



D^r W. Herz

Les Bases
Physico-Chimiques
de la Chimie Analytique

Bibliothèque générale des Sciences

BIBLIOTHÈQUE GÉNÉRALE DES SCIENCES.

LES BASES
PHYSICO-CHIMIQUES
DE LA
CHIMIE ANALYTIQUE.

42344. PARIS, IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS.

L'ANALYSE CHIMIQUE
COLLECTION DE MONOGRAPHIES, PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION
DU D^r B.-M. MARGOSCHES.

LES BASES
PHYSICO-CHIMIQUES

DE LA

CHIMIE ANALYTIQUE

PAR LE

D^r W. HERZ,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE BRESLAU.

TRADUIT DE L'ALLEMAND

Par E. PHILIPPI,

Licencié ès Sciences.



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

1909

PRÉFACE.

Il est d'une grande importance que les chimistes, dans leurs recherches et dans leur enseignement, s'efforcent de donner à la Chimie analytique la base la plus large possible. Un rôle des plus considérables revient à la Chimie physique dans la solution de ce problème. C'est ce que W. Ostwald a été le premier à montrer sous une forme didactique dans ses *Bases scientifiques de la Chimie analytique* (1894). Toute une génération de chercheurs l'a déjà suivi dans la voie qu'il a ainsi tracée et a travaillé à relier entre elles la Chimie physique et la Chimie analytique. Dans le présent Ouvrage, je me suis moins préoccupé d'apporter des faits nouveaux que de faire un choix parmi ceux qui sont déjà connus et de le présenter sous la forme la plus convenable. J'ai tenté d'exposer, au point de vue de l'analyse chimique, les parties de la Chimie physique qu'au cours de ma carrière déjà longue de professeur à l'Université de Breslau la pratique et l'enseignement m'ont fait reconnaître comme les plus utiles pour l'intelligence des méthodes analytiques. J'ai moins cherché à être complet qu'à être clair, car j'ai pensé que, pour me conformer au programme de cette

collection de monographies, je devais m'attacher surtout au côté didactique et ne choisir dans la Chimie physique que les points les plus importants, pour les exposer brièvement et d'une façon simple, en écartant le plus possible ce qui est hypothétique. Après avoir lu cet Ouvrage, l'étudiant, comme aussi l'analyste de la vieille école, pourra étudier avec fruit les Traités plus développés de Chimie physique. Il y a plusieurs années déjà j'ai essayé de faire, en collaboration avec R. Abegg, un exposé de la Chimie analytique basé sur la Physico-chimie (R. ABEGG und W. HERZ, *Chemisches Praktikum*; Göttingen, 1^{re} édition, 1900; 2^e édition, 1904).

Breslau, octobre 1907.

W. HERZ.

LES BASES PHYSICO - CHIMIQUES

DE LA
CHIMIE ANALYTIQUE.

CHAPITRE I.

Introduction. Définition des divers états d'agrégation.

La Chimie, comme toute autre science physique ou naturelle, exige du chercheur non seulement un travail intellectuel, mais encore un travail manuel. Il ne lui suffit pas d'apprendre à connaître un grand nombre de faits et de les coordonner systématiquement : à chaque pas se présentent à lui des faits nouveaux, et l'expérimentation seule peut décider du bien fondé de ses conceptions. Il lui faut souvent poursuivre des expériences pendant toute une année avant de pouvoir établir l'exactitude ou l'inexactitude d'une hypothèse. C'est à cause de ce travail manuel pénible, où la routine a une certaine part, qu'aujourd'hui encore quelques personnes attribuent aux sciences philosophiques, philologiques et historiques un rang plus élevé qu'aux sciences physiques ou naturelles. Il n'y a pas lieu de consacrer ici de longs développements à la réfutation de cette opinion injustifiée ; nous nous contenterons de faire remarquer que la civilisation moderne proclame la valeur pratique des sciences physiques et naturelles, et que leur valeur

théorique ressort du fait qu'aucune conception de l'Univers n'est désormais possible en dehors d'elles.

Plus qu'à la plupart des autres parties des sciences physiques et naturelles on a reproché à la Chimie analytique d'être un simple métier et non une science. On ne saurait méconnaître que ce reproche se justifie jusqu'à un certain point par le fait que beaucoup d'analystes travaillent machinalement, sans jamais sortir de la morne routine de manipulations toujours les mêmes ; on ne saurait nier non plus que l'établissement de bien des méthodes analytiques ne soit dû à des tâtonnements plutôt qu'à des recherches scientifiques rigoureuses. Mais, d'autre part, il faut faire observer que la Chimie analytique repose sur les propriétés des éléments, propriétés étudiées avec soin et classées systématiquement, et qu'on ne peut comprendre nettement les réactions de la Chimie analytique que lorsqu'on en connaît la base scientifique, lorsqu'on se rend compte qu'elle constitue une application de la Chimie générale. Considérée à ce point de vue, l'analyse chimique prend un charme tout nouveau, et c'est une tâche non seulement des plus utiles mais encore des plus intéressantes que de montrer comment les principes de la Chimie générale cadrent avec les expériences de la Chimie analytique (¹).

L'analyse chimique se divise en analyse qualitative et analyse quantitative. Chacune de ces parties doit être traitée avec la même rigueur scientifique ; toutes deux demandent chez le chercheur une grande habileté manuelle. Plus on apportera de précision à chaque manipulation, plus le résultat obtenu offrira de certitude. Ici la technique

(¹) La première étude un peu développée qui ait été faite sur ce sujet est due à Ostwald (*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Leipzig, 1894).

reprend ses droits; mais le nombre des tours de main est si grand, chacun requiert tant d'attention, que l'habileté manuelle du chimiste accompli occupe le même rang que celle de l'artisan qui exécute les œuvres d'art les plus délicates; de là vient, d'ailleurs, la jouissance artistique que procurent les opérations analytiques exécutées avec précision.

La grande majorité des réactions chimiques se fait entre des gaz ou entre des corps dissous. Les corps à l'état solide s'unissent si lentement, qu'il n'y a pas lieu de s'occuper de leurs réactions mutuelles, et, quand des liquides réagissent entre eux, ils présentent toujours une solubilité réciproque plus ou moins grande. La détermination des bases scientifiques des réactions chimiques suppose donc la connaissance des propriétés générales des corps gazeux et des corps en solution.

Si l'on veut caractériser les gaz par celle de leurs propriétés qui se remarque le plus aisément, on appellera l'attention sur le fait que *les gaz peuvent se répandre uniformément dans tout espace qui est à leur disposition*. La forme et le volume d'un gaz sont toujours déterminés par le récipient dans lequel il se trouve. La raison intime de cette propriété doit être recherchée dans le fait qu'un gaz obéit facilement et immédiatement à tout changement de la pression et de la température, de sorte que les différences de pression et de température qui se produisent lorsqu'un gaz passe d'un récipient dans un autre suffisent pour forcer le gaz à occuper toute la capacité du second récipient. Quand la pression et la température sont maintenues constantes, le volume du gaz est également constant.

Les liquides n'ont pas, comme les gaz, la propriété de remplir tout espace qui est à leur disposition, mais l'an-

cienne définition, d'après laquelle les liquides auraient un volume déterminé, n'est pourtant pas exacte. Car le volume des liquides dépend, comme celui des gaz, de la pression et de la température; il n'y a là qu'une question de degré. Ce n'est donc pas le phénomène du changement de volume qui peut permettre d'établir une distinction entre les uns et les autres. Il semble que le seul moyen d'y arriver soit fourni par *la propriété que possèdent les liquides de former une surface définie*. Les gaz se pénètrent; il ne se forme jamais de surfaces de séparation entre eux, comme il peut s'en former entre les liquides.

L'expérience a montré que, dans les liquides, toutes les directions ont la même valeur, ou, en d'autres termes, qu'une action exercée en un point d'un liquide se propage également dans toutes les directions. Cette équivalence ou *isotropie* rapproche les liquides proprement dits des matières solides amorphes telles que la poix ou le verre. Comme dans le cas des liquides, une action exercée en un point de ces matières se propage également dans toutes les directions; la seule différence qui existe à ce point de vue entre les uns et les autres consiste en la grande mobilité dont sont doués les liquides. Mais cette différence n'est qu'une conséquence des différences qu'il y a entre les valeurs des frottements intérieurs : dans les liquides proprement dits, le frottement intérieur est petit, d'où une grande mobilité; c'est l'inverse pour les matières solides amorphes. De fait, *on peut considérer les corps solides amorphes comme des liquides où le frottement intérieur a une grande valeur*. On peut diminuer le frottement intérieur des matières solides amorphes en les chauffant; alors elles se ramollissent peu à peu et finissent par se liquéfier complètement sans qu'on puisse surprendre à aucun moment un passage d'un état dans un autre.

Il faut se garder de conclure de ces expériences que tous les corps solides sont des liquides où le frottement intérieur a une valeur très élevée. Sans doute, nous devons laisser de côté l'ancienne définition, d'après laquelle les corps solides posséderaient une forme constante et un volume constant, car, en réalité, la pression et la température font varier le volume de tous les corps solides, comme ils font varier celui des gaz, bien que dans une mesure beaucoup plus faible. Mais les *corps cristallisés* ont, au point de vue qui nous occupe, des propriétés tout opposées à celles des *corps isotropes*, ainsi qu'on appelle les corps que nous avons considérés jusqu'à présent. Dans les cristaux, les actions des forces se propagent de différentes façons dans les différentes directions; il faut noter toutefois que les parties d'un cristal qui sont symétriques quant à la position le sont également quant aux actions physiques et chimiques. Les cristaux ne prennent pas l'état liquide graduellement, par un changement lent de leurs propriétés; ils présentent, au contraire, un point de transition, le point de fusion, où toutes leurs propriétés subissent un changement brusque.

En se basant sur les faits qu'on vient de développer, on pourra peut-être représenter par le schéma suivant les différents états d'agrégation, en rappelant toutefois cette vérité expérimentale que toute définition implique la fixation de limites, alors que la nature ne connaît que des gradations.

I. *Corps présentant des états isotropes :*

a. Sans formation de surfaces : *les gaz;*

b. Avec formation de surfaces :

α. Avec un faible coefficient de frottement intérieur:
les liquides;

β. Avec un coefficient élevé de frottement intérieur :
les corps solides amorphes.

II. *Corps présentant des états anisotropes* (1) :

Les cristaux.

(1) Il faudrait ranger dans cette catégorie les *cristaux liquides*, qui ont été étudiés principalement par O. Lehmann, Schenck, Vorländer et quelques autres. Ces corps, bien que liquides, sont anisotropes et se rapprochent des corps cristallisés, par exemple en ce qu'ils présentent dans la lumière polarisée les phénomènes optiques caractéristiques des cristaux. D'après Tammann, Nernst et d'autres, il est vrai, ces cristaux liquides ne seraient pas des individus chimiques, mais des émulsions de deux liquides, et les phénomènes optiques qu'ils présentent seraient des phénomènes de réfraction et de diffraction auxquels donneraient lieu les particules qu'ils tiennent en suspension.

CHAPITRE II.

Lois des gaz. Règle d'Avogadro. Détermination des poids moléculaires.
 Densités de vapeur anormales. Détermination du degré de dissociation.
 Équation de van der Waals.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, le volume d'un gaz dépend, dans une très grande mesure, de la température et de la pression. La loi suivant laquelle se correspondent les variations du volume et de la pression lorsqu'on maintient la température constante a été, semble-t-il, reconnue pour la première fois par Boyle; Mariotte ne l'aurait énoncée qu'un peu après lui; aussi a-t-elle reçu le nom de *loi de Boyle-Mariotte*. Cette loi dit que, à température constante, les variations du volume et de la pression d'un gaz sont inversement proportionnelles entre elles. Pour l'exprimer sous une forme mathématique, on appellera respectivement p , v et p_1 , v_1 des valeurs correspondantes de la pression et du volume d'un gaz. On aura alors

$$\frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v},$$

et, en égalant le produit des extrêmes au produit des moyens,

$$pv = p_1v_1.$$

Comme la proportion ci-dessus peut être établie pour n'importe quelles valeurs corrélatives de la pression et du volume, et qu'on peut toujours égaliser le produit des extrêmes au produit des moyens, on obtiendra finalement

$$pv = \text{const.}$$

La loi relative à l'influence de la température est généralement désignée sous le nom de *loi de Gay-Lussac*, bien que Dalton l'ait reconnue en même temps que Gay-Lussac. Cette loi s'exprime ainsi : *A pression constante, le volume d'un gaz quelconque augmente, pour une élévation de température de 1 degré centigrade, de $\frac{1}{273}$ du volume qu'il possède à 0°.* Donc, en désignant par v_0 le volume du gaz à 0° et par v_t son volume à t° , cette loi sera représentée par la formule

$$(1) \quad v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right).$$

Une loi tout à fait analogue régit l'accroissement que prend la pression du gaz lorsque la température s'accroît, le volume étant maintenu constant. En faisant usage d'une notation correspondant à celle qu'on a employée ci-dessus, on obtient l'expression

$$(2) \quad p_t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right).$$

Ces lois peuvent encore s'exprimer sous une autre forme. Si on laisse la température s'abaisser, le volume ou la pression, suivant le cas, décroissent dans les mêmes proportions que celles où ils croissent lorsque la température s'élève. D'où les équations

$$v_{-t} = v_0 \left(1 - \frac{t}{273} \right),$$

$$p_{-t} = p_0 \left(1 - \frac{t}{273} \right).$$

Si la température descend jusqu'à -273° , ces équations deviennent

$$v_{-273} = v_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = v_0 - v_0 = 0,$$

$$p_{-273} = p_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = p_0 - p_0 = 0.$$

Le volume et la pression d'un gaz seraient donc nuls à -273° si les lois des gaz étaient encore exactes à cette basse température. Mais elles ne le sont certainement pas, car on a pu établir expérimentalement qu'à des températures bien supérieures (on n'a pas encore atteint la température de -273°) (1), les gaz s'écartent notablement de ces lois. La température de -273° ne présente donc qu'un intérêt théorique. On en a fait le zéro d'une échelle thermométrique; on lui a donné le nom de *zéro absolu* et on appelle *températures absolues* les températures comptées à partir de ce zéro. Les températures absolues diffèrent des températures indiquées par le thermomètre centigrade de 273° , écart des zéros des deux échelles, de sorte que la température absolue T est égale à la température centigrade t augmentée de 273° :

$$T = t + 273.$$

En substituant la valeur de t fournie par cette équation dans les équations (1) et (2), qui représentent la loi de Gay-Lussac, on obtient

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273} \right),$$

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273} \right),$$

d'où

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{T}{273} - 1 \right),$$

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{T}{273} - 1 \right)$$

ou

$$v_t = \frac{v_0 T}{273} \quad \text{et} \quad p_t = \frac{p_0 T}{273}.$$

(1) Olszewski estime à $-271^{\circ},3$ la température la plus basse qu'on ait atteinte.

Comme v_0 à pression constante et p_0 à volume constant, représentent des valeurs tout à fait déterminées, $\frac{v_0}{273}$ et $\frac{p_0}{273}$ sont également des valeurs constantes, et nos deux équations deviennent

$$(3) \quad v_t = \text{const. T} \quad \text{et} \quad p_t = \text{const. T.}$$

Interprétées en langage ordinaire, ces équations signifient que *le volume d'un gaz à pression constante et la pression d'un gaz à volume constant sont proportionnels à la température absolue.*

On peut aussi comprendre les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac dans une seule formule,

$$pv = RT,$$

où R désigne une constante. Cette formule est connue sous le nom d'*équation d'état des gaz*. Lorsque, dans cette équation, une des trois grandeurs variables p , v , T est considérée comme constante, on retombe soit sur l'équation finale de la loi de Boyle-Mariotte, soit sur une des équations (3).

Une autre loi d'une importance capitale pour la théorie des gaz est celle que l'on désigne sous le nom de *loi des volumes* des gaz, et qui dit que *les volumes des gaz qui se combinent sont en rapports simples entre eux et avec le volume du composé gazeux auquel leur combinaison donne naissance, pourvu que toutes les mesures de volumes soient faites à la même pression et à la même température.* A cette loi, qui a été reconnue en 1808 par Gay-Lussac et qui porte son nom, se rattache, comme on le sait, la brillante hypothèse d'Avogadro (1811). Pour expliquer la simplicité et la généralité de la loi de Gay-Lussac, Avogadro a émis l'hypothèse que, si l'on considère les nombres des molécules contenues dans des volumes égaux de différents gaz [le

mot de *molécules* désignant les plus petites particules distinctes dont les gaz se composent (car les gaz, de même que tous les autres corps, sont formés de particules distinctes)], les rapports de ces nombres sont le plus simples possible. Cette hypothèse, il l'a énoncée sous la forme suivante : *Des volumes égaux de gaz quelconques contiennent, à la même pression et à la même température, le même nombre de molécules.*

Il n'est naturellement pas possible de prouver l'exactitude de la conception d'Avogadro, puisque la notion de molécule est purement spéculative. Mais l'utilité de la *théorie moléculaire* est prouvée par les résultats qu'elle a donnés dans les parties les plus diverses de la Chimie et de la Physique, et, sans vouloir exagérer la valeur de cette théorie, on peut dire que, privée de l'aide que lui donne la notion de molécule, l'interprétation des phénomènes chimiques et physiques perdrait beaucoup de sa clarté.

En s'appuyant sur la *doctrine moléculaire*, on a pu déterminer d'une façon simple *les poids relatifs des molécules*, c'est-à-dire trouver combien de fois les molécules d'un gaz quelconque sont plus lourdes que les molécules d'un autre. Pour dresser le tableau des poids moléculaires, on a pris un gaz déterminé comme gaz de comparaison.

Ce gaz de comparaison, c'est l'oxygène, au poids atomique duquel une Commission internationale a décidé qu'on rapporterait celui des autres corps simples. Il y a des rapports étroits entre les atomes et les molécules, puisque les molécules sont soit égales aux atomes, c'est-à-dire aux plus petites particules capables de prendre part à des réactions, soit composées de plusieurs atomes, ce qui est toujours le cas pour les corps composés, et ce qui est souvent le cas pour les corps simples. Ce sont des considérations tirées de *la loi des volumes de Gay-Lussac* et de la

règle d'Avogadro qui ont conduit à admettre que les molécules des corps simples eux-mêmes peuvent être composées de plusieurs atomes. Prenons un exemple parmi les composés les plus connus. On sait que des volumes égaux d'hydrogène et de chlore se combinent pour former un volume double d'acide chlorhydrique. D'après la règle d'Avogadro, le nombre des particules d'hydrogène est égal à celui des particules de chlore, et le nombre des molécules d'acide chlorhydrique formées est deux fois plus grand, puisqu'elles occupent un volume double. Si les particules dont sont composés l'hydrogène et le chlore étaient des atomes, l'acide chlorhydrique devrait contenir des demi-atomes, puisque chaque particule d'acide chlorhydrique est composée d'hydrogène et de chlore, et que le nombre des particules d'acide chlorhydrique est deux fois plus grand que le nombre des particules de chlore. Mais l'hypothèse de l'existence de demi-atomes est en contradiction avec la définition de l'atome (¹). On échappe à cette contradiction en admettant que les plus petites particules distinctes d'hydrogène et de chlore sont composées de deux atomes. Dans quelques cas, les molécules des corps simples contiennent plus de deux atomes; dans d'autres cas, on ne tombe pas en contradiction en considérant la molécule et l'atome comme égaux (²).

(¹) Les résultats donnés dans les derniers temps par l'étude de la radioactivité, de la spectroscopie et des rayons cathodiques permettent de considérer comme probable que les atomes chimiques ne sont pas simples, qu'ils sont composés de particules distinctes, d'électrons; l'atome d'hydrogène contiendrait environ 2000 de ces électrons. Mais cela ne change rien à la conclusion ci-dessus, car on ne connaît pas de réaction où le chimiste puisse provoquer une action *chimique* de ces électrons.

(²) Ces vues sont confirmées par les conclusions qu'on peut tirer de la connaissance des chaleurs spécifiques des gaz; mais nous n'avons pas la place nécessaire pour développer ce sujet.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, une commission internationale a décidé que l'on rapporterait tous les poids atomiques à celui de l'oxygène. Cette Commission a fixé arbitrairement (pour des raisons d'ordre pratique) le poids atomique de l'oxygène à 16. Si l'on rapporte les poids atomiques des gaz au poids atomique de l'oxygène, il est naturel de rapporter leur poids moléculaire au poids moléculaire de ce même gaz. La molécule de l'oxygène étant composée de deux atomes, le poids moléculaire de ce gaz est de 32.

Montrons par un exemple comment on détermine un poids moléculaire d'après la règle d'Avogadro. 1^l d'oxygène à la température de 0° et à la pression de 760^{mm} pèse 15,4296; 1^l de chlore pèse, dans les mêmes conditions, 35,208. Comme 1^l d'oxygène et 1^l de chlore contiennent le même nombre n de molécules, et que, d'ailleurs, le poids d'une molécule d'oxygène est de 32, on a

$$\begin{aligned} 1,4296 &= n \cdot 32, \\ 3,208 &= n x, \end{aligned}$$

x désignant le poids inconnu d'une molécule de chlore. Si l'on divise ces deux équations membre à membre, n s'élimine et l'on obtient

$$\frac{3,208}{1,4296} = \frac{x}{32},$$

d'où x (poids moléculaire du chlore) = 70,906.

Déterminer des poids moléculaires revient donc à peser des volumes connus de gaz, ou, comme on dit aussi, à *déterminer des densités de vapeur*. Cette opération est facile quand il s'agit de corps qui sont gazeux à la température ordinaire. On se sert alors d'un ballon en verre muni de deux tubes en verre se fermant au moyen de robinets en verre également. On pèse ce ballon après y avoir fait le

vide, puis on y introduit le gaz en expérience, et on le pèse de nouveau. La différence des poids trouvés représente le poids du volume de gaz contenu dans le ballon. Pour compenser la poussée de l'air, qui n'est pas négligeable, il convient, comme l'a fait Regnault, de mettre sur le second plateau un ballon de mêmes dimensions que celui qui contient le gaz à peser. La détermination du poids moléculaire devient un peu plus difficile quand il s'agit de corps qui n'existent sous la forme gazeuse qu'à une température supérieure à la température ordinaire. A ce cas s'appliquent les méthodes de Dumas (1827), Gay-Lussac-Hofmann (1868) et V. Meyer (1878), qui sont décrites en détail dans les Traités classiques. C'est surtout lorsqu'il faut opérer à des températures très élevées qu'apparaît l'excellence de la méthode de V. Meyer (1).

Le calcul de la constante R que contient l'équation d'état des gaz est très simple lorsque l'on compare les volumes de quantités telles de différents gaz qu'elles soient entre elles comme les poids moléculaires de ces gaz. On appelle *molécule-gramme* ou *mol* d'un corps la quantité de ce corps qui pèse un nombre de grammes égal au nombre exprimant son poids moléculaire. On peut dès lors donner à la règle d'Avogadro la forme suivante : *Des quantités égales de mols de gaz quelconques occupent, à pression et à température égales, un volume égal.* Par conséquent, dans l'équation d'état des gaz appliquée à une mol, v aura la même valeur pour tous les gaz, de sorte que, en supposant aussi égales les valeurs de p et de T , R prend la même valeur pour tous les gaz. On peut calculer cette valeur de la façon suivante. L'expérience apprend qu'une mol d'un gaz quelconque occupe, à la température de 0° et à la pression

(1) NERNST, *Nachr. d. Königl. Ges. d. Wissensch.*, p. 75. Göttingen, 1903.

de 760^{mm}, un volume de 22384^{cm³}; c'est la valeur de v . La pression de 760^{mm} de mercure correspond à une pression de 1033,6 par centimètre carré; c'est la valeur de p ; enfin T , d'après ce qu'on a supposé ci-dessus, est de 273°. Si l'on introduit ces valeurs dans l'équation d'état des gaz, on a

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1033,6 \times 22384}{273} = 84746,$$

dans le système *centimètre-gramme*.

