l'action n'est pas seulement plus ou moins grande suivant la distance à laquelle elle s'exerce, mais qu'elle dépend aussi de la direction. En ajoutant une masse à une partie ou une autre, nous pouvons seulement augmenter l'attraction sur un point extérieur. L'augmentation peut varier de grandeur suivant la position de la nouvelle masse, mais ne peut jamais être négative. D'après le résultat obtenu pour l'acide para-oxybenzoïque, nous devons conclure que l'action exercée sur l'affinité des acides par les radicaux substitués ne possède pas les mêmes caractères que l'attraction des masses ; ces actions doivent plutôt être conçues comme des grandeurs *dirigées*, comme les vitesses ou les forces, qui sont telles que leur somme peut être inférieure à leurs composantes ; la somme de deux vitesses égales et opposées, par exemple, est égale à zéro.

D'après les effets produits par les différentes substitutions de l'oxyhydryle dans l'acide benzoïque, nous pouvons estimer assez exactement

les constantes des autres acides dérivés de l'acide benzoïque. Voici les nombres obtenus pour ces acides ; la position des oxhydryles est indiquée par les chiffres qui suivent la formule, le carboxyle étant supposé en 1.

Acides		
<i>Oxysalicylique</i>	$C^6H^3 (OH)^2 CO^2H$ (2, 3)	0,114
<i>Oxysalicylique</i>	$C^6H^3 (OH)^2 CO^2H$ (2, 5)	0,108
<i>α-Résorcylique</i>	$C^6H^3 (OH)^2 CO^2H$ (2, 4)	0,052
<i>β-Résorcylique</i>	$C^6H^3 (OH)^2 CO^2H$ (2, 6)	5,0
<i>Protocatéchique</i>	$C^6H^3 (OH)^3 CO^2H$ (3, 4)	0,0033
<i>S-Dioxybenzoïque</i>	$C^6H^3 (OH)^2 CO^2H$ (3, 5)	0,0091
<i>Gallique.</i>	$C^6H^3 (OH)^3 CO^2H$ (3, 4, 5)	0,0040
<i>Pyrogallolcarboxylique</i>	$C^6H^2 (OH)^3 CO^2H$ (2, 3, 4)	0,055
<i>Phloroglucinecarboxylique.</i> . .	$C^6H^2 (OH)^3 CO^2H$ (2, 4, 6)	2,2

Conformément à ce que nous avons déjà observé, quand on fait plusieurs substitutions simultanées, chacune modifie la constante suivant un facteur qui dépend de sa nature et de sa position. Le facteur est jusqu'à un certain point, mais pas complètement, indépendant de ce qui existait auparavant dans la molécule ; il est cependant moindre pour la deuxième substitution d'un même groupe que pour la première.

Ainsi, nous pouvons nous attendre à ce que l'acide oxysalicylique (2,3) soit un peu plus fort que l'acide salicylique, parce que le méta-oxhydryle augmente faiblement la valeur de la constante ; on trouve en effet pour l'acide salicylique 0,102, et pour l'acide oxysalicylique (2,3) 0,114. Dans l'acide oxysalicylique (2,5) l'oxhydryle occupe encore la position méta ; les deux acides isomériques contiennent donc deux groupes oxhydryles à la même distance du groupe carboxyle. Néanmoins ils sont un peu différents ; l'acide (2,5) est plus fort que l'acide salicylique, mais moins que l'acide (2,3). Cela prouve que l'action des radicaux dépend des autres substitutions d'une manière peu étendue, mais appréciable néanmoins.

Si l'on écrit les deux formules dans la notation hexagonale de Kékulé, on voit que la position (2,3) est plus favorable à l'action mutuelle que la position (2,5).

L'acide α -résorcylique (2,4) est produit au moyen de l'acide salicylique en introduisant un oxhydryle dans la position para ; il doit donc être moitié moins fort que ce dernier. Sa constante est, en effet, 0,052, moitié de celle de l'acide salicylique 0,102.