Nous devons traiter en détail le cas des *densités de vapeur dites anormales*, où le poids moléculaire calculé d'après les chiffres obtenus en pesant un volume de vapeur déterminé ne s'accorde pas avec la formule du corps en expérience. Par exemple, l'analyse quantitative du pentachlorure de phosphore montre qu'il contient 5 atomes de chlore pour 1 atome de phosphore. Cela étant, la formule la plus simple qu'on puisse lui attribuer est PCl_5 ; le poids moléculaire de PCl_5 , obtenu en faisant la somme des poids atomiques des composants de ce corps, est 208,3. Si la détermination directe du poids moléculaire du pentachlorure de phosphore d'après sa densité de vapeur donnait la même valeur, l'exactitude de la formule ci-dessus serait prouvée. Il n'y aurait pas non plus de difficulté si, en pesant la vapeur du pentachlorure de phosphore, on trouvait des valeurs telles que 416,6 ou 624,9; il faudrait seulement en conclure que la molécule du pentachlorure de phosphore doit être représentée par une des deux notations P^2Cl^{10} P^3Cl^{15} , qui s'accordent tout aussi bien que la notation PCl_5 avec la composition centésimale de ce corps. Mais, en réalité, la détermination de la densité de vapeur fournit des chiffres inférieurs à 208,3. Il y a là une difficulté sérieuse, car on serait amené à adopter des formules où ne figurerait qu'une fraction d'atome de phosphore, ce qui serait en

contradiction avec la théorie atomique (1). Ajoutons à cela que la valeur du poids moléculaire du pentachlorure de phosphore déduite de la pesée d'un volume déterminé de sa vapeur change avec la température. Plus la température est basse, plus le poids moléculaire trouvé se rapproche de 208,3; plus la température s'élève, plus il se rapproche d'un nombre deux fois moindre environ, du nombre 105.

Voici comment on explique ce phénomène remarquable, pour le cas ci-dessus et pour d'autres cas analogues. Les vapeurs dont le poids moléculaire semble trop faible et change avec la température sont celles qui éprouvent une décomposition augmentant avec la température qu'on leur communique et rétrogradant par le refroidissement. A chaque température correspond un rapport déterminé entre la quantité non encore décomposée du corps considéré et celle des produits de la décomposition de ce corps. Ces décompositions qui s'étendent lorsque la température s'élève et qui rétrogradent lorsqu'elle s'abaisse sont désignées sous le nom de *dissociations* (2), et le rapport, différent et bien déterminé pour chaque température, de la quantité des molécules dissociées à la quantité initiale de molécules entières, est appelé le *degré de dissociation*.

Les phénomènes de dissociation expliquent immédiatement les poids moléculaires anormaux. Lorsque, pour revenir à l'exemple précédent, on cherche à déterminer à une température très élevée la densité de vapeur du pentachlorure de phosphore, on obtient pour le poids moléculaire de ce corps une valeur très voisine du nombre 105. Par suite des conditions de l'expérience, c'est-à-dire par suite de la

(1) Voir la note (1) de la page 12.

(2) C'est un cas spécial de l'équilibre chimique, dont on parlera au Chapitre IX.

température très élevée à laquelle cette expérience est faite, la vapeur du pentachlorure de phosphore se décompose, dans une forte proportion, suivant l'équation



Chaque molécule de pentachlorure donne donc naissance à deux molécules nouvelles, et le chiffre représentant le poids moléculaire théorique du pentachlorure (208,3) devra se répartir entre deux molécules; d'où, pour le poids moléculaire apparent, une valeur à peu près moitié moindre. A une température inférieure déterminée, le degré de la dissociation sera tel que, de deux molécules de pentachlorure de phosphore, une seule sera décomposée en chlore et en trichlorure de phosphore; alors, au lieu de deux molécules, on en aura trois, de sorte que la valeur apparente du poids moléculaire devra être des deux tiers de 208,3. C'est ainsi qu'à chaque degré de dissociation doit correspondre une valeur apparente déterminée du poids moléculaire, et à chaque valeur du poids moléculaire un degré de dissociation déterminé.

Il est facile de calculer le *degré de dissociation* d'un corps d'après son poids moléculaire apparent, lorsque l'on connaît sa composition centésimale et par conséquent son poids moléculaire théorique, qui est obtenu par l'addition des poids atomiques de ses composants. En effet, soient n le nombre des molécules contenues au début dans un certain volume de gaz, α le degré de dissociation à une température où la densité de vapeur de la substance qui se dissocie est δ , et enfin m le nombre des parties en lesquelles chaque molécule se dissocie. Étant données ces notations, sur les n molécules, $n\alpha$ sont dissociées et $n(1 - \alpha)$ non dissociées. Comme chacune des molécules dissociées forme m parties, le nombre total des particules contenues dans le volume de

vapeur considéré est

$$n(1 - \alpha) + n\alpha m = n - n\alpha + n\alpha m = n[1 + \alpha(m - 1)].$$

Ce nombre correspond à la densité de vapeur δ_1 ; d'autre part, les n molécules non dissociées contenues à l'origine dans le volume de vapeur en question donneraient, d'après la formule déduite de l'analyse, la densité de vapeur δ . La règle d'Avogadro, suivant laquelle des nombres de mols égaux des différentes vapeurs ont le même volume, indique que les densités de vapeur sont inversement proportionnelles aux nombres des molécules; on a donc

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \frac{n[1 + \alpha(m - 1)]}{n};$$

n s'éliminant, la valeur de α , degré de dissociation, est donnée par l'équation

$$\alpha = \frac{\delta - \delta_1}{\delta_1(m - 1)}.$$

Les corps simples à l'état gazeux peuvent également éprouver de pareilles dissociations. V. Meyer a, le premier, fait connaître un cas de ce genre (1880). Si l'on cherche à déterminer la densité de vapeur de l'iode, on obtient jusqu'à 600° des valeurs donnant un poids moléculaire d'environ 254; comme le poids atomique de l'iode est de 127 environ, on est conduit à adopter I² comme formule de la molécule de l'iode. Au voisinage de 1500° la densité de la vapeur de l'iode est d'environ 130; ce corps y éprouve donc, pour une très grande partie, une dissociation représentée par l'égalité



Les lois des gaz, telles qu'elles ont été formulées ci-dessus, ne sont qu'approchées; cependant, dans des conditions normales, c'est-à-dire tant que la température n'est pas trop basse et que la pression n'est pas trop forte, ces

lois répondent assez exactement à la réalité. On peut se figurer un gaz « idéal » tout semblable aux gaz connus et en différant en ce que ses propriétés seraient représentées avec une exactitude absolue par les lois des gaz.

Dans les conditions anormales, c'est-à-dire lorsque la température est très basse ou la pression très forte, les vapeurs s'écartent très fortement des lois des gaz. On a déjà dit, à propos du zéro absolu, qu'aux températures très basses la loi de la dilatation des gaz par la chaleur ne se vérifie plus. La *théorie cinétique des gaz* cherche à donner une explication de ces écarts. Dans cette théorie, on considère les molécules des gaz comme des balles parfaitement élastiques et assez éloignées les unes des autres pour ne plus s'attirer. Dans cette conception se trouve déjà contenue la notion que l'espace réellement occupé par les molécules est extrêmement petit par rapport à la somme des espaces vides compris entre ces molécules, lesquelles, par suite de la chaleur que contiennent les gaz, possèdent un mouvement rectiligne. Étant en mouvement, les molécules, naturellement, s'entrechoquent souvent et frappent également les parois du vase qui les renferme. Les chocs des molécules sur les parois se révèlent par la pression du gaz. Des lois du mouvement et du choc de balles parfaitement élastiques, lois qui sont très simples, on déduit facilement toutes les lois des gaz, et, en dernier lieu, l'équation d'état des gaz : $p\nu = RT$. Cette équation a été obtenue en supposant remplie la condition ci-dessus indiquée que les molécules des gaz ne s'attirent pas. Mais cette condition ne peut être remplie que tant que le gaz n'est pas trop condensé ; en augmentant la pression ou en abaissant la température suffisamment, on amènera le gaz à occuper un volume si réduit que les molécules seront assez rapprochées les unes des autres pour s'attirer ; alors la somme de leurs volumes

propres ne sera plus négligeable par rapport à la somme des espaces qui les séparent, et, par conséquent, le gaz s'écartera de la loi exprimée par l'équation d'état des gaz.

Van der Waals est entré dans le détail de ce phénomène. Lorsque le gaz est assez comprimé pour que ses molécules s'attirent, la pression trouvée n'est pas égale à la pression théorique, car les attractions réciproques des molécules contrarient les mouvements en vertu desquels elles frappent les parois et qui produisent la pression. Mais la pression théorique ne connaît pas les attractions entre les molécules gazeuses, et est égale, par conséquent, à la pression observée p augmentée de la fraction perdue par suite de l'attraction réciproque des molécules. Cette fraction est proportionnelle à la masse des molécules a et inversement proportionnelle au carré du volume v . Mais il y a également désaccord entre le volume observé d'un gaz comprimé et son volume théorique. Le volume théorique du gaz ne comprend que les espaces séparant les molécules; le volume trouvé, au contraire, comprend tout à la fois le volume des espaces intermédiaires et le volume propre des molécules, lequel ne peut plus être négligé lorsque, le gaz étant fortement comprimé, son volume total est très réduit. Le volume théorique est donc égal au volume trouvé v diminué d'une quantité conditionnée par le volume propre des molécules.

D'après van der Waals, il faut, par suite du mouvement des molécules gazeuses, retrancher du volume observé v le quadruple du volume des molécules pour trouver exactement le volume théorique. Donc, en appelant b le quadruple de ce volume, l'équation d'état des gaz modifiée, ou équation de van der Waals, a la forme suivante :

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

L'équation de van der Waals exprime d'une façon satisfaisante les phénomènes que présentent les gaz lorsqu'ils se trouvent soumis à des conditions anormales. Cependant des expériences très précises ont montré que, si elle les exprime beaucoup plus exactement que ne le fait l'équation plus simple $p\nu = RT$, elle n'en constitue cependant qu'une expression approchée. On peut la rendre plus précise en y ajoutant d'autres termes, mais elle devient alors moins claire et plus difficile à manier. Contentons-nous donc de l'équation de van der Waals telle qu'elle est, car, après tout, les lois que l'on arrive à établir dans les sciences physiques ne représentent jamais que des approximations d'une plus ou moins grande exactitude.

CHAPITRE III.

Théorie des solutions. Lois de la pression osmotique. Détermination des poids moléculaires d'après l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation.

La théorie des solutions, que J.-H. van't Hoff a établie en 1886, est d'une très grande importance pour l'intelligence des réactions qui ont lieu entre les corps dissous. D'après cette théorie, les substances dissoutes se trouvent dans un état tout à fait analogue à l'état gazeux. Voyons quel sens il faut attribuer, dans le cas des solutions, aux termes t, v, p , qui figurent dans les équations des gaz. Il n'y a pas la moindre difficulté en ce qui concerne la température; la température qu'indiquera le thermomètre plongé dans la solution sera aussi celle du corps dissous. On comprendra le sens de v en considérant que la substance dissoute se répartit d'une façon égale dans tout le dissolvant, de sorte que le volume de ce dissolvant est aussi celui de la substance dissoute (¹). Mais il est plus difficile de savoir quelle signification attribuer à p , car, au premier abord, on ne remarque pas qu'une pression se fasse sentir dans les solutions.

Voici comment on peut se rendre compte que, malgré les apparences, cette pression existe. Un cristal qu'on plonge dans un dissolvant tombe au fond du vase, et, au début,

(¹) MORSE and FRAZER, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXVI, 1906, p. 1; MORSE, FRAZER and LOVELACE, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXVII, 1907, p. 324.

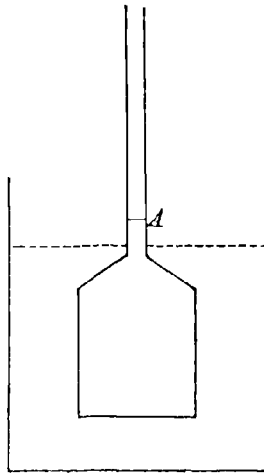
seules les parties du liquide qui sont en contact avec lui peuvent exercer sur lui une action dissolvante. Néanmoins, au bout d'un certain temps, la substance solide se trouve répartie d'une façon parfaitement égale dans tout le liquide. Il doit donc y avoir là une force qui, agissant à l'encontre du poids de cette substance, la pousse dans toutes les directions et à travers toute la masse liquide. On peut désigner cette force sous le nom de *pression de diffusion*, et on doit la considérer comme *analogue à la pression des gaz*, car, de même que la pression d'un gaz tend constamment à le répandre dans un espace plus grand, et, par conséquent, à diminuer sa concentration, de même la pression de diffusion, répartissant la substance dissoute dans toute la masse du dissolvant, diminue le plus possible la concentration de cette substance.

Cette pression de diffusion, il est nécessaire de la mesurer. A cet effet, on introduit une résistance dans la solution et l'on observe quelle est la grandeur de la résistance qui égale la pression de diffusion. Ces résistances sont fournies par des membranes poreuses. Il est clair que, d'une part, des membranes différentes opposeront des résistances différentes à la même substance dissoute, et que, d'autre part, la même membrane opposera des résistances différentes aux différentes substances. Pour les mesures, on emploie des membranes telles que celles qu'a imaginées M. Traube (1867). Ces membranes laissent diffuser librement certaines substances, mais ne laissent passer d'autres substances qu'en si petites quantités qu'elles semblent pratiquement imperméables pour ces dernières. On les appelle membranes semi-perméables. Le procédé imaginé par Traube pour les obtenir consiste à imprégner d'une solution de sulfate de cuivre un cylindre de faïence poreuse, et à le mettre ensuite en contact avec une solution de ferrocyanure de potassium.

Le ferrocyanure de cuivre auquel on donne ainsi naissance forme dans les pores du cylindre une couche semi-perméable.

Pfeffer a indiqué en 1877 un mode opératoire qui permet de mesurer exactement la pression de diffusion. En voici la description. Dans un vase (*fig. 1*) rempli d'eau on introduit

Fig. 1.



un cylindre de faïence poreuse qui a été traité comme il vient d'être dit, et dans lequel on a versé une solution de sucre. Ce cylindre est muni à sa partie supérieure d'un tube vertical étroit où, au début, la solution de sucre atteint le niveau A. La solution de sucre ne peut pas se diffuser à travers la membrane semi-perméable de ferrocyanure de cuivre, mais l'eau peut la traverser. La pression de diffusion (plus généralement appelée *pression osmotique*) tendra à diminuer le plus possible la concentration de la solution; cette tendance se satisfera de la seule façon possible : une certaine quantité d'eau passera du vase extérieur dans le

vase intérieur, et la solution s'élèvera dans le tube vertical au-dessus du point A. Elle ne s'y élèvera, naturellement, que jusqu'au moment où la pression exercée par la colonne liquide fera équilibre à la pression osmotique de la quantité de sucre en expérience. C'est de cette manière que Pfeffer a déterminé les pressions osmotiques de solutions de sucre de différentes concentrations.

En étudiant les résultats fournis par les expériences de Pfeffer, van't Hoff a constaté la loi suivante. Les pressions osmotiques p et p_1 de solutions de sucre de différentes concentrations, pressions mesurées par les hauteurs auxquelles les solutions parviennent dans le tube vertical, sont directement proportionnelles aux concentrations :

$$\frac{p}{p_1} = \frac{c}{c_1}.$$

Ainsi, plus une solution est concentrée, plus grande est sa pression osmotique. Les concentrations sont inversement proportionnelles aux volumes, car, plus le volume d'une solution diminue, plus grande devient sa concentration. On a donc

$$\frac{c}{c_1} = \frac{v_1}{v}.$$

De ces deux proportions on tire, par l'élimination de $\frac{c}{c_1}$,

$$(1) \quad \frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v}$$

ou

$$pv = p_1 v_1 = \text{const.},$$

formule identique à celle qui exprime la loi trouvée par Boyle et Mariotte pour les gaz.

La comparaison d'expériences où l'on avait mesuré les pressions osmotiques d'une même solution de sucre à diffé-

rentes températures a permis de constater un autre fait essentiel, c'est que la pression osmotique augmente avec la température, et augmente, par degré centigrade, de $\frac{1}{273}$ de la valeur qu'elle a à 0°. *La pression osmotique est donc dans la même relation numérique avec la température que la pression des gaz*; comme la pression des gaz, elle vérifie l'équation

$$(2) \quad p_t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right).$$

Les équations (1) et (2), identiques aux équations des gaz, pourront, comme ces dernières, être combinées en une *équation d'état*, qui sera nécessairement la même que l'équation d'état des gaz, et qui, par conséquent, aura la forme

$$p\nu = RT.$$

Comme dans le cas des gaz, on peut calculer la constante R lorsqu'on connaît p , ν et T. En faisant ce calcul pour 1 mol de sucre, on obtient ce résultat surprenant que *R a exactement la même valeur numérique que la constante des gaz pour 1 mol.*

Ainsi, non seulement la pression exercée par une quantité déterminée de sucre dissoute dans une quantité d'eau également déterminée suit les mêmes lois que la pression des gaz, mais encore elle a exactement la valeur qu'aurait (s'il était possible de réduire le sucre en vapeur) la pression exercée par la même quantité de sucre réduite en vapeur et occupant un espace égal à celui qu'occupe la solution sucrée. Cela veut dire qu'une matière dissoute doit se trouver dans un état analogue à l'état gazeux. *C'est en vertu de cette analogie que l'état de solution partage avec l'état gazeux la propriété de favoriser les réactions chimiques.* Il y a tout lieu de croire que c'est à cause de la

dissémination des particules déterminée par la pression gazeuse ou par la pression osmotique que les corps qui se trouvent dans un de ces deux états sont capables d'entrer en réaction.

Van't Hoff a émis relativement aux solutions une hypothèse analogue à l'hypothèse si heureuse qu'a faite Avogadro relativement aux gaz. Voici sous quelle forme, toute semblable à celle qu'avait adoptée Avogadro, il a présenté cette hypothèse, grâce à laquelle les lois de la pression osmotique peuvent être exprimées d'une manière très simple : *Les solutions qui, sous le même volume et à la même température, ont la même pression osmotique contiennent le même nombre de molécules; ou encore : des nombres égaux de mols de substances dissoutes déterminent la même pression osmotique.* (Les solutions qui possèdent la même pression osmotique sont dites *isotoniques* ou *isosmotiques*.) Cette *règle de van't Hoff* fournit une méthode de détermination des poids moléculaires des substances dissoutes, puisque, d'après elle, les pressions osmotiques sont inversement proportionnelles aux poids moléculaires.

De même que les lois des gaz ne se vérifient rigoureusement que pour le gaz dit *idéal*, de même les lois ci-dessus énoncées de la pression osmotique ne s'accordent pleinement avec les faits que lorsqu'il s'agit de *solutions diluées*. Les écarts qui se remarquent dans les solutions concentrées sont probablement dus à plusieurs causes, d'une part à des phénomènes tels que ceux dont traite la théorie cinétique de van der Waals (*voir* p. 20) (1), d'autre part, et c'est là, sans doute, leur cause principale, au fait que le dissolvant n'est

(1) P. SACKUR, *Jahresber. d. Schlesischen Ges. f. Vaterländische Cultur.*, 86^e année, 1908, p. 1. — *Rapport Chem. Centralblatt*, 1908, t. II, p. 472, et LEWIS, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, t. XXX, 1908, p. 668.

pas sans exercer une action chimique sur le corps dissous, qu'au contraire des combinaisons se forment entre eux. Les expériences qu'on a faites sur les dissociations qui se produisent dans les solutions conduisent à admettre que, plus les solutions sont concentrées, plus fortes sont les proportions dans lesquelles se font ces combinaisons, et que, si l'on dilue suffisamment une solution concentrée, elles se défont. Lorsqu'une solution est diluée, il ne s'exerce pas entre les molécules de la substance dissoute de ces attractions perturbatrices qui ont lieu dans une solution concentrée. Pour ces différentes raisons les solutions diluées sont celles qui vérifient le plus exactement les *lois de van't Hoff*, et les solutions les plus concentrées celles qui s'en écartent le plus.

Dans les solutions diluées, la mesure de la pression osmotique donne donc la possibilité de déterminer le poids moléculaire du corps dissous, et, en réalité, on a déterminé des poids moléculaires par cette méthode; cependant elle n'a pas pris un grand développement, parce que, ainsi que l'expérience l'a montré, il est difficile de constituer des membranes semi-perméables assez solides pour permettre de mesurer de fortes pressions. Par contre, les lois de van't Hoff ont fourni une base théorique aux *méthodes de Raoult pour la détermination des poids moléculaires des substances dissoutes*, méthodes qui avaient été découvertes tout à fait empiriquement.

Dès 1788 Bladgen avait remarqué que le point de congélation d'une solution est situé plus bas que celui du dissolvant, et que la valeur de cet abaissement du point de congélation dépend de la quantité de substance dissoute. Ce phénomène fut à nouveau découvert et signalé par Rüdorff (1861) et par de Coppet (1871). Mais Raoult est le premier qui en ait trouvé la loi.

Si l'on dissout des poids égaux de la même substance dans des poids égaux de différents dissolvants, on constate que l'abaissement du point de congélation a une valeur spécifique pour chaque dissolvant. En outre, si l'on dissout dans le même dissolvant des poids de différentes substances qui soient entre eux comme les poids moléculaires de ces substances, les *abaissements du point de congélation* sont égaux. L'ensemble de ces phénomènes peut être représenté par l'équation

$$\Delta = c \frac{n}{G}, \quad \Delta = \frac{K}{\pi} n$$

où Δ désigne l'abaissement du point de congélation, c la constante spécifique relative à chaque dissolvant, n le nombre de mols de la substance dissoute et G la quantité du dissolvant exprimée en grammes. Le nombre de mols est le rapport du poids g de la substance exprimé en grammes à son poids moléculaire M :

$$n = \frac{g}{M}, \quad \eta = \frac{g}{M}$$

On a donc

$$\Delta = c \frac{g}{G} \frac{1}{M}, \quad \Delta = K \frac{g}{G} \frac{1}{M}$$

ou finalement

$$M = c \frac{g}{G} \frac{1}{\Delta}, \quad M = K \frac{g}{G} \frac{1}{\Delta}$$

Cette équation, qui s'applique aux *solutions diluées*, permet de déterminer le poids moléculaire d'une substance quand on connaît l'abaissement spécifique du point de congélation du dissolvant, le poids g de la substance dissoute, le poids G du dissolvant et qu'on a observé l'abaissement du point de congélation de la solution (méthode cryoscopique). En s'appuyant sur des principes de Thermodynamique, on peut calculer l'abaissement spécifique du

point de congélation du dissolvant d'après sa chaleur de fusion (1); pour le déterminer expérimentalement, on emploiera une substance d'un poids moléculaire connu.

Les relations qu'on vient d'indiquer et qui visent l'abaissement du point de congélation sont applicables telles quelles à l'élevation présentée par le point d'ébullition d'une solution par rapport au point d'ébullition du dissolvant pur; on arrive donc, dans le cas de ce second phénomène, tout comme dans le cas du premier, à l'équation

$$M = c \frac{g}{G} \frac{1}{\Delta},$$

où toutes les lettres ont la même signification que précédemment, sauf que Δ représente l'élevation du point d'ébullition (méthode ébullioscopique).

Comme la détermination de g , de G et de Δ n'offre aucune difficulté, surtout avec le mode opératoire de Beckmann, les méthodes qui reposent sur cette détermination sont devenues d'un emploi courant dans les laboratoires (2).

La possibilité de déterminer le poids moléculaire d'une substance par l'élevation du point d'ébullition d'un liquide dans lequel on le dissout a été découverte empiriquement. La théorie de la pression atmosphérique explique cette possibilité (3).

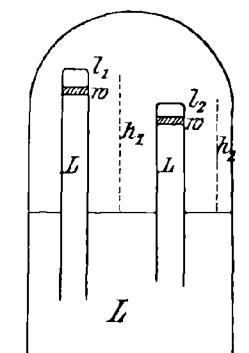
(1) Ce calcul supposant des connaissances de Thermodynamique, on ne peut qu'y faire allusion ici.

(2) Outre l'élevation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation, les solutions présentent encore d'autres phénomènes en relations simples avec le poids moléculaire de la substance dissoute, mais ces phénomènes n'ont été utilisés qu'exceptionnellement pour la détermination de poids moléculaires.

(3) Cette explication est empruntée à un excellent Ouvrage qui est en cours de publication, le *Traité de Chimie générale, physique et théorique* de F.-W. Küster (Heidelberg, 1906 et 1907).

Voici comment on peut montrer le rapport qui existe entre le point d'ébullition et la pression osmotique. Sous une cloche purgée d'air se trouve le dissolvant L (*fig. 2*). Dans ce dissolvant plongent deux tubes fermés, tout près de leur partie supérieure, par une paroi semi-perméable ω . Au-dessous des membranes ω , ω , les tubes contiennent du dissolvant; au-dessus de ces membranes on a mis de petites quantités de deux solutions de concentrations différentes l_1 et l_2 . On peut arriver à placer les tubes, en les soulevant et en les abaissant tour à tour, dans une position

Fig. 2.



telle que les solutions soient en équilibre aux niveaux des parois semi-perméables, et que, par conséquent, les pressions osmotiques soient équilibrées par les colonnes liquides. Alors les pressions osmotiques seront entre elles comme les hauteurs des colonnes liquides :

$$\frac{o_1}{o_2} = \frac{h_1}{h_2}.$$

Comme les solutions et le dissolvant sont en équilibre aux niveaux des parois semi-perméables, ils doivent l'être également dans tout le milieu gazeux, d'après le principe connu

qui veut que, quand un système est en équilibre d'une manière, il soit en équilibre de toutes les manières. Par conséquent, les tensions de vapeur des solutions doivent être inférieures à celle du dissolvant, et cela de la valeur de la pression des colonnes de vapeur h_1 et h_2 . Les différences de tensions de vapeur $p_0 - p_1$ (p_0 désignant la tension de la vapeur de L, p_1 celle de l_1) et $p_0 - p_2$ (p_2 désignant la tension de vapeur de l_2) doivent donc être entre elles comme les hauteurs h_1 et h_2 :

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0 - p_2} = \frac{h_1}{h_2}.$$

De cette équation et de la précédente on tire

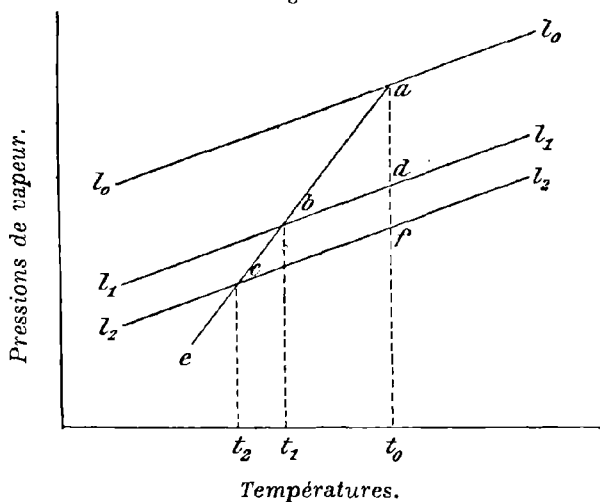
$$\frac{p_0 - p_1}{p_0 - p_2} = \frac{o_1}{o_2}.$$

Comme le dissolvant et les solutions bouillent aux températures auxquelles leurs tensions de vapeur deviennent égales à la pression atmosphérique, aux abaissements de tensions de vapeur ci-dessus correspondent des élévations analogues des points d'ébullition, et l'on arrive à la conclusion que les élévations des points d'ébullition sont entre elles comme les pressions osmotiques. En conséquence, les élévations des points d'ébullition se prêtent, tout comme les pressions osmotiques, à la détermination des poids moléculaires.

La connexité entre la pression osmotique et le point de congélation est mise en évidence par les considérations suivantes. A sa température de congélation, une solution est en équilibre avec le dissolvant solidifié. Il s'ensuit que la dissolution et le dissolvant solidifié doivent avoir, à cette température, la même tension de vapeur. Si, dans un système de coordonnées (*fig. 3*), on porte les températures sur l'axe des abscisses et les tensions de vapeur correspon-

dantes sur l'axe des ordonnées, la courbe des tensions de vapeur du dissolvant liquide se trouve représentée par une ligne l_0l_0 , et les courbes des tensions de vapeur de deux solutions par les lignes l_1l_1 , l_2l_2 . A la température de congélation t_0 de L, les courbes des tensions de vapeur du dissolvant liquide et du dissolvant solidifié doivent se couper, et, à des températures plus basses, la courbe des tensions de vapeur du dissolvant solidifié reste au-dessous

Fig. 3.



de celle du dissolvant liquide, et est représentée, en conséquence, par une ligne telle que ea . Les points b et c , où les tensions de vapeur de l_1 et de l_2 sont respectivement en équilibre avec le dissolvant solidifié, correspondent aux points de congélation de ces deux solutions. Les triangles semblables que présente la figure fournissent les proportions

$$\frac{ad}{af} = \frac{bd}{cf}$$

et

$$\frac{bd}{cf} = \frac{t_0 t_1}{t_0 t_2};$$

d'où

$$\frac{ad}{df} = \frac{t_0 t_1}{t_0 t_2}.$$

Or ad et af sont les différences de tensions de vapeur entre L et t_1 et entre L et t_2 respectivement, $t_0 t_1$ et $t_0 t_2$ les abaissements correspondants des points de congélation. Les diminutions des tensions de vapeur sont donc proportionnelles aux abaissements des points de congélation. D'après les considérations présentées ci-dessus au sujet de l'élévation du point d'ébullition, les diminutions des tensions de vapeur sont entre elles comme les pressions osmotiques; les abaissements des points de congélation doivent donc correspondre également aux pressions osmotiques, ce qui fait comprendre la possibilité de déterminer un poids moléculaire d'après l'abaissement du point de congélation.

On a exposé page 27 que les lois de la pression osmotique ne sont exactes que dans le cas de solutions très diluées; il s'ensuit que les méthodes ci-dessus de détermination de poids moléculaires ne donnent de bons résultats que dans les *solutions étendues*.

CHAPITRE IV.

Poids moléculaires anormaux de certaines catégories de corps dissous.
Théorie de la dissociation électrolytique. Degré de dissociation.

On s'est servi des méthodes fondées sur l'élévation du point d'ébullition et sur l'abaissement du point de congélation pour déterminer le poids moléculaire de nombreuses substances dissoutes dans différents dissolvants. Dans la plupart des cas, les valeurs ainsi obtenues s'accordent avec les formules établies antérieurement d'après l'analyse et les propriétés des substances considérées; cependant il n'est pas rare que ces valeurs soient des multiples de celles qu'on s'attendait à trouver. Par exemple, en déterminant par la méthode du point de congélation le poids moléculaire de l'acide acétique dissous dans la benzine, on a trouvé non la valeur 60, qui correspond à la formule $C^2H^4O^2$, mais la valeur 120; d'où l'on doit conclure que la solution de l'acide acétique dans la benzine contient des molécules doubles d'acide acétique $(C^2H^4O^2)^2$.

Ces méthodes de détermination des poids moléculaires sont en défaut dans le cas de solutions aqueuses de chacune des trois classes importantes de composés représentées par les acides, les bases et les sels. En effet, les valeurs trouvées par ces méthodes pour les poids moléculaires de ces composés sont trop petites, de sorte qu'il n'y a pas moyen de faire accorder les résultats fournis par l'analyse avec les poids moléculaires ainsi déterminés. Prenons pour exemple le chlorure de sodium. D'après l'analyse, il doit

contenir au moins un atome de sodium et un atome de chlore, de sorte que sa formule la plus simple, NaCl, donne pour le poids moléculaire

$$23 + 35,5 = 58,5.$$

Si l'on trouvait une valeur plus grande, on expliquerait facilement ce fait en supposant l'existence d'une molécule double ou triple; mais on ne voit pas tout d'abord ce que peut signifier une valeur inférieure à 58,5, puisqu'on ne peut pas faire figurer dans une formule des particules plus petites que des atomes. Or la valeur trouvée pour le poids moléculaire du chlorure de sodium dans une solution diluée de ce sel est d'environ la moitié de 58,5. Ce qu'on vient d'exposer au sujet du chlorure de sodium est vrai de tous les sels, de tous les acides et de toutes les bases en solution aqueuse : les valeurs trouvées pour leurs poids moléculaires sont trop petites; quand il s'agit de combinaisons binaires, c'est-à-dire d'acides monobasiques ou de bases monoacides ou de leurs sels, ces valeurs sont d'environ la moitié des valeurs théoriques calculées d'après les chiffres fournis par l'analyse; elles sont du tiers des valeurs théoriques quand il s'agit de composés ternaires, c'est-à-dire d'acides bibasiques, etc.

Van't Hoff n'a pas su expliquer ces différences entre les poids moléculaires trouvés par les méthodes ci-dessus et les poids moléculaires théoriques; en signalant l'existence de ces différences, il s'est borné à dire qu'il fallait multiplier la valeur trouvée pour le poids moléculaire par un *facteur d'activité* égal à 2 ou 3.

Des phénomènes semblables se manifestent lorsqu'on détermine les poids moléculaires d'après les valeurs des densités de vapeur; ces phénomènes, on les a exposés en détail (*voir* page 16). On a montré que la faiblesse des

nombres trouvés pour les poids moléculaires de certains corps gazéifiés tient à la dissociation subie par ces corps. L'idée vous vient immédiatement de recourir à la même explication dans le cas des substances dissoutes, d'autant plus que, dans ce cas, tout comme dans celui des gaz dissociés, les poids moléculaires apparents changent avec les conditions extérieures. En effet, pour les acides, les bases et les sels dissous, les poids moléculaires trouvés varient avec la température et avec la dilution; le poids moléculaire apparent d'une substance dissoute est d'autant plus petit, c'est-à-dire se rapproche d'autant plus de la moitié ou du tiers de sa valeur théorique, que la solution considérée est plus diluée. Mais, avant d'adopter l'hypothèse de la dissociation des substances dissoutes, il faut se demander de quel genre pourraient être ici les produits de la dissociation. Dans la dissociation des gaz, par exemple dans la décomposition du pentachlorure de phosphore en trichlorure et en chlore, on peut déterminer expérimentalement la nature des produits de la décomposition; il s'agit là de la formation de molécules de corps composés ou simples, molécules dont les propriétés sont connues. Mais on ne voit pas tout d'abord à quels produits de décomposition le chlorure de sodium en solution pourrait bien donner naissance, car il résulte immédiatement des propriétés des solutions de chlorure de sodium, d'une part, et, d'autre part, des propriétés des éléments dont ce sel se compose, que ces produits de décomposition ne peuvent pas être simplement du sodium et du chlore élémentaires. Pour parvenir plus loin dans la connaissance de ces phénomènes, il faut une nouvelle hypothèse. Cette hypothèse, Svante Arrhénius a eu le grand mérite, a eu le génie de la formuler. S'appuyant sur des expériences déjà anciennes, notamment sur celles de Clausius, il a, en 1887, développé la *théorie de la dissocia-*

tion électrolytique dont sont le siège les solutions des acides, des bases et des sels. Il a ainsi ouvert à la Chimie une voie d'une importance capitale.

Arrhénius appela l'attention sur le fait que, dans les déterminations des poids moléculaires par les méthodes fondées sur l'abaissement du point de congélation ou l'élévation du point d'ébullition, les valeurs trouvées ne s'écartent des valeurs théoriques que lorsqu'il s'agit de solutions capables de conduire le courant électrique, et particulièrement, par conséquent, lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels, composés qu'on désigne sous le nom général d'*électrolytes*. Il devenait dès lors probable que l'explication de ces écarts devait être cherchée dans la conductivité électrique; aussi sembla-t-il nécessaire à Arrhénius de soumettre à un examen plus approfondi la conduction du courant dans les solutions, autrement dit l'*électrolyse*.

Le passage de l'électricité à travers une solution s'accompagne toujours d'une décomposition chimique. D'après la *loi de Faraday*, les parties en lesquelles se séparent les substances en dissolution sont amenées aux extrémités du courant électrique (électrodes), et des quantités égales d'électricité séparent des quantités équivalentes des différents éléments ou groupes d'atomes. Il se forme toujours simultanément des produits de décomposition chargés, les uns positivement, les autres négativement, et, d'après la loi qui veut qu'il y ait attraction entre les électricités contraires, les parties positives se rendent à l'*électrode négative* ou *cathode*, et les parties négatives à l'*électrode positive* ou *anode*. Faraday avait déjà désigné ces composants chargés d'électricité sous l'appellation d'*ions*, et les avait distingués par les noms de *cathions* et d'*anions* suivant les électrodes où ils se portent.

Lorsqu'on se demande quelle connexité il y a entre le passage du courant et la décomposition qui se produit au sein de la solution, la pensée vous vient immédiatement que le courant électrique décompose l'électrolyte dissous dans l'eau, en fournissant le travail nécessaire à la rupture de la combinaison chimique. Mais cette conception, qui a eu cours pendant longtemps, est erronée. Car, si c'était le courant électrique qui déterminait la décomposition, il devrait y avoir des courants si faibles qu'ils ne suffiraient pas à défaire les combinaisons existant entre certains atomes ou groupes d'atomes. Or ce n'est jamais le cas; les courants les plus faibles que nous connaissons sont encore capables de présenter le phénomène de l'électrolyse. Par conséquent, le courant électrique ne peut pas être la cause de la décomposition.

Aussi Arrhénius soutient-il que le travail nécessaire à la décomposition des électrolytes est fourni par le processus de la dissolution, et que toute solution d'électrolyte contient dès l'abord des produits de décomposition. *L'action d'un courant électrique qui passe par une solution consiste seulement à conduire aux électrodes les produits de la décomposition. Contrairement aux produits de dissociation des gaz, les produits de dissociation des solutions doivent se montrer chargés d'électricité parce qu'ils sont entraînés par le courant.* A cette conception on a donné le nom de *théorie de la dissociation électrolytique*. L'électrolyse nous apprend quels sont les produits de dissociation que contient une solution, puisqu'en conduisant séparément ces produits aux électrodes elle nous permet d'en reconnaître la nature.

L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium montre que les produits de la décomposition de cette solution sont du sodium et du chlore; comme on l'a déjà fait

remarquer, il ne peut évidemment pas s'agir de sodium et de chlore élémentaires, puisque les propriétés du sodium et du chlore ne se reconnaissent pas dans une solution de chlorure de sodium. D'après la théorie de la dissociation électrolytique, il n'y a même pas lieu d'envisager l'hypothèse que ce pourrait être des atomes ou des molécules de sodium et de chlore; ce ne peut être que des particules de sodium chargées d'électricité positive et des particules de chlore chargées d'électricité négative. *Comme les propriétés des corps dépendent de la quantité d'énergie qu'ils renferment, les propriétés des particules de chlore et de sodium chargées électriquement (les propriétés des ions) doivent être toutes différentes de celles que présentent les éléments libres, non électrisés*, et il n'est pas étonnant que l'ion de sodium reste dans l'eau sans la décomposer, puisque ce n'est que chez *l'élément sodium non électrisé* qu'on a constaté la propriété de décomposer l'eau; il ne faut pas non plus s'étonner de ne pas voir la solution de chlorure de sodium prendre la teinte jaune des molécules du chlore, puisque ce sont des ions de chlore qu'elle contient.

Cette hypothèse permet de comprendre immédiatement pourquoi, lorsqu'on détermine le poids moléculaire du chlorure de sodium dans une solution de ce sel, le nombre qu'on trouve n'est que la moitié à peu près de celui que la théorie indique pour la molécule Na Cl . Si, dans la solution de chlorure de sodium, chaque molécule de chlorure de sodium a été remplacée par deux ions (un ion de sodium et un ion de chlore), la valeur donnée par la théorie pour le poids moléculaire du chlorure de sodium doit se diviser en deux moitiés, et il est clair que, dès lors, il ne peut revenir qu'une de ces moitiés à chaque particule qui se trouve dans la solution. S'il s'agit d'un composé ternaire,

par exemple du chlorure de baryum, qui se décompose en un ion de baryum et deux ions de chlore, on doit trouver le tiers de la valeur théorique.

L'expérience montre que les ions ne sont pas toujours constitués par des éléments, mais peuvent aussi être constitués par des groupes d'atomes; ainsi, par exemple, l'acide sulfurique se décompose en deux ions d'hydrogène et en l'ion SO_4^- , et la potasse en un ion de potassium et un ion d'hydroxyle.

Nous avons fait, au point de vue des phénomènes qui nous occupent, deux catégories distinctes; nous avons mis dans la première les sels, les acides et les bases dissous dans l'eau, dans la seconde les sels, les acides, les bases dissous dans un autre dissolvant ainsi que tous les autres composés. Il faut faire remarquer ici que cette division ne correspond pas à des différences essentielles, mais seulement à des différences de degré. Les sels, les acides et les bases se dissocient encore dans d'autres dissolvants que l'eau (par exemple, l'acide chlorhydrique se dissocie dans l'acétone et le bichlorure de mercure dans l'acétonitrile); seulement ils s'y dissocient dans une faible mesure; de même, des corps tels que le sucre peuvent former de petites quantités d'ions (¹). Mais ces dissociations (contrairement à celles qui se produisent dans les solutions aqueuses des sels, des acides et des bases) sont si limitées, qu'elles n'empêchent pas la détermination exacte des poids moléculaires.

Nernst et Thomson ont attiré l'attention sur la question intéressante de la relation qui existe entre la force dissociante d'un dissolvant et sa constante diélectrique. Il a été

(¹) Il faut également mentionner les « électrolytes anormaux » de Walden (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLIII, 1903, p. 385).

établi, avec certaines restrictions, *qu'un dissolvant a une action dissociante d'autant plus forte que sa constante diélectrique est plus grande*. L'eau, avec sa constante diélectrique égale à 80, c'est-à-dire très élevée, a une grande force dissociante, tandis que la benzine, le chloroforme et l'éther, dont les constantes diélectriques sont comprises entre 2 et 5, ont des actions dissociantes très faibles. D'un autre côté, on a beaucoup insisté sur l'hypothèse que *la force dissociante d'un dissolvant repose sur la présence d'éléments ayant des valences libres*. Les auteurs qui soutiennent cette hypothèse considèrent l'oxygène de l'eau comme constitué par un atome quadrivalent non saturé. S'il est exact que la présence de valences libres joue un rôle prépondérant dans l'action dissociante d'un dissolvant, il faut en conclure qu'il s'exerce une action chimique entre le dissolvant et les ions; cette conclusion est d'accord avec les idées développées à la page 28, idées d'après lesquelles la théorie physique de van't Hoff sur le processus de la dissolution a besoin d'être complétée par des considérations tirées de la Chimie. Enfin on a également soutenu que *les seuls dissolvants qui aient une action dissociante* sont ceux qui sont *polymérisés* (ou, comme on dit aussi, *associés*). On a prouvé, en s'appuyant sur différentes propriétés de l'eau, par exemple sur la valeur élevée de sa tension superficielle, que, lorsqu'elle est à l'état liquide, ce n'est pas la formule H^2O qui lui convient, mais un multiple $(H^2O)^n$ de cette formule, et l'on a fait remarquer que le chloroforme et la benzine, qui ont une faible force dissociante, ne montrent pas de tendance à la polymérisation.

Nous avons déjà dit que les valeurs apparentes des poids moléculaires, celles qu'on trouve au moyen des méthodes décrites ci-dessus, dépendent des conditions extérieures, qu'elles varient avec la température et avec la dilution.

Les variations de la température agissent d'une façon différente, à ce point de vue, sur les différentes substances ; tantôt leur poids moléculaire apparent augmente quand la température s'élève, tantôt il diminue ; mais ce que l'on constate toujours, c'est que, quand les valeurs apparentes du poids moléculaire diminuent, la conductivité électrique spécifique augmente, et que, quand les valeurs apparentes du poids moléculaire augmentent, la conductivité électrique spécifique diminue. *On a observé une loi absolument générale, c'est que les poids moléculaires apparents sont d'autant plus petits et qu'en même temps la conductivité spécifique est d'autant plus grande qu'une solution est plus diluée.* Ces phénomènes indiquent que les dissociations qui se produisent dans les solutions *ne sont pas des décompositions de toute la matière dissoute*, mais que, absolument comme les dissociations des gaz, elles ne se poursuivent que jusqu'à ce qu'elles aient atteint un certain degré. Il résulte de ce qu'on vient de dire que le degré de la dissociation s'élève à mesure que la dilution augmente (c'est-à-dire que, plus la solution est diluée, plus grand est le pourcentage des molécules décomposées), et que tantôt il s'élève et tantôt s'abaisse quand la température s'élève. De même que celles des gaz, les dissociations des corps dissous sont des processus réversibles : si l'on dilue une solution concentrée, on a pour chaque degré de dilution un *degré de dissociation* déterminé ; si l'on concentre de nouveau par la chaleur cette solution qu'on a diluée, on obtient en sens inverse la même série de degrés de dissociation.

On peut calculer les degrés de dissociation des corps dissous d'après les valeurs apparentes de leur poids moléculaire, tout comme on le fait pour les gaz. Au lieu de reposer sur les valeurs des densités de vapeur, comme dans le cas des gaz, le calcul des degrés de dissociation reposera ici soit sur

les valeurs des pressions osmotiques, soit sur les abaissements des points de congélation, soit encore sur les élévations du point d'ébullition.

On arrive à la même formule que celle qui a été établie page 18, et le degré de dissociation est donné par l'équation

$$\alpha = \frac{P - P_1}{P_1(m - 1)},$$

où les pressions P et P_1 représentent des valeurs analogues à celles que représentaient les densités de vapeur δ et δ_1 .

Dans le cas des solutions diluées, on peut encore trouver le degré de dissociation par une autre méthode, dont la base a été posée par Hittorf et Kohlrausch. Les ions qui prennent naissance dans une solution du fait de la dissociation électrolytique sont les composants qui figurent dans le phénomène de l'électrolyse. On peut dire *qu'il n'y a de conduction du courant électrique que là où il y a des ions, et que, plus il y a d'ions, meilleure est la conduction du courant; elle mesure donc le degré de dissociation. La conductivité d'une solution est conditionnée par le nombre des ions qui s'y trouvent et par la vitesse avec laquelle ils se rendent aux électrodes* (1). Il est à prévoir que les différentes espèces d'ions se montreront animées de vitesses différentes. Lorsqu'il s'agit d'un électrolyte binaire, c'est-à-dire d'un électrolyte qui se dissocie en deux ions, si l'on appelle u la vitesse d'un des ions et v celle de l'autre, la conductivité d'une solution de cet électrolyte est donnée par l'équation

$$(1) \quad \lambda = m\alpha v + m\alpha u = m\alpha(u + v),$$

(1) L'exactitude de cette proposition se conclut des expériences de Hittorf sur les *nombre de transport* des cathions et des anions et de la *loi du cheminement indépendant des ions*, loi due à Kohlrausch et d'après laquelle la *conductivité moléculaire d'un électrolyte est égale à la somme des conductivités de ses ions*.

où α désigne le degré de dissociation et m le nombre des molécules dissoutes.

Si l'on dilue très fortement cette solution, on constate qu'il y a une limite au delà de laquelle la conductivité spécifique cesse de croître. Cette solution doit contenir alors tous les ions auxquels le corps en solution est capable de donner naissance; on peut admettre que toutes les molécules, ou, pour parler plus exactement, presque toutes les molécules y sont dissociées. Alors le degré de dissociation, c'est-à-dire le rapport du nombre des molécules décomposées au nombre initial des molécules entières, devient égal à 1, et la conductivité de cette solution (dite d'une *dilution infinie*) devient

$$(2) \quad \lambda_{\infty} = m \cdot 1 (u + v).$$

Si l'on divise les équations (1) et (2) membre à membre, m et $u + v$ s'éliminent, et l'on a, pour le degré de dissociation de la solution initiale,

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Il était d'une importance capitale que, suivant la voie tracée par Arrhénius, on arrivât à des résultats concordants (dans les limites des erreurs d'expérience) pour les degrés de dissociation établis d'une part au moyen des méthodes reposant sur la détermination des poids moléculaires, d'autre part au moyen de la mesure de la conductivité. On a ramené ainsi à un point de vue unique deux grandes catégories de phénomènes.

CHAPITRE V.

Loi de l'électronéutralité des solutions. Valences. Réactions ioniques. Définition des acides, des bases et des sels. Électro-affinité. Tension de décomposition. Ions complexes. Hydrolyse. Processus d'oxydation et de réduction.