Dans l'acide β -résorcylique, il y a deux oxhydryles dans la position ortho. Le premier oxhydryle introduit le facteur 17 ; le second, le

facteur 49 (acide benzoïque, 0,0060 ; acide ortho-oxybenzoïque, 0,102 ; acide β -résorcylique (2,6) 5,0). Ceci est en désaccord avec ce que nous avons trouvé, que la deuxième substitution agit moins que la première. Ce n'est pourtant pas un cas isolé, comme le montre l'exemple suivant :

Acides		K
<i>Gallique</i>	$C^6H^2(OH)^3 CO^2H$	0,004
<i>Monobromogallique</i> . . .	$C^6HBr(OH)^3 CO^2H$	0,059
<i>Dibromogallique</i>	$C^6Br^2(OH)^3 CO^2H$	1,21

Puisque les trois oxhydryles occupent les places 3, 4, 5, les atomes de brome doivent être tous deux dans la position ortho. Le premier atome de brome multiplie la constante par 15, le second par 20. Ici encore la seconde substitution agit plus que la première. Il suit de là que, dans les noyaux benzéniques, la position ortho comporte des actions toutes différentes de la position α dans les chaînes grasses. On peut arriver à une interprétation géométrique de ces faits, mais nous ne pouvons la donner ici.

L'acide protocatéchique contient un oxhydryle dans la position méta et un dans la position para ; il doit, d'après cela, être moitié aussi fort que l'acide méta-oxybenzoïque ; c'est en effet ce que l'on obtient.

L'acide dioxybenzoïque symétrique a deux oxhydryles en méta ; sa constante, 0,0091, dépasse légèrement celle de l'acide méta-oxybenzoïque, 0,0087. Tous les acides dioxybenzoïques suivent donc cette loi, que les constantes d'affinité des acides polysubstitués sont approximativement les produits de facteurs appartenant aux substitutions respectives.

Il est également possible de calculer très approximativement les constantes des acides trioxybenzoïques. Ainsi, l'acide gallique est le para-oxydérivé de l'acide dioxybenzoïque symétrique ; la constante doit donc être environ la moitié de celle de ce dernier. Les nombres sont 0,0049 et 0,0091. L'acide pyrogallolcarboxylique est le para-oxydérivé de l'acide oxysalicylique ; les constantes sont 0,055 et 0,114, dont le rapport est sensiblement de 1 à 2. Enfin, l'acide phloroglucinecarboxylique est le para-oxydérivé de l'acide β -résorcylique, et leurs constantes respectives sont 2,2 et 5,0. Ces relations se vérifient suffisamment bien pour l'on puisse calculer à l'avance les constantes des trois acides trioxybenzoïques encore inconnus ; si donc on parvient à préparer un de ces acides, une simple mesure de conductibilité électrique permettra de déterminer sa constitution.

La substitution d'autres radicaux dans l'acide benzoïque donne les

mêmes résultats que l'oxydure; on n'a encore examiné qu'un petit nombre de composés.

Acides		
<i>o</i> -Chlorobenzoïque	$C^6H^4ClCO^2H$	0,132
<i>m</i> -Chlorobenzoïque	$C^6H^4Cl.CO^2H$	0,0155
<i>p</i> -Chlorobenzoïque	$C^6H^4Cl.CO^2H$	0,0093
<i>o</i> -Bromobenzoïque	$C^6H^4Br.CO^2H$	0,145
<i>m</i> -Bromobenzoïque	$C^6H^4Br.CO^2H$	0,0137
<i>m</i> -Fluorobenzoïque	$C^6H^4Fl.CO^2H$	0,0136
<i>m</i> -Cyanobenzoïque	$C^6H^4.CAz.CO^2H$	0,0199
<i>o</i> -Nitrobenzoïque	$C^6H^4.(AzO^2)CO^2H$	0,616
<i>m</i> -Nitrobenzoïque	$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$	0,0345
<i>p</i> -Nitrobenzoïque	$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$	0,0396
<i>o</i> -Nitrosalicylique	$C^6H^3(OH)(AzO^2)CO^2H$	1,57
<i>p</i> -Nitrosalicylique	$C^6H^3(OH)(AzO^2)CO^2H$	0,89
Bromonitrobenzoïque	$C^6H^3Br(AzO^2)CO^2H$	1,4

Ces nombres donnent lieu à quelques remarques. Le chlore, substitué dans l'acide benzoïque, agit tout différemment de l'oxydure. Tandis que l'acide salicylique est beaucoup plus énergique que l'acide ortho-chlorobenzoïque, les acides méta et para-chlorobenzoïques sont plus puissants que les acides oxybenzoïques correspondants.

Le chlore dans les trois positions augmente la constante. Le brome se comporte comme le chlore; mais, tandis que le dérivé ortho-bromé est plus énergique que le dérivé chloré, l'inverse se présente pour les dérivés méta. L'acide méta-fluorobenzoïque a exactement la même constante que le dérivé bromé correspondant, résultat assez inattendu, car l'acide fluorhydrique est beaucoup plus faible que l'acide bromhydrique.

Le cyanogène montre encore dans ce cas son caractère fortement négatif; son influence surpasse celle du chlore; comme l'acide cyanacétique est plus fort que l'acide chloracétique, de même l'acide méta-cyanobenzoïque est plus énergique que le dérivé chloré correspondant.

Le radical AzO^2 est encore plus négatif que le cyanogène. Dans la position ortho, il multiplie par 100 la constante de l'acide benzoïque; dans la position méta, par 5,7, et dans la position para, par 6,6. Ici l'acide para-nitrobenzoïque est plus fort que l'acide méta-nitrobenzoïque. C'est le contraire de ce qui arrive généralement. Cette circonstance conduit à admettre que le noyau formé par les six atomes de carbone n'est pas rigide, mais est susceptible de se déformer suivant la nature des radicaux qu'on y attache.

Les deux acides nitro-salicyliques contiennent le groupe nitrosyle

dans la position méta par rapport au carboxyle. Ils sont tous deux beaucoup plus énergiques que l'acide non substitué, et le facteur est, dans les deux cas, beaucoup plus grand que celui que l'on obtient en passant de l'acide benzoïque à l'acide méta-nitrobenzoïque. On a déjà indiqué des phénomènes analogues.

Enfin, l'acide bromonitrobenzoïque contient le nitrosyle dans la position ortho, le brome dans la position méta. Ce dernier devrait doubler la constante, si on prend comme base les nombres relatifs aux acides benzoïque et méta-bromobenzoïque. Donc, puisque l'acide ortho-nitrobenzoïque a une constante égale à 0,62, nous devons avoir pour l'acide bromo-nitrobenzoïque environ 1,3 ou 1,4; l'expérience donne 1,4.

Jusqu'à présent, nous avons considéré presque exclusivement des composés dans lesquels on substituait des radicaux présentant un caractère fortement négatif, ce qui, par suite, augmentait le caractère acide de la substance. Le groupe méthyle, cependant, diminue, dans certaines circonstances, la valeur de la constante (comme dans le passage de l'acide formique à l'acide acétique). Mais ce n'est pas toujours le cas; quand on substitue ce méthyle à l'hydrogène d'un oxydyle, dans l'acide glycolique, on augmente la constante. L'éthyle agit moins énergiquement que le méthyle.

Acides		K
<i>Glycolique</i>	$\text{CH}^2\text{OHCO}^2\text{H}$	0,0152
<i>Méthylglycolique</i>	$\text{CH}^2\text{O}(\text{CH}^3)\text{CO}^2\text{H}$	0,0335
<i>Éthylglycolique</i>	$\text{CH}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CO}^2\text{H}$	0,0234

Le groupe phényle augmente davantage l'acidité que le méthyle; aussi trouvons-nous que l'acide phénylglycolique est beaucoup moins énergique que l'acide glycolique.

Acides		K
<i>Phénylglycolique</i>	$\text{CH}^2\text{O}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{CO}^2\text{H}$.	0,0796
<i>p-Nitrophénylglycolique</i> .	$\text{CH}^2\text{O}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2)\text{CO}^2\text{H}$	0,158
<i>o-Nitrophénylglycolique</i> .	$\text{CH}^2\text{O}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2)\text{CO}^2\text{H}$	0,153

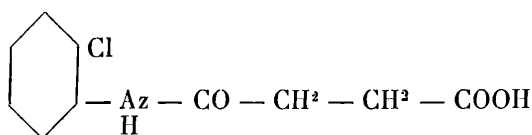
Les deux dérivés nitrés de l'acide phénylglycolique présentent une particularité remarquable. Tandis que l'introduction du groupe nitrosyle dans la position ortho multiplie la constante par 100 pour l'acide benzoïque, et la multiplie par 6,6 dans la position para, dans le cas actuel on ne fait que doubler la constante. Cela montre clairement que l'influence exercée par les substitutions devient plus faible à

mesure que la distance au groupe carboxyle augmente. On voit aussi disparaître la différence entre les positions ortho et para.

Ces relations apparaissent encore plus clairement dans le cas des dérivés de l'acide succinique.