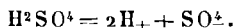
Aujourd'hui la théorie de la dissociation électrolytique est universellement acceptée et les principes en semblent évidents. Aussi a-t-on beaucoup de peine à s'expliquer la violence avec laquelle elle a été attaquée à son apparition. Le principal motif de ces attaques semble avoir été la difficulté que l'on avait d'abord à concevoir la différence qui existe entre la manière dont se comportent les ions et celle dont se comportent les éléments qui peuvent prendre la forme d'ions. On ne se lassait pas de faire cette objection que si, dans une solution de chlorure de sodium, le sodium et le chlore étaient à l'état libre, le sodium décomposerait l'eau et le chlore colorerait d'abord la solution en jaune pour finir par s'en dégager. Il a fallu beaucoup de temps pour faire accepter généralement la notion que les éléments non électriques et les ions chargés électriquement sont deux choses tout à fait distinctes, qu'ils renferment des quantités d'énergie très différentes. Un autre motif que beaucoup de personnes invoquaient aussi contre l'adoption de la théorie des ions, c'est que l'électricité dont cette théorie veut que les ions soient chargés ne se manifeste point extérieurement. Ces personnes ne prenaient pas garde qu'il ne se forme jamais un seul ion à la fois, que toujours

il se produit simultanément deux ions chargés d'électricités contraires, dont les actions se neutralisent, ainsi qu'il a été prouvé expérimentalement il y a longtemps déjà (*loi de l'électroneutralité des solutions*).

De ce dernier fait on tire une conséquence importante. Dans une solution de ~~chlorure de sodium~~^{acide chlorhydrique}, chaque molécule se décompose en un ion d'hydrogène chargé positivement et en un ion de chlore portant une charge égale d'électricité contraire. Suivant qu'un ion portera une charge positive ou une charge négative, nous mettrons le signe + ou le signe - à droite de son symbole, de sorte que nous écrirons ainsi l'équation exprimant la dissociation de l'acide chlorhydrique :



Dans une solution étendue d'acide ~~chlorhydrique~~^{sulfurique}, une molécule H^2SO^4 donne naissance à deux ions d'hydrogène et au groupe négatif SO^4 , qui constitue l'anion. Comme chacun des deux ions d'hydrogène porte une charge positive et que, d'après la loi de la neutralité électrique, il doit toujours y avoir en présence des quantités égales d'électricité négative et d'électricité positive, il faut que l'anion SO^4 porte deux charges négatives. La dissociation de l'acide sulfurique doit donc se représenter par l'équation



On voit que tous les ions ne portent pas la même quantité d'électricité, qu'au contraire il y a lieu de les distinguer les uns des autres sous le rapport de leurs charges électriques. Ce fait conduit à une conception déjà exposée par Helmholtz, à savoir que l'électricité a une constitution en quelque sorte atomique; car, de même que, dans le cas des éléments, la plus petite quantité qui puisse entrer en réaction est le

poids d'un atome ou son multiple, de même les quantités d'électricité unies aux atomes apparaissent comme les plus petites unités d'électricité ou leurs multiples. Plus tard on a donné à cette unité électrique le nom d'*électron*, et la conception de l'électron a pris une grande importance lorsque récemment les physiciens sont arrivés à prouver que les particules qui constituent les charges des ions conditionnent également les phénomènes de la radiation cathodique et des radiations β et δ des substances radioactives, de même que les divers spectres et l'effet Zeeman. C'est ainsi qu'ont été jetées les bases d'une théorie des électrons, théorie dont il est impossible de prévoir aujourd'hui toute la portée.

Les ions se distinguent par les nombres différents d'électrons dont ils sont chargés. Si l'on compare le nombre d'électrons dont un ion est chargé avec ce que les chimistes appellent depuis longtemps *le nombre de valences d'un élément ou d'un groupe d'atomes*, on trouve une concordance parfaite entre ces deux nombres. Le nombre de valences que possède une particule réagissante est égal au nombre d'électrons que lui attribue la théorie de la dissociation électrolytique. Cette coïncidence entre l'atomicité et la charge électrique est tout à fait digne d'attention, car elle semble de nature à conduire à l'identification des valences et des électrons. En adoptant cette idée, qui peut servir à l'édification de théories très ingénieuses sur les valences (¹), on élargirait beaucoup la doctrine des ions. On serait amené à admettre l'existence d'ions dans tous les composés, et les

(¹) ABEGG, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XXXIX, 1904, p. 330; *Videnskabselskabets skrifter, Matemat.-Naturw. Klasse*. Christiania, 1902. — ARRHENIUS, *Theorien der Chemie*. Leipzig, 1906. — SPIEGEL, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XXIX, 1902, p. 365.

solutions d'électrolytes ne se distingueraient que par le fait que les ions s'y meuvent librement. Dans ce qui suit, le terme d'*ion* désignera toujours, à moins qu'on ne dise expressément le contraire, les composants des solutions d'électrolytes.

Les acides, les bases et les sels sont les catégories de corps qui jouent le rôle principal dans les réactions auxquelles on a recours pour analyser les corps inorganiques. *La théorie des ions nous fournit l'explication d'un fait remarquable et qui ne nous semble tout naturel que parce que nous le connaissons depuis longtemps, du fait qu'un métal dans tous ses sels et qu'un radical acide dans tous ses composés* ⁽¹⁾ *donnent lieu aux mêmes réactions.* Le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique se comportant en général de façons tout à fait différentes, il semble extraordinaire au premier abord que le chlore contenu dans l'un et dans l'autre puisse se décèler par la même propriété de précipiter l'argent d'une solution de nitrate d'argent. Seule la théorie de la dissociation électrolytique permet de bien comprendre ce phénomène. Ce n'est pas le chlore du chlorure de sodium non dissocié et de l'acide chlorhydrique non dissocié qui donne un précipité de chlorure d'argent; c'est celui du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique dissociés en ions. Ces deux composés, en se dissociant, donnent naissance au même ion de chlore; or cet ion de chlore doit nécessairement donner toujours la même réaction, quelle que soit autrement la composition de la solution. Montrons que cette interprétation des faits est exacte. Le chlore contenu dans le chloroforme ou dans le tétrachlorure de carbone ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent.

(1) Pour les réactions anormales voir plus loin, page 56.

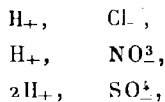
Or, d'après ce que nous venons de dire, l'ion de chlore en produit toujours un; donc ces composés ne doivent pas contenir d'ion de chlore; et, en effet, ils ne contiennent aucune espèce d'ions, car ils ne conduisent pas le courant électrique.

La grande majorité des réactions auxquelles les acides, les bases et les sels en solution aqueuse donnent naissance sont des réactions ioniques, et la Chimie analytique se trouve simplifiée par le fait qu'il est inutile d'observer les réactions de tous les acides, de toutes les bases et de tous les sels, et qu'il suffit d'étudier les réactions des ions des métaux et des anions des acides, sans avoir égard à la nature des combinaisons de composés auxquelles on peut avoir affaire.

Toutes semblables sont les considérations qu'appelle la question souvent agitée de *savoir, une fois qu'on a analysé une solution de sels telle qu'une eau minérale, quels sont les sels que cette solution contient*. Si l'on a trouvé dans une solution des quantités déterminées de magnésium, de potassium et de sodium d'une part, de chlore et de SO_4 d'autre part, la solution contient-elle du sulfate de potassium, du chlorure de sodium et du chlorure de magnésium, ou bien d'autres composés salins, et, dans ce cas, quels sont ces composés? On a cherché à calculer d'après la stœchiométrie à quels sels correspondent le mieux les proportions de bases et d'acides trouvées, mais ces calculs contiennent toujours quelque chose d'arbitraire et d'hypothétique. La théorie des ions montre que la question ci-dessus est de mince intérêt, puisque, dans une solution étendue, il ne se trouve pas de sels, mais des ions libres, que l'analyse détermine directement. Si la solution se concentre, il se produira certaines quantités de sels non dissociés; les ions, en s'associant, formeront toutes les combinaisons possibles. Mais même

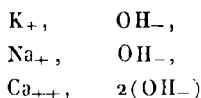
alors les seuls corps contenus dans cette solution qui seront capables d'entrer en réaction seront les ions, car, pour qu'il se fasse de nouvelles combinaisons après que tous les ions libres se seront associés, il faudra que les molécules non dissociées se dissocient de nouveau. On ne doit donc pas indiquer en pourcentages de sels les résultats de l'analyse d'une solution de sels; c'est en pourcentages d'ions qu'il convient de les indiquer. Dans le cas où l'on voudrait encore montrer s'il s'est formé des composés, on indiquerait également la conductivité et le point de congélation.

La théorie des ions permet de caractériser les acides, les bases et les sels autrement que par des définitions circulaires. Autrefois on disait quelque chose comme ceci : les acides sont des composés contenant de l'hydrogène et où l'hydrogène peut être remplacé par un métal; lorsque ce remplacement a lieu, il se forme un sel; les bases sont des composés qui contiennent des groupes hydroxyle et qui entrent en réaction avec les acides, formant ainsi des sels; et enfin les sels dérivent des acides par la substitution d'un métal à l'hydrogène. On définissait ainsi chaque type au moyen des autres, de sorte qu'on supposait connu ce qui avait besoin d'être expliqué. La théorie de la dissociation conduit à des définitions plus nettes. Si l'on rapproche les unes des autres les formules d'acides quelconques où l'on a mis en évidence les produits de la dissociation de ces acides :

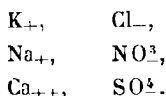


on constate que l'ion d'hydrogène est commun à tous ces acides. Il est clair qu'on a le droit d'attribuer les propriétés caractéristiques de tous les acides au composant qu'ils con-

tiennent tous, et, par conséquent, de considérer l'*ion d'hydrogène* comme caractérisant les acides. Un rapprochement analogue montre que toutes les bases



ont en commun l'ion d'hydroxyle. Par contre, dans les sels on ne trouve plus d'ions d'hydrogène ni d'ions d'hydroxyle, mais seulement des ions qui ne sont caractéristiques ni des acides ni des bases



Ces constatations conduisent aux définitions suivantes : *Les acides sont des composés capables de perdre des ions d'hydrogène, et les bases des composés capables de perdre des ions d'hydroxyle ; les sels sont tous les autres composés qui forment des ions* (1).

La théorie de la dissociation ne permet pas seulement de définir exactement les acides et les bases; elle permet également de déterminer d'une façon précise la force de chacun de ces composés. L'expérience prouve que les différents acides ont une puissance différente, que l'acide acétique,

(1) On a dit, page 41, que les électrolytes typiques ne sont pas les seuls composés qui se dissocient, que d'autres composés, tels que le sucre, se dissocient aussi, mais dans de très faibles proportions. Dans le sucre, on trouve de très petites quantités d'ions d'hydrogène. Par conséquent, d'après la définition ci-dessus, le sucre est un acide, un acide extrêmement faible, il est vrai, puisque sa dissociation est minime. En appliquant le criterium fourni par la dissociabilité aux autres composés chimiques, on verra que tous doivent être rangés soit dans la classe des acides, soit dans celle des bases, soit dans celle des sels.

par exemple, est plus faible que l'acide nitrique. Mais autrefois l'appréciation de la puissance comparative des différents acides était laissée jusqu'à un certain point au sentiment du chimiste, tandis que la Chimie moderne donne, pour résoudre cette question, une méthode objective. Comme les acides sont caractérisés par les ions d'hydrogène, le caractère acide d'un composé doit se manifester d'autant plus fortement qu'il y a plus d'ions d'hydrogène dans un volume donné d'une solution de ce composé. Or on sait déterminer expérimentalement la quantité d'ions d'hydrogène que contient une solution; il est donc possible d'indiquer par des chiffres la force des différents acides et de présenter d'une façon claire la notion de la force et de la faiblesse des acides et des bases. En représentant par 100 la force de l'acide chlorhydrique, on a les nombres suivants pour la force de quelques acides (1) :

Acides.	
Chlorhydrique.....	100,00
Bromhydrique.....	101,00
Nitrique.....	99,60
Sulfurique.....	65,10
Oxalique.....	19,70
Phosphorique.....	7,27
Arsénique.....	5,38
Acétique.....	0,42
Monochloracétique.....	4,90
Dichloracétique.....	25,30
Trichloracétique.....	62,30

Les différents éléments ou groupes d'éléments montrent pour l'électricité une affinité différente et qui dépend de leur

(1) W. OSTWALD, *Lehrbuch d. allg. Chemie*, 1893, vol. II, p. 650.

nature individuelle. On désigne sous le nom d'*électro-affinité*⁽¹⁾ la force avec laquelle les ions retiennent l'électricité dont ils sont chargés. Cette notion permet de mieux pénétrer la nature de divers phénomènes. On distingue des corps doués d'une *grande* électro-affinité (ceux dont les ions sont forts) et des corps doués d'une *faible* électro-affinité (ceux dont les ions sont faibles). Les composés qui donnent naissance, par leur dissociation, à des ions forts sont en général *facilement solubles*, car ce n'est que lorsqu'un corps est dissous que son électro-affinité peut se satisfaire pleinement; inversement les substances dont les ions possibles possèdent une faible électro-affinité n'ont que peu de tendance à manifester la capacité qu'ils ont de former des ions, et, par suite, sont relativement *peu solubles*. C'est ainsi que, par exemple, les métaux alcalins ayant une forte électro-affinité, leurs sels sont presque tous facilement solubles, tandis que les métaux lourds, dont l'électro-affinité est plus faible, forment de nombreux composés difficilement solubles. Si l'on entre dans le détail, on verra que, dans la série des métaux alcalins, l'électro-affinité augmente avec le poids atomique, et que, par conséquent, les composés du césium sont les plus facilement solubles de cette série, tandis que le lithium forme déjà un carbonate et un phosphate difficilement solubles. Bodländer⁽²⁾ a pu, en se basant sur ses expériences, formuler la règle suivante : *Dans une série de sels ayant même cation, les solubilités sont parallèles aux électro-affinités des anions; dans une série de sels ayant même anion, elles sont parallèles aux électro-affinités des cations.*

C'est aussi à des différences d'électro-affinité qu'est dû le phénomène bien connu des permutations entre ions et

(1) ADEGG u. BODLÄNDER, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XX, 1899, p. 453.

(2) BODLÄNDER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XXVII, 1898, p. 68.

éléments non électriques. Lorsqu'un élément d'une grande électro-affinité, mais à l'état non dissocié, se trouve mis en présence d'ions faibles, il enlève leur charge électrique à ces ions, qui, par suite, se précipitent sous la forme d'élément libre, tandis que l'élément qui, au début, était non électrique prend la forme ionique, c'est-à-dire se dissout. C'est de cette façon que se forme l'arbre de Saturne. Comme on le sait, une tige de zinc plongée dans une solution d'un sel de plomb se dissout, tandis que de gros cristaux de plomb se déposent sur l'armature de la tige de zinc. Cette substitution est due à ce que, l'électro-affinité du zinc étant plus forte que celle du plomb, le zinc non électrique prend aux ions de plomb leur électricité :



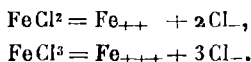
On peut expliquer de la même manière un autre fait dont la Chimie analytique tire parti, à savoir que le chlore libre chasse le brome et l'iode de leurs combinaisons. L'électro-affinité du chlore est plus grande que celle des deux autres halogènes, qui, par suite, cèdent les charges électriques de leurs ions au chlore non électrique :



A l'électro-affinité se rattache le fait que les ions exigent une tension déterminée et différente suivant leur espèce pour pouvoir se précipiter sur les électrodes sous la forme de composants non électriques. On peut, sans crainte de se tromper, ramener ces différences de tension à des différences entre les quantités de travail nécessaires pour enlever aux différents ions leurs charges électriques. Ce point a une grande importance pour l'analyse chimique, car ce n'est que grâce à la connaissance des différences des tensions

dont les différents ions ont besoin pour se précipiter (tensions de décomposition) ⁽¹⁾ que l'on est arrivé à effectuer le dosage et la séparation électrolytiques des métaux.

La théorie des ions explique d'une façon simple pourquoi des types différents de sels du même métal se comportent parfois différemment au point de vue analytique. Le chlorure ferreux (FeCl^2) et le chlorure ferrique (FeCl^3) ont des réactions toutes différentes à l'égard du fer qu'ils contiennent, alors que le chlore de l'un et de l'autre donne le même précipité. La différence qu'ils présentent au point de vue analytique ne tient pas à une différence matérielle du fer qu'ils contiennent, car, d'une part, si on les réduit, le fer qu'on obtient est le même dans les deux cas, et, d'autre part, c'est au moyen du même fer qu'on les obtient l'un et l'autre. Cette différence tient à ce que le ferrosel et le ferrisel forment des ions différents. Leurs modes respectifs de dissociation, qui correspondent à la composition de chacun d'eux, sont représentés par les équations



Entre les deux ions de fer il y a une différence d'une charge électrique, et c'est parce que la quantité d'énergie qu'ils contiennent est différente que ces ions ont des propriétés différentes. Quant aux ions de chlore, ils sont identiques dans les deux cas; seul leur nombre diffère; aussi donnent-ils la même réaction.

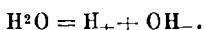
C'est parce que certains composés se dissocient en ions suivant un mode particulier que ces composés donnent lieu à ce qu'on appelle des *réactions anormales*. Le fer que

(1) La tension de décomposition ne dépend pas seulement de l'espèce de ion considéré; elle dépend aussi de la concentration et de la température.

contiennent le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium ne peut être décelé ni par les réactions des composés ferreux ni par celles des composés ferriques. On expliquait autrefois ce fait par l'existence d'une combinaison *organique* particulièrement stable, qui, disait-on, empêchait que le fer n'entrât en réaction. A la place de cette explication vague la théorie des ions a mis une explication d'une parfaite clarté. L'électrolyse des solutions de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium montre que, lors du passage du courant, le fer et le cyanogène cheminent ensemble; la solution ne contient donc pas d'ions de fer, mais des ions de cyanure de fer, dont les réactions sont naturellement toutes différentes de celles des ions de fer. C'est d'une façon analogue que s'expliquent les autres réactions anormales, si nombreuses dans la Chimie.

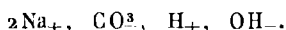
Le cyanogène peut, tout aussi bien que le fer, former des ions indépendants; cependant, dans le ferrocyanure et dans le ferricyanure de potassium, on voit ces deux corps associés en un seul ion. De pareils *ions complexes* se forment surtout là où les ions simples n'ont pas une très grande électro-affinité. Les ions faibles cherchent souvent à augmenter leur électro-affinité en se groupant; car, par le fait du groupement, les électro-affinités s'additionnent. Les *ions complexes* ainsi formés étant plus forts que les ions simples dont ils dérivent, leurs composés, d'après ce qu'on a dit à la page 54, sont plus solubles que ceux de ces ions simples. Souvent aussi il se forme des ions complexes par la combinaison d'un ion avec une molécule qui, toute seule, ne peut pas jouer le rôle d'ion. Ainsi la solubilité dans l'ammoniaque de beaucoup d'hydroxydes métalliques a pour cause la formation de cations complexes ammoniaco-métalliques, qui sont plus forts que les ions métalliques, et qui, par suite, entrent en dissolution.

Enfin nous devons encore exposer, au point de vue de la doctrine des ions, ce fait intéressant que certains sels ne donnent pas, comme le font généralement ces composés, des solutions neutres, mais des solutions à réaction acide ou basique. On sait que le carbonate de sodium (Na^+CO_3^-) dissous dans l'eau a une réaction alcaline, bien que la formule de ce sel n'indique pas d'où peut provenir cette alcalinité, puisqu'on n'y voit pas figurer d'ion d'hydroxyle. Les faits et les considérations qui suivent permettent de comprendre ce phénomène. L'eau pure conduit très mal l'électricité; mais on a pu établir, en employant un mode opératoire très sensible, que l'eau, même purifiée avec le plus grand soin, a encore une très faible conductivité électrolytique. L'eau doit donc contenir des quantités minimales d'ions. Sa dissociation se fait principalement suivant l'équation



Au premier abord on pourrait objecter que, d'après cette formule, l'eau, en se dissociant, donnerait naissance à des ions acides et à des ions basiques, tandis qu'en réalité elle n'a ni réaction acide ni réaction basique. Ce serait oublier que, les ions acides et les ions basiques se formant en même temps, leurs actions se neutralisent immédiatement. Du reste, l'eau n'est en aucune façon le seul corps dont la dissociation puisse donner naissance à la fois à des ions d'hydrogène et à des ions d'hydroxyle; il existe toute une classe de composés qui sont dans le même cas; on les désigne sous le nom d'*électrolytes amphotères*. C'est, par exemple, parce que l'hydroxyde d'aluminium est amphotère qu'il se dissout dans une solution de potasse caustique, donnant ainsi naissance à des aluminates. Comme tous les ions, ceux de l'eau sont capables de réagir, et, quoiqu'on soit habitué à considérer l'eau comme étant en général à peu

près indifférente, on doit cependant s'attendre à trouver certains cas où elle réagit de la façon la plus nette. Ce phénomène se produit, par exemple, dans les solutions de carbonate de sodium. Ces solutions contiennent, en faisant abstraction des complications possibles, les ions suivants :

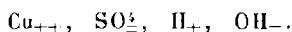


L'acide carbonique (H_2CO_3) est un acide très faible, c'est-à-dire que le nombre d'ions H^+ pouvant subsister en présence d'ions CO_3^{2-} est très petit. Là où ces deux sortes d'ions se rencontreront en quantité quelque peu considérable, il se formera des molécules non dissociées, puisque tous les acides faibles ont un degré de dissociation minime. Aussi une grande partie des ions d'hydrogène de l'eau entrera-t-elle en réaction (car, naturellement, l'acide carbonique est un peu dissocié) avec les anions du carbonate de sodium, de sorte qu'il restera des hydroxylions libres, ce qui explique la réaction alcaline. Une pareille action de l'eau est appelée *hydrolyse* (1).

Nous venons de voir de quelle façon l'eau se comporte à l'égard du carbonate de sodium. Elle se comporte d'une façon toute semblable à l'égard d'un grand nombre d'autres sels, qui, dérivés d'acides faibles, manifestent également, en vertu de l'hydrolyse, une réaction alcaline. C'est d'une manière analogue que s'explique la réaction acide des sels dont la base est faible. Une solution de sulfate de cuivre a toujours une réaction acide. Pourtant les ions de ce sel ne peuvent pas donner naissance à des ions d'hydrogène; mais, outre les ions du sulfate de cuivre, il y a encore dans

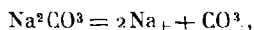
(1) Nous devons nous borner à mentionner ici le fait que Werner et Pfeiffer ont des idées différentes sur l'hydrolyse. Voir, par exemple, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 4036.

la solution ceux de l'eau, de sorte qu'il se trouve en présence au moins les ions suivants :

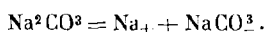


L'hydroxyde de cuivre est une base faible, c'est-à-dire une base dont le degré de dissociation est peu élevé. Par suite, les ions Cu_{++} , OH_- formeront la combinaison non dissociée $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et ceux des ions d'hydrogène qui ne seront plus compensés produiront une réaction acide. Ici, de même, la formation de l'hydroxyde de cuivre ne se poursuit qu'aussi loin que le lui permet sa dissociation (car il est un peu dissocié). Il est possible de calculer le degré de cette action hydrolytique de l'eau ; ce sujet sera développé plus loin (*voir* Chapitre X) ; pour le moment, nous nous bornerons à cette indication que la dissociation de l'eau augmente avec la température ; cette augmentation de la dissociation entraîne naturellement un accroissement de l'action hydrolytique.

Ce n'est pas sans motif que, dans l'avant-dernier paragraphe, on a dit, à propos de la formation des ions du carbonate de sodium, que les ions de ce composé sont 2Na_+ et CO_3^{\pm} *en faisant abstraction des complications possibles*. En effet, des complications peuvent se produire dans la formation des ions de ce sel, car, outre la dissociation donnant naissance aux ions indiqués ci-dessus, dissociation représentée par la formule

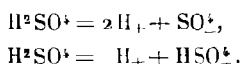


il peut encore se produire une dissociation correspondant à cette seconde formule



Tous les autres électrolytes ternaires se dissocient égale-

ment suivant deux modes différents. L'*acide sulfurique* (H^2SO^4) se dissocie suivant les deux modes représentés respectivement par les équations

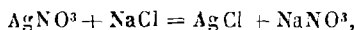


Un examen attentif montre que, dans les solutions diluées d'acide sulfurique, il se produit une dissociation représentée par la première de ces deux équations, tandis que, dans les solutions concentrées, c'est la dissociation répondant à la seconde équation qui prédomine. On en conclut que l'ion HSO_4^- , un des produits de la dissociation qui s'opère dans une solution concentrée, subit, du fait de la dilution, la décomposition



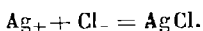
Suivant la règle générale, cette dissociation va d'autant plus loin que la solution est plus diluée. Une pareille dissociation, répondant successivement à des formules différentes, est désignée sous le nom de *dissociation échelonnée*.