Acides		
<i>Succinanilique</i>	$C^2H^4 (COAzHC^2H^3) CO^2H$	0,00203-
<i>o-Chlorosuccinanilique</i> .	$C^2H^4 (COAzHC^6H^4Cl) CO^2H$	0,00208
<i>m-Chlorosuccinanilique</i> .	$C^2H^4 (COAzHC^6H^4Cl) CO^2H$	0,00209
<i>p-Chlorosuccinanilique</i> . .	$C^2H^4 (COAzHC^6H^4Cl) CO^2H$	0,00209
<i>o-Succinotoluidique</i> . . .	$C^3H^4 (COAzHC^6H^4CH^3) CO^2H$	0,00208
<i>p-Succinotoluidique</i> . . .	$C^2H^4 (COAzHC^6H^4Cl) CO^2H$	0,00193

Les constantes des acides succinaniliques substitués sont égales dans les limites des erreurs d'expérience à celle de l'acide lui-même. La distance entre les radicaux substitués et le groupe carboxyle, représentée dans la figure suivante, est donc toujours plus grande que la distance à laquelle peuvent agir les « forces moléculaires ».



L'amidogène AzH^2 présente un caractère nettement positif, c'est-à-dire qu'il affaiblit les acides dans lesquels on le substitue. Par exemple, sa substitution dans l'acide benzoïque donne les nombres suivants :

Acides		
<i>Benzoïque</i>	$C^6H^5CO^2H$	0,0060
<i>o-Amidobenzoïque</i> . . .	$C^6H^4AzH^2.CO^2H$	0,0009
<i>p-Amidobenzoïque</i> . . .	$C^6H^4AzH^2.CO^2H$	0,0010
<i>m-Amidobenzoïque</i> . . .	$C^6H^4AzH^2.CO^2H$	0,008

} (approx.)

Les constantes relatives aux acides amido-benzoïques ne peuvent être déterminées avec précision par suite des difficultés expérimentales. Les constantes relatives aux acides ortho et para sont inférieures à celle de l'acide benzoïque; mais, ce qui est étrange, celle de l'acide méta est supérieure.

Si on introduit un groupe acétyle dans l'amidogène, les propriétés basiques de ce dernier sont non seulement diminuées, mais détruites; les constantes des acides para et ortho-acétamidobenzoïque sont supérieures à celle de l'acide benzoïque. Dans le composé para, les pro-

priétés faiblement négatives du radical sont diminuées, comme dans le cas de l’oxydryle.

Acides		
<i>o</i> -Acétamidobenzoïque . . .	$C^6H^4 (AzHCOCH^3) CO^2H$	0,0236
<i>p</i> -Acétamidobenzoïque . . .	$C^6H^4 (AzHCOCH^3) CO^2H$	0,0085
<i>m</i> -Acétamidobenzoïque . . .	$C^6H^4 (AzHCOCH^3) CO^2H$	0,0032

Les exemples précédents suffisent à montrer le caractère des indications que l’on peut retirer de la mesure de la constante de dissociation électrolytique K ; une énumération complète des résultats obtenus dans ce sens serait ici déplacée. Nous nous bornerons donc à quelques considérations sur l’importance et la signification des constantes étudiées dans les pages précédentes.

Les constantes dépendent de la nature, de la composition et aussi, à un très haut degré, de la *constitution* des substances examinées. Pour les acides dioxybenzoïques, qui ont tous la même composition, les constantes varient de 0,003 à 5, soit dans le rapport de 1 à 1 600. Nous avons donc là une propriété d’un caractère éminemment *constitutif*.

Nous avons déjà considéré plusieurs propriétés constitutives : couleur, forme cristalline, point d’ébullition, point de fusion, etc. ; mais aucune ne nous a permis d’approfondir la cause qui les détermine, la constitution chimique. Il est vrai qu’après avoir déterminé la constitution par des procédés purement chimiques, on a pu trouver des relations empiriques ; mais ces relations sont superficielles et manquent de généralité. La cause en est que nous avons une conception insuffisante de l’étendue et de la nature de l’influence exercée sur ces propriétés par la position des atomes dans la molécule.

Je crois être dans le vrai en disant que les constantes d’affinités, qui sont si nettement constitutives, nous permettront d’aller plus loin que les autres propriétés, car elles sont susceptibles d’une interprétation théorique. Actuellement même, quoique leurs valeurs soient déterminées et comparées pour la première fois, elles ont déjà conduit à des conclusions générales et importantes. Le résultat qu’un seul et même atome exerce, suivant sa « position » dans la molécule, des actions complètement différentes, d’autant plus grandes qu’il est en relation plus directe avec le carboxyle, nous conduit à la conclusion générale que ces actions sont fonction de la « distance » qui existe entre les atomes.

Nous obtenons donc, pour la première fois, un moyen de mesurer les distances dans les molécules.

Il est indubitable qu'il est nécessaire d'effectuer un travail long et ardu avant que ces mesures nous permettent une représentation complète de la forme des molécules ; mais il semble déjà hors de doute que l'on pourra atteindre ce but.

On a déjà établi que la constante d'affinité d'un acide est en général représentée par un *produit*, dont les facteurs sont déterminés par la nature et la position des atomes élémentaires qui constituent l'acide. Cela résulte de ce fait que des changements analogues dans des substances analogues modifient les constantes dans le même rapport. Ces facteurs, cependant, ne sont jamais exactement égaux, ce qui vient de ce que deux changements analogues ne sont jamais identiques. Par exemple, la transformation de l'acide acétique en acide glycolique, et celle de l'acide propionique en acide lactique sont deux changements parfaitement similaires ; mais, dans le premier cas, l'oxhydryle est dans le voisinage de deux atomes d'hydrogène ; dans le second, il est dans le voisinage d'un atome d'hydrogène et d'un groupe méthyle ; il est donc soumis à des influences différentes et doit, par suite, agir différemment sur le carboxyle. Le même fait se produit dans tous les cas correspondants. La relation générale sera donc forcément d'un caractère approximatif ; les divergences avec le schème général dépendent de chaque cas particulier, et nous aiderons à en éclaircir la cause, les actions secondaires.

Ce que l'on peut dire en général des propriétés constitutives, qu'elles ne peuvent être représentées complètement par un même schème, est particulièrement vrai pour les constantes d'affinité. La multiplicité de la nature se manifeste ici particulièrement, en produisant avec une charpente de la plus grande généralité les plus délicates individualisations.

Le fait que les constantes de dissociation se présentent sous forme d'un produit de facteur a une autre signification, que l'on comprendra en se reportant à la formule de dissociation elle-même.

Nous avons obtenu cette équation au moyen de la thermodynamique, sous la forme :

$$\log \frac{p}{p_1 p_2} = \frac{\rho}{RT} + C,$$

$p_1 p_2$ étant les pressions partielles des produits de la dissociation ; p , celle de la substance non décomposée ; ρ , la chaleur de dissociation ; T , la température absolue ; R , la constante des gaz, et C une fonction de la température seule, qui peut, par suite, être regardée comme constante à une température déterminée.

Dans le cas que nous considérons, $p_1 = p_2$, et comme p_1 et p sont proportionnels à $\frac{m}{v}$ et $\frac{1-m}{v}$ on aura

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{(1-m)v}{m^2},$$

par suite

$$\log \frac{(1-m)v}{m^2} = \frac{\rho}{RT} + C,$$

ou

$$\log \frac{m^2}{(1-m)v} = -\frac{\rho}{RT} + C'.$$

Or la constante d'affinité $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$, et, comme en général $k = k_1 k_2 k_3 \dots$, nous aurons

$$\log k_1 + \log k_2 + \log k_3 + \dots = -\frac{\rho}{RT} + C'.$$

La constante C' dépend seulement des unités et de l'origine choisies; par suite, comme le premier membre est une somme de termes $\log k$, il doit correspondre à chacun d'eux dans le second membre un terme $-\frac{\rho_n}{RT}$, de sorte que le second membre se ramène à la forme

$$-\frac{1}{RT}(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 \dots + \rho_n).$$

En d'autres termes, le logarithme népérien de la constante d'affinité (ou de dissociation) est proportionnel à la chaleur de dissociation de l'acide en ses ions. Comme le premier est composé d'une série de termes dépendant de la nature et de la position des atomes constituants, la chaleur de dissociation électrolytique doit être déterminée par un nombre correspondant de termes dépendant de la nature et de la position de chacun des atomes. Or la chaleur de dissociation mesure exactement le travail effectué dans la séparation de l'atome d'hydrogène remplaçable et de l'ion négatif, puisqu'il n'y a pas de travail extérieur produit, et que l'on considère les substances dans un état qui se rapproche de celui de gaz parfait. Par suite, la chaleur de dissociation mesure la fonction potentielle du complexe atomique à l'état

correspondant, et nous voyons que ce potentiel est la somme des valeurs que les atomes constituants déterminent suivant leur nature et leur position. Les éléments tels que le chlore, le soufre, etc., qui augmentent la constante k , diminuent la chaleur de dissociation qui est de signe contraire. L'amidogène, d'autre part, qui diminue la valeur de k augmente la chaleur de dissociation, c'est-à-dire augmente le travail nécessaire pour séparer l'atome d'hydrogène remplaçable.