Il résulte des études et des considérations ci-dessus que *les propriétés chimiques des sels, des acides et des bases représentent la somme des propriétés de leurs ions*. Les réactions ioniques dominent la chimie analytique des composés inorganiques, et il y a avantage à mettre ce fait en évidence dans les formules exprimant les réactions utilisées dans l'analyse chimique. Si, par exemple, il s'agit de la précipitation du chlore par une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorure de sodium, on évitera d'écrire



car ce n'est pas le chlorure de sodium non dissocié et le nitrate d'argent non dissocié qui donnent cette réaction,

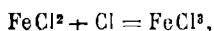
mais les ions d'argent et de chlore. Il n'y a donc pas lieu de s'occuper du sodium ni de NO_3 , de sorte que la réaction devra être exprimée par l'équation suivante :



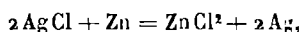
On fera peut-être valoir en faveur de l'ancienne manière de représenter la réaction que les dissociations sont des réactions qui ne vont jamais jusqu'au bout, que, par conséquent, il subsiste dans les solutions, à côté des ions, des molécules non dissociées, de la présence desquelles une équation où ne figurent que des ions ne rend pas compte. A cette objection on répondra que *seuls les ions agissent chimiquement*. Lorsque les ions de chlore et les ions d'argent se sont combinés pour former du chlorure d'argent conformément à l'équation des ions, les quantités *d'abord non dissociées* de chlorure de sodium et de nitrate d'argent *ne peuvent plus rester inaltérées* dans la solution, mais doivent, *pour que le degré de dissociation correspondant à la dilution de la solution soit toujours maintenu, continuer à se décomposer* jusqu'à ce que tout le chlorure de sodium et tout le nitrate d'argent aient réagi sous forme d'ions (*cf.* p. 43).

On a exposé plus haut qu'il est possible de donner une grande extension à la théorie des ions en admettant pour les molécules non dissociées les propriétés électrochimiques qu'on a reconnues aux ions. A l'aide de cette hypothèse, il devient possible de ramener à un point de vue nouveau et unique l'ensemble des phénomènes d'*oxydation* et de *réduction*. Les termes d'oxydation et de réduction ont commencé par être simplement synonymes d'addition et de soustraction d'oxygène. Plus tard, on les a appliqués également à d'autres phénomènes où l'oxygène ne joue aucun rôle, mais dont la nature paraissait aux chimistes

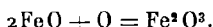
toute semblable à celle des phénomènes d'oxydation et de réduction. C'est ainsi qu'on dit qu'il y a oxydation quand le chlorure ferreux passe à l'état de chlorure ferrique



et réduction quand on sépare l'argent du chlorure d'argent au moyen du zinc métallique

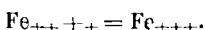


bien que l'oxygène ne joue de rôle dans aucune de ces deux réactions. Le nom d'*oxydation* donné à la transformation du chlorure ferreux en chlorure ferrique ne se justifie jusqu'à un certain point que si l'on considère le chlorure ferreux comme un composé correspondant à l'oxydure de fer et le chlorure ferrique comme un composé correspondant à l'oxyde de fer, et, par conséquent, l'équation exprimant la transformation du sel ferreux en sel ferrique comme analogue à l'équation

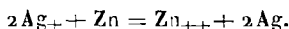


De même, le terme de réduction appliqué au processus par lequel on sépare l'argent du chlorure d'argent ne peut se comprendre que si l'on fait entrer par la pensée de l'oxyde d'argent dans la formule du chlorure d'argent. Il est évident que là où il n'y a pas d'oxygène ces appellations représentent mal les faits, et on ne les conserve sans doute que parce qu'on y est habitué. Malgré tout, les véritables oxydations et les véritables réductions ont quelque chose de commun avec les réactions ci-dessus; aussi nous semble-t-il qu'il est non seulement légitime mais encore avantageux de ramener tous ces cas et d'autres analogues à un point de vue unique. *Ce qu'il y a de commun à toutes ces réactions, c'est qu'elles comportent des changements de*

valence, ou, en d'autres termes, *des changements dans le nombre des charges d'électricité*. Si l'on exprime la transformation du chlorure ferreux en chlorure ferrique et celle de l'oxydure en oxyde sans tenir compte du composant négatif que contiennent les formules de ces corps, on a pour l'un et l'autre processus



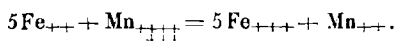
Représentant de la même manière la précipitation de l'argent, on obtient



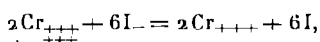
Dans le premier cas, celui de l'oxydation, le corps considéré prend des charges positives; dans le second cas, celui de la réduction, il en perd; ce sont ces phénomènes qui permettent de rapprocher entre elles d'une part toutes les oxydations, d'autre part toutes les réductions. Cette conception plus générale des processus d'oxydation et de réduction conduit donc aux nouvelles définitions que voici : *Dans les oxydations, il y a addition de charges positives ou (ce qui revient au même) soustraction de charges négatives; dans les réductions, il y a addition de charges négatives ou soustraction de charges positives.*

Ces définitions s'appliquent également bien aux réactions compliquées. L'action oxydante du permanganate de potassium s'explique comme suit : le manganèse, dans le permanganate de potassium, a, comme on le sait, sept valences; si le permanganate se trouve, dans une liqueur acide, en présence d'un corps oxydable, il se forme un sel de manganèse; le manganèse devient donc bivalent et perd, par conséquent, cinq charges positives. 1 molécule de KMnO_4 peut donc transformer 5 molécules de sel ferreux en sel ferrique, puisque chaque ferroion prend une charge posi-

tive en passant à l'état de ferriion. Il s'ensuit que, dans ce cas, l'oxydation est représentée par l'équation suivante :



On explique d'une façon analogue l'action oxydante du bichromate de potassium. Ce composé contient des atomes de chrome hexatomiques pouvant se transformer en atomes triatomiques. 1 molécule de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) fournit donc $2 \times 3 = 6$ charges positives. S'il s'agit de la réaction en vertu de laquelle le bichromate de potassium met en liberté, en solution acide, l'iode de l'iodure de potassium, 1 molécule de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ doit oxyder six molécules d'iodure de potassium, et l'on aura



puisque les six charges positives que cède le bichromate de potassium neutralisent les six charges négatives portées par les ions d'iode. De pareilles considérations permettent d'expliquer clairement beaucoup de phénomènes, notamment ceux qui sont relatifs à la partie oxydimétrique de l'analyse volumétrique (¹).

(¹) Voir, par exemple, ABEGG, *Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen*. Breslau, 1900.

CHAPITRE VI.

Ionisation et propriétés physiques. Couleur. Polarisation rotatoire. Loi de la thermonéutralité. Chaleur de neutralisation.

La théorie des ions n'aurait acquis qu'une partie du crédit dont elle jouit si elle ne s'appliquait qu'aux propriétés chimiques des solutions. Mais il est facile de montrer qu'elle interprète également d'une façon simple et claire leurs propriétés physiques. Le but que se proposa d'abord la théorie des ions était d'expliquer la conductivité des électrolytes dissous et leur pression osmotique, et l'on a exposé page 45 qu'il y a concordance entre les degrés de dissociation calculés d'après ces deux propriétés. Les relations simples que la théorie des ions a trouvées entre les phénomènes électriques et les phénomènes osmotiques constituaient une première raison pour qu'elle fût adoptée. Mais les autres propriétés physiques des solutions s'accordent également avec les principes de cette théorie, ainsi qu'on va le montrer par l'exemple de deux grandes catégories de propriétés, les propriétés optiques et les propriétés thermiques.

Ce qui frappe d'abord dans un corps, à part sa forme, qui n'est pas caractéristique quand il s'agit de l'état isotrope, c'est sa couleur. Pour la plupart des corps solides et liquides, on ne connaît que fort peu les rapports qui existent entre la couleur et les propriétés chi-

miques (1); lorsqu'il s'agit de corps en solution, au contraire, ces rapports sont faciles à indiquer. Nous choisirons d'abord comme exemple les composés du cuivre, qui montrent une grande variété de colorations, colorations toutes facilement explicables, lorsque ces composés sont en solution, au moyen des principes de la théorie des ions (2).

Le cuivre possède une coloration rouge; quant aux composés du cuivre, ils ont, à l'état solide, des colorations diverses : l'oxyde de cuivre est noir, l'oxydure de cuivre est rouge, le sulfate de cuivre est blanc et le chlorure de cuivre brun jaune. On ne remarque là aucune régularité. Mais si l'on dissout le sulfate de cuivre ou le chlorure de cuivre dans une quantité d'eau suffisante, ou si l'on dissout l'oxyde de cuivre au moyen d'un acide quelconque et qu'on dilue suffisamment la solution, les liqueurs obtenues sont toujours bleues. Les différences des colorations des corps dont on est parti disparaissent, et les solutions ont toutes la même coloration. La couleur des corps à l'état solide dépend de leur composition individuelle, mais ce n'est pas le cas pour les corps dissous lorsque leurs solutions sont étendues, car, dans ces solutions, les sels ne se trouvent plus à l'état de sels; ils sont presque entièrement dissociés en leurs ions. Les ions de Cl , de NO_3 ou de SO_4 ne peuvent

(1) On a déjà tenté plus d'une théorie touchant les matières colorantes « organiques ». Ces théories sont intéressantes, mais elles n'aboutissent pas à des conclusions nettes et ne fournissent pas d'explications comparables, au point de vue de la simplicité, à celles que la théorie des ions donne au sujet des électrolytes dissous.

(2) Voir aussi HANTZSCH (*Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 1216), qui rapporte tous les changements de coloration se produisant dans les solutions à des changements de constitution des corps dissous. Les vues de Hantzsch sont corroborées par les faits dans le cas de beaucoup de composés organiques, mais il semble qu'il généralise trop et que sa théorie ne convienne pas aux électrolytes simples.

pas avoir d'influence sur la coloration, car ces ions, dans beaucoup de leurs solutions, sont incolores. Toutes les solutions diluées de sels de cuivre ne contiennent donc que les ions de cuivre comme composant colorant; aussi toutes ces solutions doivent-elles avoir la même couleur; l'observation montre qu'elles sont d'un bleu limpide et modérément foncé.

C'est bien à dessein que, dans ce qui précède, on a toujours parlé de solutions diluées, car, ainsi qu'on l'a exposé plus haut, ce n'est que dans les solutions diluées que les ions forment la partie principale de la substance dissoute. Plus une solution est concentrée, plus faible est son degré de dissociation, c'est-à-dire plus grande est la proportion de molécules non dissociées. On ne doit donc pas s'attendre à ce que les solutions concentrées de sels de cuivre présentent toutes, comme les solutions diluées, la même couleur bleue. Sans doute, les solutions les plus concentrées de sulfate de cuivre sont encore bleues, ce qui tient à ce que les molécules non dissociées sont incolores et ne peuvent pas, par conséquent, influer sur la coloration. Par contre, les solutions concentrées de chlorure de cuivre ne sont pas bleues, mais vertes; ici la couleur bleue des ions de cuivre se combine avec la couleur brun jaune du chlorure de cuivre non dissocié, combinaison qui donne une coloration verte (1).

On objectera sans doute à ce qui précède qu'il y a des solutions diluées de composés de cuivre qui ont des couleurs absolument différentes du bleu. Une réaction couramment utilisée dans l'analyse, celle qui sert à la séparation du cuivre et du cadmium, repose sur le fait qu'une solution

(1) Peut-être la formation d'ions complexes joue-t-elle également un rôle dans la production de cette couleur.

bleue d'un sel de cuivre est décolorée par une solution de cyanure de potassium, et qu'on ne peut plus en précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré. D'après ce qui a été dit plus haut, il ne peut pas y avoir d'ions de cuivre dans la solution décolorée, et ce fait s'accorde absolument avec celui qui vient d'être rappelé, à savoir que le cuivre des solutions décolorées ne peut pas être précipité par l'hydrogène sulfuré, comme le cuivre de toutes les solutions bleues. Il y a donc un parallélisme complet entre la manière dont le corps considéré se comporte au point de vue chimique et celle dont il se comporte au point de vue physique. L'étude attentive des causes du changement produit montre que la solution incolore contient le cuivre sous la forme d'anions complexes de cyanure de cuivre, lesquels possèdent naturellement une couleur spéciale. Des phénomènes tout semblables ont lieu dans les solutions bleu foncé qui prennent naissance quand à la solution d'un sel de cuivre on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité qui s'est formé au début, ou quand on additionne de soude caustique une solution d'un sel de cuivre en présence d'acide tartrique (liqueur de Fehling). Il se forme des ions complexes d'ammoniaque-cuivre dans le premier cas, d'acide tartrique-cuivre dans le second cas, et ces ions complexes produisent d'autres colorations que les ions de cuivre. Ce qui montre que, dans le cas de ces deux solutions, les propriétés chimiques sont également changées, c'est que les précipitations d'ions de cuivre par des ions d'hydroxyle n'y sont plus possibles. Il y a encore, bien entendu, un certain nombre d'ions de cuivre dans ces solutions bleu foncé, une faible proportion des ions d'ammoniaque-cuivre y étant décomposée, de sorte que l'hydrogène sulfuré y donne encore un précipité de sulfure de cuivre.

Pour l'étude d'autres phénomènes de coloration, nous

nous adresserons avec avantage aux ferrisels. Les solutions de chlorure ferrique et d'alun de fer (les plus connus des ferrisels) ont des colorations allant du jaune au brun, et l'on est tenté tout d'abord de rapporter ces colorations aux ferriions que contiennent les solutions en question. Mais des expériences ont montré que les ferriions sont presque incolores, et que la couleur brune de ces solutions provient de ce que les corps qu'elles contiennent ont subi une hydrolyse; elles sont colorées, dans un cas, par de l'hydroxyde de fer, dans l'autre, par des sels basiques, qui s'y sont formés et dissous. Il y a ici un phénomène tout semblable à celui que nous avons analysé page 60. Il s'agissait là d'hydroxyde de cuivre. Nous n'avons pas à nous occuper des propriétés colorantes de cet hydroxyde, les liqueurs où nous signalions sa présence étant colorées par des ions de cuivre d'un bleu intense. Mais lorsqu'une solution contient, comme celle que nous considérons maintenant, des ions presque incolores, il y a lieu de considérer la coloration que leur communique un produit formé hydrolytiquement.

Si à la solution brun jaune de sel ferrique on ajoute une solution de sulfocyanate de potassium, solution incolore, on obtient une coloration rouge. Ce phénomène constitue une des réactions les plus connues et les plus sensibles du fer. La coloration rouge ainsi produite indique la formation d'un corps nouveau, car elle ne peut être due ni aux composants de la solution de sel ferrique ni aux ions de la solution incolore de sulfocyanate de potassium. Ce nouveau corps est du sulfocyanate ferrique $\text{Fe}(\text{CNS})^3$, qui possède une coloration rouge *sui generis* (1). Alors que les précipitations

(1) Une autre interprétation de cette réaction a été proposée tout récemment par Tarugi (*Chem. Ztg.*, t. XXXI, 1907, p. 927). Mais, même si l'on admet cette interprétation, l'explication générale donnée ci-dessus des réactions colorées reste entière.

utilisées en analyse chimique reposent sur la production de composés non dissociés et difficilement solubles, les réactions colorées sont dues à la formation de composés non dissociés, mais facilement solubles.

Mieux encore que les phénomènes colorés dont on vient de parler, les expériences spectrométriques permettent de montrer que les propriétés optiques d'une solution dépendent des ions qu'elle contient. Ostwald (1) a pu prouver par de nombreux exemples que *les spectres d'absorption de solutions diluées de différents sels ayant un ion de la même couleur sont identiques*. De même, Gladstone (2), Kannonnikoff (3) et Le Blanc (4) ont démontré que *le pouvoir réfringent moléculaire* d'une solution diluée est égal à la somme des pouvoirs réfringents de ses ions. Remarquons enfin que la théorie des ions donne un caractère d'évidence à la loi d'Oudemans-Landolt (5) sur le *pouvoir rotatoire* des substances dissoutes. On sait qu'un grand nombre de corps possèdent, quand ils sont dissous, la propriété de dévier les rayons polarisés, propriété désignée sous le nom d'*activité optique*. Comme la déviation varie avec la concentration de la solution, on a fondé sur cette propriété une méthode de dosage de certains composés, par exemple du sucre. Les deux auteurs qu'on vient de nommer ont découvert que *les solutions diluées de tous les sels d'une base optiquement active ou d'un acide optiquement actif produisent la même déviation lorsque leurs concentrations sont équivalentes*. Cette loi, qui a été reconnue avant l'éta-

(1) OSTWALD, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. IX, 1892, p. 579.

(2) GLADSTONE, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XXXVI, 1868, p. 311.

(3) KANNONIKOFF, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXI, 1885, p. 321.

(4) LE BLANC, *Journ. f. physik. Chem.*, t. IV, 1889, p. 553.

(5) LANDOLT, *Ber. d. chem. Ges.*, t. VI, 1873, p. 1073. — OUDEMANS, *Ann. d. Physik. Beiblätter*, t. IX, 1885, p. 635.

blissement de la théorie des ions, s'explique facilement si l'on admet que, dans ces solutions, un des ions seulement est doué de pouvoir rotatoire. Prenons l'exemple de l'acide tartrique, substance optiquement active. Supposons que nous ayons une solution étendue d'un tartrate. Ce sel est dissocié en cathions de sodium ou de potassium ou d'ammonium, etc., et en anions, optiquement actifs, d'acide tartrique. Il n'y a pas à tenir compte des cathions que renferme la solution, puisqu'ils sont inactifs. Seuls les anions sont à considérer. Or, puisqu'on suppose que les différentes solutions en question contiennent le même nombre de ces anions, il s'ensuit naturellement que ces solutions dévieront d'une façon égale la lumière polarisée.

Les liquides ou les solutions qui ne possèdent pas d'activité optique en acquièrent, ainsi que Faraday l'a découvert dès 1843, si on les introduit dans un champ magnétique. Le *pouvoir rotatoire magnétique* d'une solution diluée représente également la somme des pouvoirs rotatoires des ions (1).

On vient de voir avec quelle clarté la théorie des ions permet de présenter les propriétés optiques des solutions; avec son aide, leurs propriétés thermiques peuvent être exposées non moins clairement.

Les processus chimiques sont généralement accompagnés de changements thermiques. Cependant le mélange de solutions diluées de sels, comme on le sait depuis longtemps déjà, ne détermine pas de changements thermiques. Il en est de même du mélange de solutions diluées d'acides ou de bases (2). La théorie des ions explique immédiatement ce fait, qui, au regard de l'ancienne théorie, est des plus

(1) JAHN, *Ann. d. Physik.*, t. XLIII, 1892, p. 280.

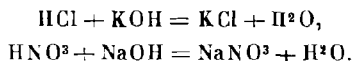
(2) HESS, *Ann. d. Physik.*, t. LII, 1841, p. 79.

étranges. Mélangeons, par exemple, des solutions de nitrate de sodium et de chlorure de baryum; si les composés NaNO_3 et BaCl_2 existent réellement dans la liqueur, les lois générales des réactions chimiques ⁽¹⁾ exigent qu'il se produise une double décomposition partielle aboutissant à la formation de $\text{Ba(NO}_3)_2$ et de NaCl et déterminant un changement thermique. Mais, d'après la théorie des ions, ces solutions diluées ne contiennent, avant comme après leur mélange, que des ions libres, qui ne subissent aucun changement, de sorte que tout changement thermique est hors de question. Toutefois la théorie des ions fait immédiatement prévoir des exceptions à cette *loi de la thermoneutralité*. Si, au lieu de solutions de chlorure de baryum et de nitrate de sodium, on choisit des solutions d'électrolytes tels que le mélange de leurs solutions donne naissance à des corps difficilement solubles, il se manifestera des changements thermiques. On observera alors des abaissements de température dus à l'absorption de chaleur qu'entraînera la dissolution des produits de la réaction.

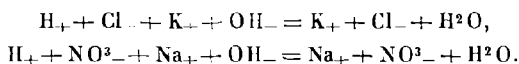
C'est de la même façon que s'explique la loi de *la chaleur égale de neutralisation* des acides forts et des bases fortes. Lorsqu'on mélange un acide et une base, il s'effectue un processus qu'on désigne sous le nom de *neutralisation* et qui provoque naturellement un changement thermique. Hess a découvert dès le milieu du dernier siècle le fait remarquable que le changement thermique est toujours le même, quels que soient les acides et les bases dont on mélange des solutions diluées. Si l'on se représente le processus chimique de la neutralisation d'après l'ancienne théorie, ce phénomène est inexplicable. Choisissons comme exemple d'une part de l'acide chlorhydrique et de la potasse,

(¹) Voir aux Chapitres IX et X.

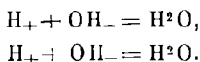
de l'autre de l'acide nitrique et de la soude. En supposant que les corps considérés gardent, dans leurs solutions, la composition qu'indiquent leurs formules, il se produira des réactions représentées par les équations



Les processus représentés respectivement par ces deux équations sont différents, et il est tout à fait improbable que ces processus différents puissent être accompagnés des mêmes changements thermiques. Si l'on admet, au contraire, l'existence d'ions dans la solution, on voit que, de tous les corps en présence, l'eau seule doit être supposée non dissociée, parce qu'elle conduit très mal l'électricité, et les deux équations ci-dessus se transforment en les suivantes :



Dans ces équations, différents ions sont restés tels quels ; ils ne jouent donc pas de rôle dans les réactions. Si on les laisse de côté, les équations se réduisent à



Les processus chimiques étant identiques dans les deux cas, les changements thermiques qui leur correspondent le sont également. On constatera des écarts lorsqu'on s'adressera à des bases et à des acides faibles ou lorsque des sels insolubles prendront naissance, car alors il se produira dans la composition chimique ou dans la dissociation des changements qui détermineront des changements thermiques divers. Les résultats des expériences que l'on a faites à ce sujet concordent absolument avec les indications de la théorie des ions.

- La théorie de la dissociation rend également bien compte des propriétés physiques et des propriétés chimiques des électrolytes dissous. Néanmoins il ne faut pas omettre de dire, en terminant, que les résultats obtenus par des analyses quantitatives minutieuses présentent, dans bien des cas, par rapport à ceux qu'exigerait la théorie des ions, des divergences, peu importantes en elles-mêmes, mais pourtant dignes d'être remarquées. Ces divergences sont en général d'autant plus grandes que les solutions sont plus concentrées, et pour les expliquer il faudra sans doute faire intervenir l'hypothèse, à laquelle nous avons déjà eu recours plusieurs fois, d'une action chimique entre le dissolvant et la matière dissoute. Les phénomènes qui ne s'accordent pas absolument, au point de vue quantitatif, avec la théorie des ions telle que nous l'avons exposée doivent retenir l'attention, car rien n'aide aussi puissamment au développement de la Science que les divergences entre l'expérience et la théorie.

CHAPITRE VII.

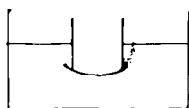
Solutions colloïdales. Vitesse de diffusion. Propriétés optiques. Poids moléculaires. Propriétés électriques. Préparation des solutions colloïdales. Précipitation des solutions colloïdales. Sols. Gels.