C'est grâce à cette considération que nous trouvons une explication théorique de la relation qui existe entre l'affinité chimique et la chaleur de réaction.

Enfin, nous voyons les constantes d'affinité, essentiellement constitutives, se résoudre en la forme additive. Cela tient à ce que l'influence de la constitution, ou de la position relative, est elle-même comprise dans des termes qu'il faut additionner. On peut arriver au même développement pour toute propriété constitutive, car nous n'arrivons pas à concevoir, pour exprimer l'action commune des différents éléments, une forme autre que celle d'une somme.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

STÉCHIOMÉTRIE

LIVRE PREMIER

Rapports des masses dans les combinaisons chimiques

	Pages
1. Lois fondamentales.	1
2. Les corps simples.	7
3. Les poids atomiques.	10
4. Relations numériques des poids atomiques.	35

LIVRE II

Stœchiométrie des corps gazeux

1. Propriétés générales des gaz.	41
2. Poids et volume spécifique des gaz.	49
3. Lois de Gay-Lussac et hypothèse d'Avogadro.	54
4. Densités de vapeur anormales.	62
5. Théorie cinétique des gaz.	65
6. Chaleur spécifique des gaz. — Premier principe de la thermodynamique. . .	73

LIVRE III

Propriétés des liquides

1. Propriétés générales des liquides	84
2. Relations entre l'état gazeux et l'état liquide.	87
3. Points d'ébullition.	98
4. Relations volumétriques des corps liquides.	102
5. Réfraction dans les liquides.	107
6. Rotation du plan de polarisation.	115
7. Tension superficielle.	122
8. Frottement interne	128
9. Chaleurs spécifiques des liquides.	132

LIVRE IV

Dissolutions

1. Dissolutions des gaz dans les gaz	135
2. Dissolutions des gaz dans les liquides	138
3. Dissolutions des liquides dans les liquides	143
4. De la pression osmotique.	148
5. Tensions de vapeur des dissolutions	152
6. Points de congélation des dissolutions.	159
7. Dissolutions salines.	165

LIVRE V

Stœchiométrie des corps solides

1. Généralités.	169
2. Fusion et solidification.	171
3. Dissolutions des solides dans les liquides	174
4. Cristaux	180
5. Isomorphisme et polymorphisme.	191
6. Volumes des corps solides	196
7. Propriétés optiques des corps solides.	199
8. Chaleurs spécifiques.	204

LIVRE VI

1. Choix des poids atomiques.	207
2. La loi périodique.	212
3. La théorie moléculaire.	216
4. Théorie des combinaisons chimiques.	222

DEUXIÈME PARTIE

LOIS CHIMIQUES DE L'ÉNERGIE

LIVRE VII

Thermochimie

1. Introduction	237
2. Méthodes thermochimiques.	242
3. Formation des sels.	252
4. Thermochimie des métalloïdes.	257
5. Thermochimie des métaux.	263
6. Thermochimie des composés organiques.	272
7. La seconde loi de la thermodynamique.	275

LIVRE VIII

Photochimie

1. Généralités.	285
2. Mesure de l'action chimique de la lumière.	289
3. Lois de l'action photochimique.	292
4. Photographie.	297

LIVRE IX

Électrochimie

1. Généralités	301
2. Loi de Faraday.	306
3. Constitution des électrolytes.	310
4. Conductibilité électrique des électrolytes.	316
5. Énergie chimique et électrique.	327

LIVRE X

Dynamique chimique

1. Cinétique chimique.	332
2. Equilibre chimique.	340
3. Dissociation	348
4. Application de la thermodynamique à l'équilibre chimique.	356
5. Application de la théorie moléculaire cinétique à l'équilibre chimique.	363

LIVRE XI

Affinité chimique

1. Méthodes expérimentales.	370
2. Affinité entre les acides et les bases	388
3. Coefficients spécifiques d'affinité.	401
4. Relations électrochimiques.	414
5. Influence de la nature, de la composition et de la constitution des substances sur l'affinité.	429