Nous devons faire une place à part aux *solutions colloïdales*, à ces solutions qui présentent un trouble *sui generis* si connu de tous les analystes. Pour l'intelligence des particularités que manifestent les solutions colloïdales, il sera peut-être utile de débiter par l'introduction suivante. Dans le cas d'une solution claire typique, les molécules ou les ions du corps dissous sont répartis et portés par le dissolvant. Lorsque les dimensions des particules réparties dans le dissolvant augmentent d'une façon très considérable, il se produit une suspension, c'est-à-dire que les particules deviennent visibles individuellement. On n'a plus affaire à des molécules, mais à des parcelles plus ou moins grandes d'une substance solide ou liquide. Par suite de leur poids, les parcelles en suspension se déposent peu à peu au fond du vase; quand elles sont assez grosses, ce dépôt se fait très rapidement; plus les parcelles deviennent petites, plus il devient lent; quand les parcelles sont très fines, c'est à peine parfois si l'on peut constater qu'il se fait un dépôt. Entre les solutions typiques et les liqueurs tenant en suspension des parcelles capables de se déposer se rangent les solutions colloïdales. Les solutions colloïdales contiennent des substances se présentant sous la forme de molécules très grandes ou de parcelles extrêmement petites; elles se rap-

prochent donc à la fois des solutions typiques et des véritables suspensions. Les propriétés des diverses solutions colloïdales varient un peu suivant la grosseur des plus fines particules que ces solutions contiennent, de sorte que les unes ont plus d'analogie avec les solutions typiques et les autres avec les suspensions. *Entre les solutions typiques, les solutions colloïdales et les suspensions très fines il n'y a pas de différences essentielles, il n'y a que des différences quantitatives, qui, il est vrai, peuvent souvent devenir très grandes; entre les solutions typiques et les véritables suspensions il y a toutes les formes intermédiaires.*

La propriété principale des substances colloïdales est leur incapacité de se diffuser; cette propriété a été découverte par Graham (1) dès 1862. Si l'on verse une solution typique,

Fig. 4.



telle qu'une solution de chlorure de sodium, dans un vase fermé à sa partie inférieure par une membrane poreuse (une membrane en parchemin, par exemple) et plongeant dans un second vase qui contient de l'eau (*dialyseur*), le chlorure de sodium dissous traverse le parchemin et se diffuse dans l'eau du vase extérieur (*dialyse*). Placée dans les mêmes conditions, une solution de gélatine ne donne lieu à aucune diffusion. En se fondant sur cette différence, Graham avait divisé toutes les substances en *crystalloïdes*, ou substances capables de se diffuser, et *colloïdes*, ou substances

(1) GRAHAM, *Ann. Chem.*, t. CXXI, 1862, p. 1.

incapables de se diffuser. Il croyait qu'une ligne de démarcation bien nette sépare les corps de la première catégorie de ceux de la seconde. Mais c'est là une erreur, ainsi qu'il résulte des considérations que nous avons développées sur l'osmose à la page 23, où nous avons exposé que la vitesse de diffusion dépend de différents facteurs, particulièrement du degré de perméabilité de la membrane poreuse (1). En outre, des expériences précises ont prouvé que l'expression employée plus haut d' « incapacité des colloïdes de se diffuser » est inexacte : même quand la membrane poreuse est constituée par du parchemin, elle n'est pas complètement imperméable aux colloïdes, pas même à la gélatine. Les chiffres suivants indiquent les temps de diffusion relatifs de différentes substances cristalloïdes et colloïdales :

	Temps de diffusion.
Acide chlorhydrique	1
Chlorure de sodium.....	2,3
Sucre	7
Sulfate de magnésium.....	7
Albumine....	49
Caramel.....	98

Il est hors de doute que ces grandes différences entre les vitesses de diffusion (2) de ces substances reposent sur les différences de dimensions des particules qui les composent, et que c'est parce qu'elles sont grandes que les molécules des substances colloïdales ne possèdent qu'une faible mobilité.

(1) Voir aussi BIGELOW, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. XXIX, 1907, p. 1675.

(2) Voir la communication de O. HERZOG, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. XIII, 1907, p. 533, et *Biochem. Zeitschr.*, t. XI, 1908, p. 172.

Toutes les solutions colloïdales sont plus ou moins troubles (1). Il n'est pas possible de voir isolément les particules d'une solution colloïdale sans recourir à un artifice; si grandes que soient les molécules des colloïdes, elles sont encore trop petites pour cela; mais une solution colloïdale vue par transparence donne l'impression d'un liquide trouble. Un examen optique plus précis renseigne sur la cause de ce trouble. Si l'on fait passer à travers une solution colloïdale un faisceau de rayons émis par une source lumineuse puissante, on voit l'ensemble des particules du colloïde, tout comme on voit des particules de poussière dans l'air sur le parcours d'un faisceau de rayons solaires. Ce procédé d'examen peut être perfectionné par l'emploi de l'ultramicroscope; cet instrument, dû à Siedentopf et Zsigmondy (2), est constitué essentiellement par des systèmes de lentilles, qui concentrent la lumière et en même temps grossissent les objets; en en faisant usage, on arrive, dans bien des cas, à voir individuellement les particules dont se compose le colloïde en dissolution. L'ultramicroscope permet aussi de prouver expérimentalement ce que nous avons dit au début, à savoir que les solutions colloïdales fournissent tous les intermédiaires (3) entre les solutions typiques et les véritables suspensions. On peut faire une série de solutions dont les premières sont limpides, même vues à l'ultramicroscope, dont les suivantes montrent déjà nettement un trouble, mais sans qu'on y aperçoive individuellement aucune particule, et dont les dernières laissent apercevoir

(1) Dans des cas très rares, le trouble est si faible, qu'on le perçoit à peine.

(2) SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, *Ann. d. Physik.*, 4^e série, t. X, 1903, p. 1.

(3) Voir LOBRY DE BRUYN et WOLFF, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, t. XXIII, 1904, p. 155; MICHAELIS, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, t. XIX, 1905, p. 948.

nettement des particules distinctes. L'existence de particules distinctes dans les solutions colloïdales se conclut d'ailleurs du fait que la lumière qui les traverse en sort polarisée, ce qui ne peut s'expliquer que par une série de réflexions subies par elle au sein de ces solutions. La plupart de ces phénomènes optiques sont désignés sous le nom d'*effet Tyndall*.

Un fait qui montre bien que les particules contenues dans les solutions colloïdales sont très petites, c'est que la plupart de ces solutions troubles ne peuvent pas être clarifiées par filtration à travers un filtre ordinaire. Généralement elles sont aussi troubles après qu'avant la filtration. Ce phénomène, que les analystes connaissent très bien et qui leur est particulièrement désagréable, peut facilement s'observer quand on s'adresse aux solutions de certains acétates de fer basiques ou à la solution de soufre obtenue en chauffant une solution de sulfure d'ammonium en présence d'acide chlorhydrique (1).

L'idée que nous avons émise au début, et suivant laquelle *les molécules des colloïdes ont des poids relativement très grands*, est pleinement confirmée par les résultats des essais que l'on a faits pour déterminer ces poids. Le poids de molécules dissoutes est facile à déterminer par la méthode de l'abaissement du point de congélation ou par celle de l'élévation du point d'ébullition ; d'après les équations des pages 29 et 30, la valeur du poids moléculaire est inversement proportionnelle à la différence des points de congélation ou d'ébullition observés. Les essais qu'on a faits pour déterminer ainsi les poids moléculaires des colloïdes ont fourni

(1) Voir Bechhold (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. LX, 1907, p. 257), qui montre qu'on peut filtrer certains colloïdes à travers des filtres de gélatine, etc., et même les séparer ainsi les uns des autres.

des différences très petites entre les points d'ébullition ou de congélation des dissolvants et des solutions ; en d'autres termes, on a trouvé pour les colloïdes des poids moléculaires très grands. Pour différents colloïdes, les valeurs calculées atteignent 100000, c'est-à-dire un chiffre cinquante mille fois supérieur à celui qui représente le poids moléculaire de l'hydrogène. Il y a lieu de se demander, toutefois, si l'on peut attribuer une valeur réelle à ces calculs. Les différences des températures observées sont très petites, ainsi qu'on l'a déjà dit, de sorte que toutes les erreurs que comportent ces méthodes de détermination des poids moléculaires faussent les résultats dans des proportions énormes. Il importe de faire remarquer que des quantités minimales d'électrolytes, corps dont il est très difficile de préserver complètement une solution et à peu près impossible de débarrasser un colloïde (*voir* p. 89), suffisent à déterminer de petites différences de température. Aussi y a-t-il des auteurs qui ont attribué exclusivement à des impuretés les faibles modifications qu'on a observées dans les points d'ébullition ou de congélation, et qui ont émis l'opinion que les colloïdes dissous n'ont aucun effet sur les points d'ébullition ni de congélation. Je ne souscris pas à cette opinion, et cela surtout parce que, dans les déterminations des pressions osmotiques de certains colloïdes en solution, on s'est servi de membranes telles qu'il était facile aux petites quantités d'électrolytes qui pouvaient se trouver dans les solutions de diffuser au travers de ces membranes. Par contre, je suis d'avis que, pour la plupart des colloïdes, la détermination du poids moléculaire ne peut pas être faite avec la moindre exactitude, et que tout ce qu'on peut conclure des chiffres obtenus, c'est que les poids moléculaires de ces colloïdes sont très élevés.

Il nous faut appeler l'attention sur un fait important,

observé pour la première fois par Quincke (1), à savoir que, lors du passage du courant électrique, les colloïdes dissous se rendent aux électrodes. *Le plus grand nombre des colloïdes, à beaucoup près, sont électro-négatifs*; quelques-uns seulement, comme l'hydroxyde colloïdal de fer ou d'aluminium, sont positifs. Si les colloïdes sont chargés d'électricité, c'est probablement à cause du frottement qui se fait entre eux et leurs dissolvants (2). Le fait que la plupart des colloïdes sont électro-négatifs vient à l'appui de cette hypothèse. En effet, d'après les expériences des physiciens, lorsqu'il y a frottement entre deux corps, le corps possédant la constante diélectrique la plus élevée se charge positivement et celui dont la constante diélectrique est la plus basse, négativement. Comme l'eau, ainsi qu'on l'a déjà indiqué à la page 42, possède une constante diélectrique très élevée, elle est électrisée positivement par le frottement de la plupart des corps, qui, de leur côté, s'électrisent négativement. Les propriétés électriques des colloïdes et de leurs dissolvants contribuent à expliquer le fait que les lourdes molécules des colloïdes sont soutenues par les dissolvants et ne se déposent que très lentement, quelquefois presque pas dans des limites pratiques de temps. Les charges électriques des colloïdes ne sont pas très considérables. D'après une évaluation de Burton (3), la charge électrique de l'argent colloïdal n'est que des $\frac{1}{100}$ de celle que porte le même poids d'ions d'argent.

Remarquons encore qu'il peut se former des solutions colloïdales non seulement dans l'eau, mais encore dans d'autres dissolvants (alcool, glycérine).

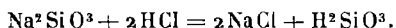
(1) QUINCKE, *Ann. d. Physik.*, 2^e série, t. CXIII, 1862, p. 513.

(2) L'existence de ces frottements est prouvée par les expériences qu'on a faites sur les mouvements moléculaires dits *browniens*.

(3) BURTON, *Phil. Mag.*, 6^e série, t. XII, 1906, p. 472.

On ne peut pas répondre d'une façon précise à la question de savoir quelles sont les substances capables de former des solutions colloïdales (1). Les substances qui ont une composition chimique très compliquée, celles, par conséquent, auxquelles l'analyse assigne un poids moléculaire très élevé, comme les substances albuminoïdes, par exemple, ont une grande tendance à former des solutions de ce genre. Mais, dans des conditions spéciales, la plupart des substances (corps simples, sels, composés indifférents) peuvent prendre la forme colloïdale. Nous allons énumérer les méthodes généralement employées pour la préparation des solutions colloïdales.

Commençons par indiquer un des modes opératoires les plus habituels, qui a été imaginé il y a longtemps déjà pour *la préparation de l'acide silicique colloïdal*. Lorsqu'il s'agit d'obtenir ce corps, on met en présence, dans le vase intérieur d'un dialyseur (*voir* p. 77), du silicate de sodium (Na^2SiO^3) et de l'acide chlorhydrique. La réaction chimique qui se produit entre ces corps peut être exprimée par la formule



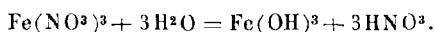
L'acide silicique qui prend naissance forme un polymère $(\text{H}^2\text{SiO}^3)^n$, qui reste dissous. Si l'on a soin de renouveler plusieurs fois l'eau du vase extérieur, le chlorure de sodium formé et l'acide chlorhydrique en excès s'éliminent peu à peu, et il ne reste dans le vase intérieur que la solution colloïdale d'acide silicique.

C'est d'une façon semblable que W. Biltz (2) a réussi à

(1) Voir aussi P. VON WEIMANN, *Zeitschr. Chem. Ind. der Kolloide*, t. II, 1907, p. 76; t. II, 1908, p. 199, 230, 275, 301, 326.

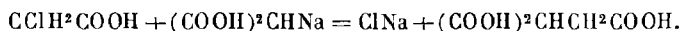
(2) W. BILTZ, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 4431.

obtenir des *hydroxydes métalliques colloïdaux* (hydroxydes de fer, de bismuth, de chrome, etc.). Ainsi qu'on l'a dit à propos des phénomènes de l'hydrolyse, toutes les solutions aqueuses de sels de cuivre et de fer contiennent des hydroxydes métalliques. Ces hydroxydes ne se précipitent pas ; ils restent dans les solutions, qui doivent être considérées comme des solutions colloïdales. La même séparation hydrolytique se manifeste dans les solutions de sels d'autres métaux encore. On peut admettre que, dans une pareille solution, il se produit une décomposition telle que celle qui est représentée par l'équation



Si cette solution se trouve dans le vase intérieur d'un dialyseur, tous ses composants diffuseront et pourront être éliminés, sauf l'hydroxyde métallique colloïdal, de sorte qu'il restera finalement dans le vase intérieur une solution ne contenant que ce colloïde.

Voici encore d'autres exemples intéressants. On peut obtenir du *chlorure de sodium colloïdal*, d'après Paal (1), si l'on met en présence de l'acide chloracétique et du malonate acide de sodium :



Il se produit des solutions de *métaux colloïdaux* lorsqu'on traite avec précaution des solutions de sels par des réducteurs. On a préparé beaucoup de solutions pareilles. Nous n'énumérerons pas leurs formules de préparation. Nous nous contenterons de citer encore quelques exemples. On obtient de l'argent colloïdal en traitant une solution diluée de nitrate d'argent par du sulfate ferreux, du citrate de sodium et de l'acétate de sodium, et une solution de bismuth

(1) PAAL, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 1436, 2859.

colloïdal en réduisant par l'acide hypophosphoreux une solution de bismuth légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

Il n'est pas possible de dire aujourd'hui à quel caractère commun ces réactions et bien d'autres encore doivent de donner naissance à des substances ayant la forme colloïdale. Nous pouvons seulement constater le fait que l'on connaît beaucoup de réactions par suite desquelles les substances, au lieu de se précipiter, forment des solutions colloïdales (¹), c'est-à-dire, d'après ce qu'on a dit plus haut, des solutions intermédiaires entre les solutions typiques et les suspensions.

Souvent des solutions colloïdales prennent naissance lorsqu'on se sert, pour les opérations chimiques, d'eau pure au lieu d'eau contenant en solution, outre les corps réagissants, d'autres corps encore. L'hydrogène sulfuré produit dans une solution d'acide arsénieux acidifiée par l'acide chlorhydrique un précipité jaune de sulfure d'arsenic ; si, au contraire, l'acide arsénieux est en solution dans de l'eau pure, l'addition d'hydrogène sulfuré ne produit pas de précipité, mais une coloration jaune et un trouble plus ou moins fort ; la liqueur contient alors, comme l'ont montré F.-W. Küster et Dahmer (²), du sulfure d'arsenic sous forme colloïdale. C'est parce que beaucoup de précipités deviennent colloïdaux et qu'en conséquence il s'en dissout un peu lorsqu'on les traite par l'eau pure qu'on se sert généralement de solutions d'électrolytes pour les laver.

Très souvent la meilleure manière d'obtenir un corps sous la forme colloïdale est d'opérer dans des solutions

(¹) Voir LOTTERMOSER, *Zeitschr. f. Physik. Chem.*, t. LX, 1907, p. 451.

(²) F.-W. KÜSTER u. DAHMER, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XXXIII, 1903, p. 105.

aqueuses très diluées ou d'ajouter l'eau d'autres colloïdes, tels que la gomme, la gélatine, etc., qu'on peut désigner sous le nom de *colloïdes adjuvants*. L'efficacité de ces colloïdes additionnels est peut-être due à ce qu'ils donnent à la liqueur plus de viscosité et augmentent ainsi sa capacité de sustentation ; peut-être aussi y a-t-il là une action plus spécifique (une action chimique ou une action de surface) s'exerçant entre les deux colloïdes. Quoi qu'il en soit, l'emploi de dissolvants visqueux, tels que la glycérine, est très indiqué lorsqu'on veut obtenir des solutions colloïdales.

Signalons enfin la méthode de Bredig ⁽¹⁾, qui a déjà été modifiée plusieurs fois ; c'est une méthode précieuse de préparation de solutions colloïdales des métaux. Si l'on établit sous l'eau un arc voltaïque en déterminant entre les deux extrémités d'un fil métallique une différence de potentiel relativement élevée, *le métal est réduit en poudre si fine à la cathode* par l'action de l'électricité, qu'il se répand dans tout le liquide sous forme colloïdale. Qu'elles soient obtenues au moyen de l'électricité ou au moyen de méthodes chimiques, ces solutions métalliques ont toujours les mêmes propriétés.

Il est possible, dans la plupart des cas, de *précipiter à l'état solide les substances qui sont en solution colloïdale*, ou, comme on dit aussi, de les *floculer*. Diverses méthodes sont employées à cet effet. Très souvent il suffit de chauffer la liqueur ; les particules colloïdales qu'elle contient acquièrent par là une plus grande mobilité et s'agglomèrent ; les agglomérats ainsi constitués sont trop gros pour pouvoir être portés par le liquide, et ils se précipitent. On a souvent

⁽¹⁾ BREDIG, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. IV, 1897, p. 514 ; *Zeitschr. f. angew. Chem.*, octobre 1898.

recours, en analyse chimique, à cette précipitation par la chaleur dans le cas de certaines substances albuminoïdes. Mais il n'y a pas là de propriété générale permettant de distinguer les solutions typiques des solutions colloïdales, car, d'une part, certaines solutions colloïdales montrent une stabilité inattendue à l'égard de la chaleur, et, d'autre part, certaines solutions typiques précipitent quand on les chauffe ; il en est ainsi, par exemple, des solutions de butyrate de calcium ; cette propriété permet de distinguer l'acide butyrique de l'acide isobutyrique.

Pour flocculer les colloïdes en solution, on peut encore utiliser *la propriété qu'ils possèdent de cheminer avec le courant électrique*. La plupart des colloïdes, qui sont électro-négatifs, se rendent à l'électrode positive ; les autres, qui sont électro-positifs, vont à l'électrode négative. Ce genre de séparation est, sous un certain rapport, l'analogue de l'électrolyse, mais la loi de Faraday ne semble pas s'y appliquer.

C'est aussi sur les propriétés électriques des particules dont ils sont formés que repose *la flocculation des colloïdes par l'addition d'électrolytes ou de certaines substances colloïdales solides*. Quand on additionne d'un électrolyte une solution colloïdale, cet électrolyte se scinde en cations et en anions. Comme la plupart des colloïdes sont électro-négatifs, les ions positifs de l'électrolyte sont actifs à leur égard ; dans les cas peu nombreux où les colloïdes sont électro-positifs, ce sont les cations qui agissent sur eux. Grâce à la forte charge électrique des ions, les particules du colloïde s'agglomèrent autour des ions de charge contraire ; les masses ainsi formées finissent par devenir si grandes, qu'elles se précipitent (1). L'action d'un ion dépend donc

(1) *Wiener Akad.-Ber.*, 1902, p. 111, 1393 ; 1904, p. 113, 1159.

de sa charge électrique et augmente avec elle (1). C'est pourquoi les ions monovalents sont plus faibles que les ions bivalents, et ceux-ci plus faibles que les ions trivalents. A côté de cette action physique, il se manifeste parfois aussi des actions spécifiquement chimiques ; il s'ensuit que tel électrolyte favorise d'une façon particulièrement marquée la précipitation de tel colloïde, tandis que l'influence qu'il a sur la précipitation de tel autre colloïde est particulièrement peu sensible. C'est sur ces phénomènes de précipitation des colloïdes que repose la règle générale déjà indiquée page 85, et d'après laquelle, *dans les analyses, on ne doit pas laver les précipités avec de l'eau, mais avec des solutions d'électrolytes, parce qu'on empêche ainsi la formation de solutions colloïdales*. De même qu'on peut précipiter les colloïdes au moyen d'ions chargés d'électricité contraire à celle dont ils sont chargés, de même on peut les précipiter au moyen d'autres colloïdes portant des charges électriques contraires aux leurs (2). Le mode d'action de ces colloïdes précipitants est analogue à celui des ions ; c'est de la même façon que s'expliquent beaucoup de réactions qui ont lieu entre colloïdes, par exemple entre l'albumine et un grand nombre de couleurs employées à la teinture des tissus.

Les substances précipitées des solutions colloïdales sont amorphes, au contraire des substances solides proprement dites, qui ont une structure cristalline. Elles ne sont pour ainsi dire jamais homogènes ; la plupart du temps elles

(1) SCHULZE, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXII, 1885, p. 390 ; HARDY, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 95. — FREUNDLICH, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLIV, 1903, p. 129. — FERRIN, *Compt. rend.*, t. CXXXVII, 1903, p. 564.

(2) BRITZ, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 1095. Voir aussi LOTTERMOSER, *Anorganische Kolloïde (Ahren's Sammlung, 1901)*.

contiennent des proportions plus ou moins fortes d'eau et de la substance dont on s'est servi pour les précipiter (1). Aussi ne peut-on pas leur assigner de composition chimique, au sens rigoureux du mot (2), et leurs propriétés varient-elles un peu suivant leur mode d'obtention. D'après van Bemmelen (3), auquel on doit un grand nombre de travaux approfondis sur les colloïdes, la structure d'un colloïde solide est comparable à celle d'un rayon de miel ; il a des parois constituées par une substance solide et des alvéoles remplis d'eau et de matières étrangères. Par l'élimination graduelle de l'eau, par des modifications dans l'état des surfaces, par la contraction des parois des alvéoles, il se produit dans les propriétés du colloïde des changements lents, manifestations de son *vieillessement*. En général, *les colloïdes en vieillissant deviennent plus difficilement solubles*, fait qui n'est pas sans importance au point de vue de l'analyse, et qu'on a souvent l'occasion de constater ; les hydroxydes et les sulfures, par exemple, sont plus difficiles à dissoudre à l'état de siccité qu'à l'état humide.

En terminant, disons un mot de la *nomenclature des colloïdes*. Les solutions colloïdales peuvent être désignées par abréviation sous le nom de *sols* (de *solutum*) et les colloïdes floкулés sous celui de *gels* (de *gelatum*). On peut diviser les gels en deux classes : la première classe comprend les gels qui, traités par le dissolvant primitif, se redissolvent et peuvent, par conséquent, être appelés *réversibles* ; la seconde classe renferme ceux que la précipitation rend

(1) Voir les travaux de JORDIS, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. XIII, 1907, p. 525, et de LOTTERMOSER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. LX, 1907, p. 451.

(2) Voir Principe du partage, Chap. XII.

(3) VAN BEMMELEN, nombreux travaux dans le *Zeitschr. f. anorg. Chem.*

définitivement insolubles; ici le processus de séparation est *non réversible*. On se sert aussi des dénominations d'*hydro-sol* et d'*hydrogel*, mais on n'est pas toujours conséquent dans la manière dont on les emploie. En général, elles correspondent respectivement à celles de colloïde réversible et de colloïde non réversible (1).

(1) Les colloïdes ont été l'objet, surtout dans les dernières années, de recherches approfondies et intéressantes. On a découvert beaucoup de faits importants; néanmoins la signification et la connexité des phénomènes n'apparaissent pas partout d'une façon bien nette. Aussi est-il possible que plus d'une des conceptions exposées ici soit destinée à être considérablement modifiée. Comme travaux d'ensemble relatifs à ces problèmes, indiquons particulièrement : LOTTERMOSER, *Anorganische Kolloide. Ahrens' Sammlung*, 1901; BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1901; ZSIGMONDY, *Zur Kenntnis der Kolloide*, Iéna, 1905; A. MÜLLER, *Allgemeine Chemie der Kolloide*, Leipzig, 1907. Travaux moins développés : W. BILTZ, *Chem. Ztg.*, t. XXIX, 1905, p. 325; BECHHOLD, *Chem. Zeitschr.*, t. V, 1905, p. 169; LOTTERMOSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. XII, 1906, p. 624. Voir en outre le *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* (Dresden), qui paraît depuis octobre 1906.

CHAPITRE VIII.

Solutions solides. Diagrammes de fusion. Méthode pour déceler l'existence de certaines combinaisons.

Lorsqu'une solution se congèle, le dissolvant se sépare généralement à l'état de pureté, et l'on peut calculer, au moyen du point de congélation observé et suivant les lois de la page 29, le poids moléculaire de la substance dissoute. Mais, dans certains cas, ce n'est pas le dissolvant pur qui se solidifie; c'est un mélange du dissolvant et de la substance dissoute; les abaissements des points de congélation sont alors plus petits que lorsque le dissolvant cristallise à l'état de pureté. C'est là un fait que l'on comprend aussitôt si l'on songe que, lorsque le dissolvant cristallise à l'état de pureté, la solution qui reste doit être plus concentrée que quand le dissolvant et la substance dissoute se solidifient ensemble. Or l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la concentration. A des abaissements trop faibles du point de congélation correspondent pour les poids moléculaires des chiffres trop élevés.

Ces mélanges solides homogènes, qui prennent parfois naissance lorsque le dissolvant et la substance dissoute se solidifient ensemble, ont été dénommés par van't Hoff ⁽¹⁾ *solutions solides*, d'après l'idée qu'un dissolvant solide a, comme un dissolvant liquide, le pouvoir de répartir et de porter la substance dissoute. On a pu prouver plus tard que c'est sur-

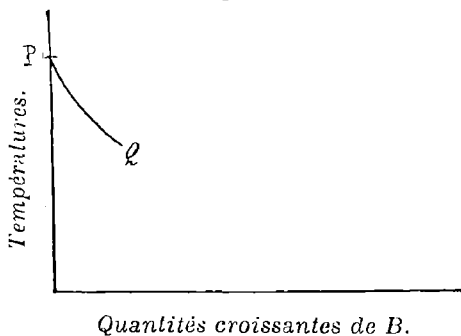
(1) VAN'T HOFF, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. V, 1899, p. 323.

tout quand le dissolvant et la substance dissoute ont des compositions analogues qu'il se produit des solutions solides.

L'expérience a montré que la conception de van't Hoff est non seulement juste au point de vue qualitatif, mais encore exacte au point de vue quantitatif. Beckmann et Stock⁽¹⁾ ont déterminé la quantité de la substance dissoute d'après les points de solidification observés; la différence entre la quantité employée et la quantité ainsi déterminée leur a donné la quantité qui se trouvait en solution solide. Comparant la quantité que le calcul leur avait donnée avec la quantité déterminée directement par une analyse quantitative, ils ont trouvé entre les deux nombres une concordance satisfaisante.

La détermination du point de solidification est très importante au point de vue de la recherche des combinaisons qui peuvent se produire entre des substances fondues

Fig. 5.

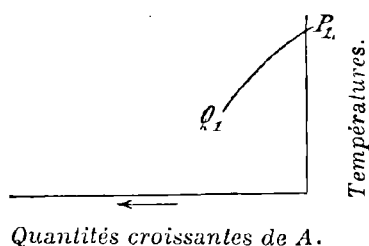


ensemble. Si l'on ajoute à une substance A une certaine quantité d'une substance B, le point de solidification du mélange

(¹) BECKMANN U. STOCK, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XVII, 1895, p. 120; t. XXII, 1897, p. 612. — BRUNI, *Gaz. Chim. ital.*, t. I, 1898, p. 259, 277.

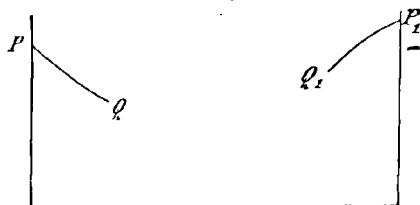
est inférieur à celui de la substance pure A. La température de solidification devient d'autant plus basse que la solution devient plus concentrée par rapport à B. Si, dans un système de coordonnées, on porte sur l'axe horizontal les quantités croissantes de la substance ajoutée B et sur l'axe vertical la température de solidification correspondant à chaque

Fig. 6.



addition de substance B, on obtient une courbe telle que celle de la figure 5. P représente le point de solidification de la substance A pure, et la ligne PQ représente les points de fusion de la substance A additionnée de quantités croissantes de substance B. Inversement, le point de fusion de

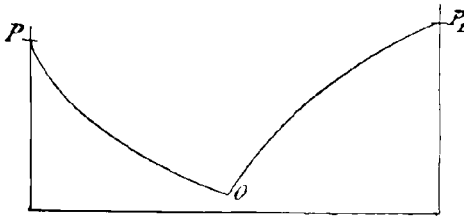
Fig. 7.



la substance B s'abaisse si on l'additionne de substance A, et, en employant un mode analogue de représentation, on obtient la courbe de la figure 6. Si l'on réunit les figures 5 et 6, on a la figure 7. Si l'on suppose que les deux substances

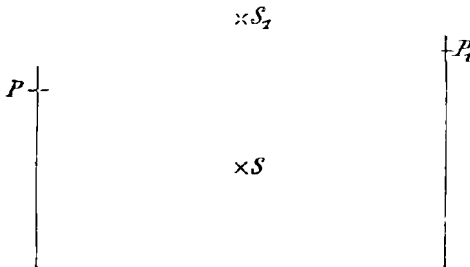
sont suffisamment solubles l'une dans l'autre, les prolongements des deux courbes se couperont (*fig. 8*).

Fig. 8.



Mais la représentation graphique des températures de solidification correspondant à des proportions différentes des substances A et B, c'est-à-dire le *diagramme de fusion*, prend une autre forme quand ces substances forment entre elles une combinaison chimique. Le point de fusion de cette combinaison peut être soit plus élevé, soit plus bas que les points de fusion de A et de B. Lorsque la combinaison est formée de nombres égaux d'atomes, lorsque, par conséquent,

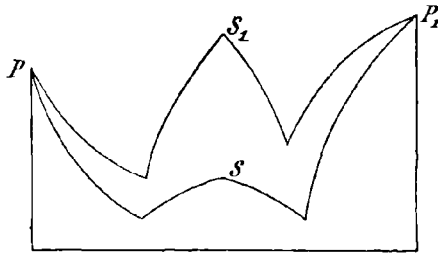
Fig. 9.



elle correspond à la formule AB, son point de fusion doit se trouver, si dans les diagrammes on marque les quantités des substances A et B en pourcentages d'atomes, au-dessus du milieu de l'axe horizontal, par conséquent en un point

tel que S ou S_1 (*fig. 9*). Outre les abaissements du point de solidification que les substances A et B éprouvent du fait de l'addition réciproque de l'une à l'autre, il faut considérer maintenant l'abaissement du point de solidification de la combinaison AB, abaissement provenant de l'addition de substance A ou de substance B à cette combinaison, de sorte que le diagramme de fusion affectera l'une ou l'autre des

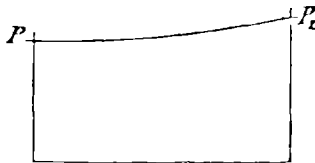
Fig. 10.



formes de la figure 10 suivant que le point de fusion de AB sera en S ou en S_1 . Pour toute combinaison additionnelle entre les substances A et B, il apparaîtrait une nouvelle pointe dans le diagramme.

On a une troisième sorte de diagramme de fusion quand les deux substances A et B peuvent cristalliser

Fig. 11.



ensemble en toutes proportions, quand elles peuvent former des *cristaux mixtes*. A mesure que se modifie la composition du mélange, la composition des cristaux qui s'en séparent

se modifie également. La courbe de solidification n'a pas de points anguleux (*fig. 11*).

L'analyste aura quelquefois à utiliser ces données pour déterminer *si une matière qu'il a analysée est un mélange ou une combinaison*; c'est là une question à laquelle il est parfois difficile de répondre avec certitude, et qui est importante dans certains cas, par exemple lorsqu'il s'agit d'*alliages métalliques*. Le fait qu'une analyse quantitative fournit des chiffres qui correspondent à une combinaison possible ne prouve pas grand'chose, car on peut se trouver avoir affaire par hasard à un mélange correspondant à une formule plus ou moins compliquée. La détermination du diagramme de fusion des métaux qui forment l'alliage permet de résoudre d'une façon nette la question de savoir si l'on a affaire à une combinaison, puisque, dans ce cas, à la composition indiquée par l'analyse correspond un maximum de la courbe de fusion. Les alliages et les amalgames ont été récemment l'objet de recherches intéressantes faites à ce point de vue par Tammann (¹) et ses élèves.

(¹) Nombreuses recherches sur les *alliages* et l'*analyse thermique* dans le *Zeitschr. f. anorg. Chem.*

CHAPITRE IX.

Visions de la mécanique chimique. Systèmes homogènes et systèmes hétérogènes. Équilibre chimique. Loi de l'action des masses. Application aux dissociations des gaz.

Dans les huit Chapitres qui précèdent, on a décrit les phénomènes qui peuvent être considérés comme caractérisant l'état des corps gazeux et celui des corps dissous. Dans ce qui va suivre, on parlera des lois générales des processus chimiques, particulièrement de celles qui régissent les processus se déroulant dans les gaz et dans les solutions. A toute cette partie, qui traite, au point de vue chimique, du mouvement des molécules, on peut, par analogie avec la science du mouvement des masses physiques, donner le nom de *mécanique chimique*. On divise la mécanique chimique en *dynamique* ou *cinétique chimique* et en *statique chimique*. La cinétique chimique expose les lois relatives à la marche des réactions, et la statique chimique s'occupe de leurs états finals.

Nous devons encore faire la remarque préliminaire suivante. Les corps réagissants forment souvent des mélanges tout à fait homogènes. Il en est ainsi, par exemple, de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, qui se combinent pour former de l'acide iodhydrique. En appelant *système* l'ensemble des corps qui figurent dans un cas déterminé, on dit ordinairement que le système formé par l'hydrogène et la

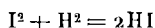
vapeur d'iode et que les systèmes analogues sont des *systèmes homogènes*. Quand, au contraire, les substances considérées ne se répartissent pas d'une façon tout à fait homogène, on dit qu'elles forment un *système hétérogène*. Comme exemple de système hétérogène, on peut citer le système formé par l'anhydride sulfureux gazeux et l'eau liquide, qui donnent de l'acide sulfureux. Les lois de la cinétique et de la statique chimiques doivent être exposées de façons différentes pour les systèmes homogènes et pour les systèmes hétérogènes, de sorte que notre sujet se divise ainsi qu'il suit :

MÉCANIQUE CHIMIQUE.

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| I. Statique chimique. | II. Cinétique chimique. |
| <i>a.</i> Systèmes homogènes. | <i>a.</i> Systèmes homogènes. |
| <i>b.</i> Systèmes hétérogènes. | <i>b.</i> Systèmes hétérogènes. |

Pour des raisons didactiques, on commencera par la statique chimique, et, dans la statique chimique, par les lois se rapportant aux systèmes homogènes.

Quand on met en présence *de la vapeur d'iode et de l'hydrogène*, la réaction suivante



commence immédiatement. Mais la formation d'acide iodhydrique ne se poursuit pas jusqu'à ce que tout l'hydrogène et tout l'iode en présence se soient combinés; après un certain temps, la réaction cesse. Une certaine quantité d'hydrogène et une certaine quantité d'iode se sont combinées pour former de l'acide iodhydrique; une autre quantité d'hydrogène et une autre quantité d'iode restent libres. Cette observation, qu'il est facile de faire quand il s'agit d'iode et d'hydrogène, on peut la faire également dans tous les cas où une réaction se passe dans un système homogène.

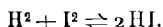
Jamais une pareille réaction ne se continue jusqu'à la transformation complète des substances capables de réagir; elle s'arrête toujours plus tôt, de sorte que le produit de la réaction et les substances initiales subsistent en présence les uns des autres.

Il a été donné de ce fait l'explication suivante, qui est plausible. Puisqu'on attribue à toutes les substances une tendance à l'activité chimique, on ne doit pas seulement prêter à l'iode et à l'hydrogène une tendance à se combiner, mais aussi à l'acide iodhydrique formé une tendance à se décomposer. Tant que les quantités de vapeur d'iode et d'hydrogène en présence seront relativement grandes, tandis que celle de l'acide iodhydrique sera encore faible, la tendance des substances initiales à s'unir sera plus grande que la tendance du produit de leur réaction à se décomposer. Mais plus il y aura d'acide iodhydrique formé, et, par conséquent, d'iode et d'hydrogène consommés, plus la tendance à la décomposition se manifestera. Ainsi la tendance de l'iode et de l'hydrogène à s'unir deviendra de plus en plus petite, la tendance de l'acide iodhydrique à se décomposer de plus en plus grande, et il se produira finalement un état où les deux tendances seront égales, c'est-à-dire où, à chaque moment, le même nombre de molécules d'acide iodhydrique se formera et se décomposera. A partir de ce moment, la réaction ne se poursuivra plus; les substances initiales et les produits de la réaction resteront les uns en présence des autres en quantités invariables. D'après cette conception, il ne s'agit pas d'un état de repos, mais d'un état d'équilibre entre deux réactions opposées; aussi dit-on qu'il y a là un *équilibre chimique*.

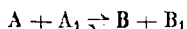
Toutes les réactions qui ont lieu dans des systèmes homogènes se font de la même façon que celle de l'exemple précédent. Dans bien des cas, l'équilibre peut être reculé si

loin, qu'on est en droit de considérer la réaction comme allant pratiquement jusqu'au bout; mais un examen attentif montre toujours que, dans les systèmes homogènes, toutes les réactions sont réversibles. C'est à de pareils systèmes qu'on a affaire dans toutes les réactions des gaz, attendu que tous les gaz forment des mélanges homogènes; les liquides et les solutions qui se mélangent complètement forment aussi des systèmes homogènes, de sorte que les conditions que suppose l'équilibre chimique correspondent à celles de beaucoup de réactions.

Pour exprimer par l'écriture la réversibilité des réactions conduisant à un équilibre, on met habituellement dans les équations de ces réactions une double flèche au lieu du signe d'égalité. Ainsi on écrira, par exemple,



Il est possible de représenter par une formule exacte la formation de l'équilibre chimique. Les réactions sont régies par une loi déjà reconnue par Berthollet ⁽¹⁾ et soumise plus tard par Guldberg et Waage ⁽²⁾ au contrôle d'expériences précises, la *loi de l'action chimique des masses*, qui dit que *l'action chimique d'un corps est proportionnelle à sa concentration*. Le cas tout à fait général d'une réaction qui a lieu dans un système homogène



peut être traité de la façon suivante. La vitesse avec laquelle les substances A et A₁ réagissent ⁽²⁾ est proportionnelle aux

⁽¹⁾ BERTHOLLET, *Essai d'une statique chimique*, 1803. — GULDBERG et WAAGE, *Études sur les affinités*, 1867; *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XIX, 1879, p. 69.

⁽²⁾ On définira exactement la vitesse de réaction au Chapitre XIII.

concentrations a et a_1 qu'elles possèdent à chaque instant. Cette vitesse dépend en outre d'un coefficient dit d'*affinité*. Le coefficient d'affinité représente l'influence exercée sur les substances A et A₁ (influence variant avec la nature de ces substances) par la chaleur, la lumière, le dissolvant; en un mot, il dépend de l'ensemble des conditions physiques du milieu où se trouve le système réagissant. Ce coefficient est naturellement constant pour chaque cas particulier. Pour le cas de la réaction entre A et A₁, on le désignera par la lettre k . Alors la vitesse de la réaction sera exprimée par l'équation

$$v = kaa_1.$$

Les mêmes considérations s'appliquent à la réaction contraire qui se passe entre B et B₁. En employant une notation analogue, on représentera la vitesse de cette réaction par l'équation

$$v_1 = k_1bb_1.$$

L'équilibre est atteint quand les deux vitesses deviennent égales, c'est-à-dire quand

$$v = v_1,$$

ou que

$$kaa_1 = k_1bb_1.$$

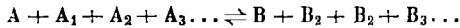
Mettons cette équation sous la forme

$$\frac{aa_1}{bb_1} = \frac{k_1}{k}.$$

Les deux constantes du second membre, divisées l'une par l'autre, donnent un quotient constant, qu'on peut appeler K. On aura alors

$$\frac{aa_1}{bb_1} = K.$$

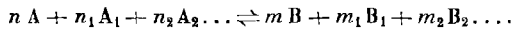
Ces considérations peuvent être étendues au cas où un nombre quelconque de substances réagissent. Aux réactions



correspond l'équation d'équilibre chimique

$$\frac{a a_1 a_2 a_3 \dots}{b b_1 b_2 b_3 \dots} = K.$$

Dans les exemples précédents, les nombres des molécules qui réagissaient étaient égaux. S'ils sont différents, on aura l'équation générale



Alors la vitesse des réactions ne sera plus proportionnelle aux concentrations a, a_1, a_2, \dots , mais aux puissances n, n_1, n_2, \dots de ces concentrations, de sorte que l'équation d'équilibre prendra la forme

$$\frac{a^n a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots}{b^m b_1^{m_1} b_2^{m_2} \dots} = K.$$

A la formation de l'acide iodhydrique, qu'on a choisie comme exemple au début de ces considérations, correspond un équilibre dont la représentation quantitative est donnée par la formule

$$\frac{[H^2][I^2]}{[HI]^2} = K,$$

en figurant les concentrations par les symboles entre crochets. Si les conditions des expériences sont les mêmes, l'équilibre sera atteint quand les mêmes proportions d'iode et d'hydrogène auront été consommées; à chaque quantité d'iode et d'hydrogène consommée correspondra une quantité déterminée d'acide iodhydrique; le rapport du produit des concentrations des substances initiales au carré de la

concentration du produit de la réaction doit toujours donner la même valeur pour K , qu'on appelle la *constante d'équilibre*.

Une question qui n'est pas sans importance dans le cas des gaz est celle de savoir *si l'équilibre change avec la pression*. La réponse à cette question sera différente suivant les réactions considérées. D'après la loi de Boyle-Mariotte, les changements de pression font varier dans les mêmes proportions les concentrations de tous les gaz ; par conséquent, dans le cas de l'acide iodhydrique, les concentrations deviennent

$$[n\text{H}^2], [n\text{I}^2] \text{ et } [n\text{HI}],$$

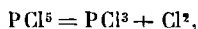
de sorte que la nouvelle équation d'équilibre a la forme

$$\frac{[n\text{H}^2][n\text{I}^2]}{[n\text{HI}]^2} = K;$$

d'où

$$\frac{n^2[\text{H}^2][\text{I}^2]}{n^2[\text{HI}]^2} = K.$$

Comme n^2 disparaît, on retombe sur l'équation antérieure : l'équilibre est donc resté le même. Mais l'équilibre n'est indépendant de la pression que là où les modifications dues à la pression se répartissent de telle façon qu'elles se compensent. S'il en est autrement, l'équilibre change. La dissociation de la vapeur du pentachlorure de phosphore ⁽¹⁾, dissociation qui a été étudiée précédemment, et qui est représentée par l'équation



(1) Toutes les dissociations des gaz sont des états d'équilibre chimique. Voir page 17.

exige la formule d'équilibre

$$\frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = K.$$

Si, par suite d'un changement de pression, les concentrations deviennent n fois plus grandes, on a

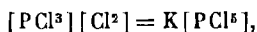
$$\frac{n[\text{PCl}_3] n[\text{Cl}_2]}{n[\text{PCl}_5]} = K,$$

$$\frac{n[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{\text{PCl}_5} = K,$$

$$\frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{K}{n}.$$

La constante d'équilibre et, par suite, l'équilibre changent donc ici avec la pression.

De plus, on voit facilement qu'il n'est pas indifférent que la vaporisation du pentachlorure de phosphore soit effectuée à l'air atmosphérique ou dans une atmosphère contenant déjà du chlore libre. La dissociation du pentachlorure de phosphore doit toujours correspondre à l'équation



d'après laquelle le produit des concentrations du trichlorure et du chlore est égal à la concentration du pentachlorure non décomposé multipliée par une constante. A l'air atmosphérique, il se forme des quantités de molécules de chlore et de trichlorure telles que cette relation soit satisfaite. Dans une atmosphère qui contient d'avance du chlore libre, les conditions sont changées, puisque l'un des produits de la dissociation se trouve déjà dans le système et prend part à la formation de l'équilibre. Par suite de ce chlore que le système contient dès le début, le facteur chlore qui figure dans le premier membre de l'équation se trouve augmenté,

et pour que, malgré cela, le facteur d'équilibre K garde la même valeur, il faut ou bien que la quantité de trichlorure libre diminue, ou bien que la quantité de pentachlorure non dissocié augmente. Des deux façons, la conclusion est la même. Cette conclusion, c'est que la décomposition du pentachlorure se poursuit moins loin que dans l'air. Ainsi *la dissociation d'un corps est entravée par la présence d'un des produits de la dissociation de ce corps.*

CHAPITRE X.

Loi de l'action des masses et dissociation électrolytique. Rétrogradation de la dissociation d'un électrolyte par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui. Produit de solubilité. Diminution de la solubilité d'un électrolyte par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui. Degré d'hydrolyse.

La formation d'un degré de dissociation lors de la décomposition des combinaisons dans un système homogène est une question d'équilibre chimique. Lorsque, par exemple, on dissout du chlorure de sodium dans de l'eau, la solution de chlorure de sodium réalisée, solution où se produit la décomposition exprimée par l'équation

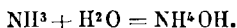


constitue un système parfaitement homogène. Le fait qu'il s'agit ici d'une décomposition en ions ne change rien aux conditions de l'équilibre, car, ainsi que nous l'avons exposé plus haut, on doit attribuer aux ions la même indépendance qu'aux molécules. Par conséquent, *les lois de l'équilibre chimique s'appliquent aussi bien aux dissociations électrolytiques qu'aux autres dissociations.*

Dans les pages qui vont suivre, nous montrerons par quelques exemples que *la combinaison de la théorie de la dissociation avec la doctrine de l'équilibre* forme la base scientifique d'un grand nombre de phénomènes qui sont de la plus grande importance pour la Chimie analytique.

Un fait bien connu de l'analyste, c'est que *les sels de magnésium* (de même que les sels de manganèse et de zinc

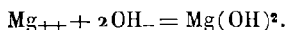
et que les sels ferreux) ne précipitent pas complètement avec l'ammoniaque, et que, lorsqu'on y ajoute des sels d'ammonium, l'ammoniaque n'y produit plus de précipité du tout. L'ammoniaque (NH^3) se combine partiellement avec l'eau pour former de l'hydroxyde d'ammonium



De son côté, l'hydroxyde d'ammonium formé se dissocie partiellement suivant l'équation



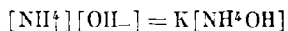
C'est à la présence d'une certaine quantité d'ions d'hydroxyle qu'une solution aqueuse d'ammoniaque doit la légère action basique qu'elle possède. Si l'on ajoute de cette solution à la solution d'un sel de magnésium, les ions de magnésium et d'hydroxyle réagissent entre eux :



L'hydroxyde de magnésium est peu soluble; aussi se précipite-t-il. Mais, après addition d'un sel d'ammonium, cette précipitation n'a plus lieu. Le sel d'ammonium en solution est dissocié dans une très grande mesure. S'il s'agit, par exemple, de chlorure d'ammonium, cette dissociation est représentée par l'équation



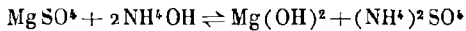
Par suite de la présence de ces ions d'ammonium, l'équilibre de dissociation de l'ammoniaque



est troublé; en effet, la concentration des ions d'ammonium étant devenue plus grande, il faut que l'autre facteur, représenté par les ions d'hydroxyle, diminue pour que l'équation d'équilibre de l'ammoniaque puisse continuer à

être satisfaite. Mais les ions d'hydroxyle sont précisément les agents de la précipitation; par une addition suffisante de sel d'ammonium, leur nombre peut toujours être réduit au point qu'il ne se précipite plus d'hydroxyde de magnésium. C'est pour la même raison que *les sels de magnésium ne précipitent jamais complètement avec l'ammoniaque*. Car, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution d'un sel de magnésium, les ions d'ammonium se trouvant en présence des anions du sel de magnésium, il se forme une solution d'un sel d'ammonium, qui, comme on l'a vu plus haut, contrarie la précipitation du magnésium.

Ces vues sont confirmées par les faits, non seulement au point de vue qualitatif, mais encore au point de vue quantitatif, comme nous allons le montrer. A l'équilibre



correspondent, comme équations de la loi de l'action des masses, les expressions suivantes :

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = K_1[\text{NH}_3],$$

$$[\text{Mg}_{++}][\text{OH}^-]^2 = K_2[\text{Mg}(\text{OH})_2] = K_3 \quad (1),$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$[\text{Mg}_{++}] \frac{K_1^2[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = K_3,$$

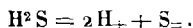
$$\frac{[\text{Mg}_{++}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{K_3}{K_1^2} = K.$$

(1) Comme l'addition d'ammoniaque à une solution d'un sel de magnésium détermine une précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la solution en contact avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est toujours saturée de cet hydroxyde. Or la quantité saturante d'une substance est constante tant que les conditions où se trouve cette substance restent les mêmes, de sorte que, dans l'équation d'équilibre, la concentration $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ est constante. Mais le produit d'une constante par une constante est une constante. Aussi a-t-on pu remplacer $K_2[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ par la constante K_3 . Voir le produit de solubilité, page 112.

Lors donc que, dans différents essais, les valeurs corrélatives des concentrations des ions de magnésium, de l'ammoniaque et des ions d'ammonium sont connues, leur association sous la forme de cette équation doit toujours donner la même valeur; or c'est ce que les faits vérifient (1).

De ce cas particulier on peut tirer la conclusion générale que *toutes les bases faibles se montrent encore plus faibles en présence de corps ayant le même cation qu'elles*. Dans le cas des bases fortes, c'est-à-dire des bases qui se dissocient dans une grande mesure, l'addition de corps de même cation et se dissociant également dans une grande mesure ne produit pas un effet aussi sensible, parce que, malgré la diminution du nombre des ions d'hydroxyle déterminée par cette addition, il en reste encore beaucoup dans la liqueur. De même, naturellement, tous les acides faibles deviennent encore notablement plus faibles quand on les additionne d'un sel ayant le même anion qu'eux.

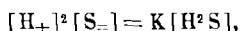
La rétrogradation de la concentration d'une des deux espèces d'ions d'un électrolyte du fait de l'addition d'un autre électrolyte ayant des ions de l'autre espèce joue un grand rôle dans la Chimie analytique. L'hydrogène sulfuré en solution aqueuse est un peu dissocié :



Il manifeste donc le caractère d'un acide, d'un acide très faible, à la vérité, attendu que la quantité des ions d'hydrogène provenant de sa dissociation est minime. La quantité

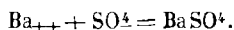
(1) LOVÉN, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XI, 1896, p. 404. — TREADWELL, *Ibid.*, t. XXXVII, 1903, p. 326. — HERZ u. MUHS, *Ibid.*, t. XXXVIII, 1904, p. 138. — Voir aussi HERZ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XXI, 1899, p. 243; t. XXII, 1900, p. 279; t. XXIII, 1900, p. 222; t. XXIV, 1900, p. 123.

d'ions de soufre est assez grande toutefois pour précipiter partiellement le fer, par exemple, de ses solutions neutres sous forme de sulfure de fer. Mais cette précipitation partielle ne peut pas être utilisée en Chimie analytique, puisqu'il y aurait du fer à la fois dans la solution et dans le précipité. Aussi convient-il d'empêcher complètement la précipitation du fer, ce à quoi on arrive facilement par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. Du fait de la présence des ions d'hydrogène de l'acide chlorhydrique dans l'équation d'équilibre de l'hydrogène sulfuré



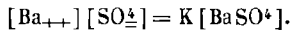
le premier facteur du premier membre est augmenté, et, pour que l'équation puisse continuer à être satisfaite, il faut que la concentration des ions de soufre rétrograde; cette rétrogradation peut aller assez loin pour que le fer ne se précipite pas du tout. Les métaux dont les sulfures n'ont besoin pour se précipiter que de concentrations très minimes d'ions de soufre sont les seuls qui soient précipités en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré.

Il est intéressant d'étudier à ce point de vue les conditions auxquelles les ions forment des précipités. Si, par exemple, des ions de baryum et des ions de SO_4 sont mis en présence, il se forme du *sulfate de baryum*



Mais, le sulfate de baryum étant très peu soluble, il ne peut pas s'établir d'équilibre où les ions et le produit de la réaction soient en quantités quelque peu considérables en présence les uns des autres dans la solution. Dès qu'il s'est formé du sulfate de baryum en quantités tant soit peu importantes, il se précipite et, en conséquence, est éliminé du système homogène constitué par la solution. Par suite,

la tendance que possèdent les deux ions à s'unir peut continuer à se satisfaire, et il peut se former une nouvelle quantité de sulfate de baryum, laquelle se précipite à son tour. Cette précipitation et cette nouvelle formation de sulfate de baryum continueront jusqu'à ce que presque tous les ions de Ba et de SO_4 aient réagi. Finalement il y aura au fond du vase du sulfate de baryum solide, et, au-dessus de lui, une liqueur limpide, où seront en équilibre les quantités très faibles de Ba_{++} , de SO_4^- et de BaSO_4 qui correspondent à la très légère solubilité du sulfate de baryum (car le sulfate de baryum est un peu soluble, de même que tous les autres corps dits *insolubles*). Cet équilibre qui est établi dans la solution doit satisfaire à la condition d'équilibre



Comme la solubilité du sulfate de baryum à une température déterminée est absolument constante, ce n'est pas seulement K, la constante d'équilibre, qui, dans le second membre de l'équation, sera constante; ce sera aussi la concentration du sulfate de baryum dissous. Or le produit de deux constantes est une constante, de sorte que, si l'on désigne ce produit par L, l'équation devient

$$[\text{Ba}_{++}][\text{SO}_4^-] = L.$$

Cette dernière équation peut être traduite ainsi en langage ordinaire: quand un précipité de sulfate de baryum s'est formé, le produit des concentrations des ions, dans la solution qui est en contact avec ce précipité, a une valeur déterminée. Les mêmes considérations s'appliquent naturellement à la formation de tous les précipités: *en présence d'un précipité, le produit des concentrations des ions, dans la solution où s'est fait ce précipité, est une*

quantité constante; cette quantité constante s'appelle le produit de solubilité.

On peut dire inversement que la formation d'un précipité n'est possible que quand les ions nécessaires à cette formation se trouvent en présence en quantités telles que le produit de leurs concentrations soit au moins égal au produit de solubilité, c'est-à-dire à une valeur déterminée caractéristique de chaque substance. La notion que la production de précipités exige des concentrations déterminées minima des solutions précipitantes n'est sans doute pas nouvelle; on sait depuis longtemps déjà que, plus les solutions qui peuvent donner lieu à des précipités sont diluées, plus le corps résultant est difficilement soluble. Mais la formule relative au produit de solubilité donne une expression exacte de la relation qui existe entre les concentrations des ions et la solubilité, expression si exacte qu'on peut l'utiliser pour calculer des solubilités. Dans le cas traité plus haut (p. 107) tout au long de la précipitation du magnésium par l'ammoniaque, le produit de solubilité est

$$[\text{Mg}_{++}] [\text{OH}_{-}]^2 = L.$$

Dans la solution aqueuse saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, le nombre des ions de magnésium est égal à la moitié du nombre des ions d'hydroxyle. Si l'on désigne la concentration des premiers par c , celle des seconds sera $2c$, et l'on aura l'égalité

$$[\text{Mg}_{++}] [\text{OH}_{-}]^2 = c(2c)^2.$$

De plus, d'après ce qu'on a vu page 108,

$$\text{OH}_{-} = \frac{K_1 [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]};$$

on a donc

$$[\text{Mg}_{++}] \left(\frac{K_1 [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)^2 = 4c^3,$$

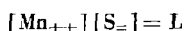
d'où

$$c = \sqrt[3]{[Mg_{++}] \left(\frac{K_1 | NH_3^3}{2 | NH_4^+} \right)^2}.$$

Or c est la solubilité de l'hydroxyde. Lovén l'a calculée d'après cette formule, et l'a trouvée égale à $3,7 \times 10^{-4}$.

Si, dans un liquide, il y a plusieurs ions pouvant donner différents composés difficilement solubles, il se formera principalement ceux de ces composés dont le produit de solubilité est le plus faible. Mais, s'il peut se former plusieurs composés ayant des produits de solubilité à peu près égaux, tous ces composés prendront naissance en même temps. Une solution de carbonate de sodium contient des anions de CO_3 et de OH (voir p. 59), qui peuvent les uns comme les autres entrer en réaction avec les cations d'un métal. Aussi certains métaux sont précipités par une solution de carbonate de sodium sous forme de carbonates, d'autres sous forme d'hydroxydes, tandis qu'un troisième groupe forme à la fois des carbonates et des hydroxydes, qui se précipitent mélangés ensemble.

La division des métaux lourds en un groupe précipitable par l'hydrogène sulfuré et un groupe précipitable par le sulfure d'ammonium repose aussi sur la différence des produits de solubilité. Le produit de solubilité du sulfure de manganèse



est si grand, que la faible concentration que possèdent, dans les circonstances normales, les ions de soufre de l'hydrogène sulfuré, multipliée par la concentration des ions de manganèse, ne suffit pas à atteindre la valeur de ce produit. Seules les grandes concentrations des ions de soufre d'une solution de sulfure d'ammonium peuvent l'atteindre. Par contre, le produit de solubilité du sulfure de plomb, par

exemple, est si petit, que la quantité des ions de soufre de l'hydrogène sulfuré (même en liqueur acide) suffit à atteindre la valeur de ce produit, c'est-à-dire à déterminer la précipitation. Citons à ce sujet les recherches intéressantes de Bruni et Padoa (¹), d'où il ressort que, sous une pression convenable, la plupart des métaux précipitables par le sulfure d'ammonium deviennent également précipitables par l'hydrogène sulfuré, en conséquence de l'augmentation des concentrations des ions de soufre de l'hydrogène sulfuré (²).

C'est aussi à des modifications apportées aux concentrations des ions d'un électrolyte par l'addition d'un autre électrolyte ayant une espèce d'ions en commun avec lui qu'est due la diminution de sa solubilité. Comme exemple, on traitera le cas général d'une substance AB, qui se dissocie en les ions A₊ et B₋, et à laquelle on ajoute de l'électrolyte AC. A la dissociation de la première substance en solution aqueuse saturée correspond la condition d'équilibre

$$[A_+][B_-] = K[AB].$$

C'est le nombre des ions A₊ et B₋ et celui des molécules non dissociées AB qui constituent la quantité saturante. Si à cette solution on ajoute de la substance AC, qui est dissociée en les ions A₊ et C₋, la quantité des ions A₊ s'en trouve augmentée. Pour que l'équilibre se maintienne, cette augmentation du nombre des ions A₊ doit déterminer une diminution du nombre des ions B₋. Or cette diminution ne

(¹) BRUNI e PADOA, *Atti d. Reale Accad. dei Lincei Roma*, t. XIV, 1906, p. 525.

(²) Voir aussi L. BRUNER, *Akad. Wissensch. Cracovie*, 1906, p. 603; GLIXELLI, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. LV, 1907, p. 297.

peut se produire que si des ions A_+ forment avec des ions B_- des molécules non dissociées AB . La valeur de AB arrive donc à dépasser celle qu'elle a dans l'équation ci-dessus, et, comme cette valeur correspondait déjà à la quantité saturante, la quantité nouvellement formée de la substance AB devra se précipiter; la solubilité sera donc devenue moindre. L'exactitude de cette conception peut se prouver de la manière suivante. Soient l la solubilité d'un électrolyte binaire dans l'eau pure et α le degré de dissociation de sa solution saturée; cette solution contient une quantité d'ions égale à $l\alpha$, et une quantité de molécules non dissociées égale à $l(1-\alpha)$. Supposons qu'à cet électrolyte on en ajoute un second, qui apporte dans la solution n ions d'une des deux espèces contenues dans cette solution. Soient l_1 la solubilité diminuée et α_1 le nouveau degré de dissociation. Dans le premier cas, l'équilibre de dissociation sera

$$[l\alpha]^2 = K [l(1-\alpha)],$$

et, dans le second cas,

$$[l_1\alpha_1][l_1\alpha_1 + n] = K [l_1(1-\alpha_1)].$$

Comme la diminution de la solubilité se rapporte aux ions, dont les concentrations ont été modifiées, les quantités non dissociées (représentées par les seconds membres des équations) sont égales entre elles; si les seconds membres sont égaux entre eux, les premiers le sont aussi; d'où

$$[l\alpha]^2 = l_1\alpha_1(l_1\alpha_1 + n).$$

De cette équation on tire l_1 , la nouvelle solubilité :

$$l_1 = \frac{n}{2\alpha_1} \sqrt{l^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_1}\right)^2 + \frac{n^2}{4\alpha_1^2}}.$$

La solubilité d'un électrolyte auquel on ajoute un autre

électrolyte ayant un ion en commun avec lui peut donc se calculer au moyen de la solubilité de l'électrolyte dans l'eau pure, des degrés de dissociation et de la quantité d'ions semblables ajoutée. Les solubilités déterminées expérimentalement et celles qu'on a calculées au moyen de la formule ci-dessus se sont trouvées concordantes.

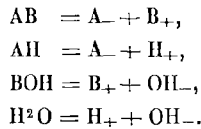
Ainsi la *solubilité d'un électrolyte est diminuée par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui*. Là se trouve l'explication d'un fait qui n'est pas sans importance au point de vue de l'analyse, à savoir que les chlorures, comme par exemple le chlorure de baryum, sont plus difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau ; bien d'autres faits du même genre s'expliquent de même.

Mais il peut également se faire que l'addition à un électrolyte d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui augmente sa solubilité ; c'est ce qui a lieu quand les deux substances réagissent entre elles pour former des ions complexes. Le $\text{Co}(\text{CN})_2$ est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans une solution de cyanure de potassium, parce qu'il se produit des ions complexes de cobalticyanure. *En pareil cas, il y a toujours une réaction chimique.*

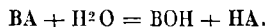
Une remarque s'impose ici. Il semble qu'on pourrait conclure des considérations précédentes sur les facteurs influençant la solubilité que la solubilité d'un électrolyte ne change pas lorsqu'on l'additionne soit d'un électrolyte n'ayant pas d'ion en commun avec lui, soit d'un corps non électrolyte. Si, dans bien des cas, les faits vérifient jusqu'à un certain point cette conclusion, très souvent aussi ils la contredisent. Cela tient probablement en grande partie à ce qu'une solution, suivant une hypothèse dont nous avons plusieurs fois déjà montré la nécessité, n'est pas seulement le siège de phénomènes physiques, mais encore d'actions

chimiques s'exerçant entre le dissolvant et la matière dissoute. Un fait important au point de vue du sujet qui nous occupe, fait découvert par Rothmund (1), c'est que, *quand une substance modifie la solubilité d'une autre substance, la seconde substance modifie à son tour la solubilité de la première.*

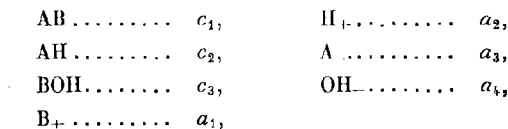
En terminant, nous recourrons à l'aide des lois de l'équilibre chimique pour *préciser la notion que nous avons donnée de l'hydrolyse* à la page 59 et pour calculer l'action décomposante de l'eau, ou, en d'autres termes, *le degré d'hydrolyse*. La dissociation électrolytique d'une solution aqueuse qui contient un sel, un acide et une base peut s'exprimer de la façon suivante, en désignant par A le radical acide et par B le radical basique :



La décomposition électrolytique correspond à l'équation



Si l'on désigne ainsi les concentrations :



aux cinq équations de décomposition ci-dessus correspondront les cinq suivantes, qui expriment la loi de l'action

(1) ROTHMUND, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*, p. 157. Leipzig, 1907.

des masses

- I. $K_1 c_1 = a_3 a_1,$
 II. $K_2 c_2 = a_3 a_2,$
 III. $K_3 c_3 = a_1 a_4,$
 IV. $K_4 = a_2 a_4 \quad (1),$
 V. $K_5 c_1 = c_2 c_3 \quad (1),$

où K_1, K_2, K_3, K_4 sont les constantes de dissociation et K_5 la constante de décomposition hydrolytique. En multipliant II par III et divisant le produit par I, on a

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} a_2 a_4.$$

D'après IV,

$$a_2 a_4 = K_4;$$

donc

$$c_2 c_3 = c_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

D'après V,

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = K_5;$$

donc

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Par conséquent, *le degré de décomposition hydrolytique peut se calculer au moyen des constantes de dissociation.* On l'a trouvé égal à 1,12, à 3,17 et à 0,5 respectivement pour des solutions décimales de cyanure de potassium, de soude et de borax (2).

(1) Comme la quantité d'eau initiale est assez grande pour que la réaction ne la modifie que dans une mesure insignifiante, cette quantité peut être considérée comme constante et être comprise dans la constante de l'équilibre.

(2) SHIELDS, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XII, 1893, p. 167.

CHAPITRE XI.

Systemes hétérogènes. Possibilité d'équilibres indiquée par la règle des phases.
Applications de la règle des phases. Systemes condensés.

Les réactions chimiques qui ont lieu dans un système homogène conduisent à des états d'équilibre où les substances initiales et les produits de la réaction subsistent en présence les uns des autres. Mais les phénomènes peuvent devenir différents dès que les substances réagissantes forment un système hétérogène. On connaît de nombreuses réactions chimiques qui, dans les limites de la sensibilité des méthodes de mesure, se continuent jusqu'à la complète transformation des substances initiales. Parmi ces réactions se trouvent, par exemple, les précipitations dont on fait usage dans l'analyse quantitative. L'établissement de l'équilibre chimique dans un système homogène a été rapporté à la tendance que possèdent les composés produits à reformer les substances initiales. La différence que présentent les phénomènes qui ont lieu dans un système hétérogène consiste en ce que, par suite de l'hétérogénéité même du système, l'accumulation des produits de la réaction se trouve empêchée, et qu'ainsi leur tendance à réagir ne peut plus se satisfaire. Si, par exemple, un produit de réaction est gazeux, il s'échappera et ne pourra plus avoir d'influence sur le système; s'il est insoluble dans les conditions de l'expérience, il se précipitera et cessera également d'exercer aucune action sur le système. Toutefois il faut

bien remarquer qu'il n'y a pas de limite absolue entre un système hétérogène et un système homogène; car, *puisque toutes les substances sont solubles dans une certaine mesure* (mesure souvent très faible), *il doit se former des états d'équilibre correspondant à la concentration* (fréquemment très minime) *de leur solution saturée* (1).

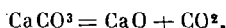
Si, dans les systèmes hétérogènes, les réactions peuvent aller pratiquement jusqu'au bout, il ne s'ensuit pas que cela doive toujours être le cas; au contraire, on connaît beaucoup d'états bien nets d'équilibre dans des systèmes hétérogènes. L'exposé théorique de l'équilibre des systèmes hétérogènes doit être fait à deux points de vue différents: d'un côté, il faut répondre à la question de savoir *dans quelles conditions un équilibre hétérogène est possible*; de l'autre côté, à celle de savoir *comment chaque partie homogène de l'équilibre hétérogène est composée*. Au sujet de cette dernière question, il importe de remarquer qu'on doit considérer chaque système hétérogène comme composé de plusieurs portions homogènes en elles-mêmes; ces portions homogènes sont appelées *phases*.

L'ensemble de plusieurs gaz forme toujours *une seule phase*, puisque tous les gaz se mélangent complètement. On peut diviser *les liquides en liquides complètement miscibles et liquides incomplètement miscibles*. *L'ensemble de plusieurs liquides de la première catégorie constitue une seule phase; l'ensemble de plusieurs liquides de la seconde catégorie constitue plusieurs phases*. *Les corps solides forment en général (exception faite pour les cristaux mixtes) autant de phases qu'il y a de substances en présence*.

(1) Voir aux pages 99 et 145, où il est dit qu'inversement, dans les systèmes homogènes, l'équilibre peut parfois être reculé si loin, qu'on est en droit de considérer la réaction comme allant pratiquement jusqu'au bout.

L'état final des systèmes qui se forment lorsqu'on réunit différentes phases est régi par le principe que *l'état d'équilibre entre les phases est indépendant de leur masse*. Du point de vue de la théorie moléculaire, ce principe s'explique ainsi : l'équilibre ne représente pas la cessation complète des réactions chimiques ; il constitue l'état où, à chaque moment et en chaque point, le nombre des molécules subissant une transformation donnée est égal au nombre des molécules subissant la transformation inverse. Les forces qui déterminent une réaction entre deux phases n'ont, comme toutes les forces moléculaires, qu'une petite sphère d'action, et, lorsque les distances deviennent mesurables, ces forces tombent bientôt à zéro. Ainsi l'échange de molécules entre deux phases n'est conditionné que par les forces moléculaires agissant dans le voisinage immédiat de la surface de séparation de ces deux phases, et il est absolument indépendant de la forme et du développement que possèdent les deux phases des deux côtés de la surface de séparation.

Ces considérations s'appliquent également bien aux phénomènes physiques et aux phénomènes chimiques. Un système *physique* est constitué par *une même* substance à différents états d'agrégation, par de *l'eau* et de *la vapeur d'eau*, par exemple. L'état d'équilibre qui s'établit est mesuré par la quantité de vapeur d'eau formée ou par la pression de vapeur, et l'on constate qu'à chaque température déterminée la tension de la vapeur d'eau est constante et indépendante tant de la masse de l'eau que des dimensions de l'espace où la vapeur d'eau peut se répandre. Un système chimique donnant lieu à un équilibre tout semblable à cet équilibre physique est réalisé par la décomposition du carbonate de calcium



Cette décomposition dépend de la température, et ici aussi à chaque température correspond une pression déterminée du gaz, pression tout à fait indépendante des masses des phases.

Une règle trouvée par Gibbs (1) et appelée *règle des phases* indique la condition à laquelle peuvent s'établir des équilibres hétérogènes. Voici la forme que Nernst (2) a donnée à cette règle :

Soit un système hétérogène composé de γ phases et dans la constitution duquel entrent au moins n espèces différentes de molécules. Considérons à part une phase contenant les n espèces de molécules, par exemple une phase liquide où chaque espèce de molécule se trouve contenue par suite de sa solubilité, qui souvent, à la vérité, peut être très petite. Désignons par c_1, c_2, \dots , les concentrations des n espèces de molécules que contient cette phase. La composition de la phase change d'une façon déterminée quant la température T , la pression p ou les concentrations changent. Il doit donc y avoir une équation qui relie entre eux c_1, c_2, \dots, T et p de telle façon qu'à une variation d'une de ces grandeurs corresponde une variation des autres. Si l'on considère F_1 comme le symbole d'une fonction quelconque des grandeurs variables en question, on aura

$$F_1(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0.$$

Mais la composition d'une phase détermine celle de toutes les autres, car toutes les phases qui sont en équilibre avec la première doivent être également en équilibre entre elles, ce qui n'est possible qu'avec des concentrations déter-

(1) GIBBS, *Trans. Conn. Acad.*, t. III, 1874-1878, p. 108 et 343. Traduit en allemand par W. Ostwald.

(2) NERNST, *Theoretische Chemie*, 5^e édit., 1906, p. 607.

minées. Par suite, les compositions de toutes les phases doivent être des fonctions à détermination unique des mêmes variables, de sorte que la même équation

$$F(c_1, c_2, \dots, c_n, p, T) = 0$$

doit s'appliquer à toutes les phases. Il y a autant d'équations de ce genre qu'il existe de phases, c'est-à-dire qu'il en a γ . Le nombre des grandeurs variables c_1, c_2, \dots, c_n, p et T est de $n + 2$. Pour que $n + 2$ variables soient déterminées d'une façon unique par γ équations, le nombre des équations et celui des variables doivent être égaux :

$$\gamma = n + 2.$$

Or cela signifie que, quand n espèces de molécules réagissent dans $n + 2$ phases, il ne peut s'établir un état d'équilibre entre elles qu'à des conditions absolument déterminées de pression et de température, et à des conditions de concentration absolument déterminées aussi. La coexistence des $n + 2$ phases n'est donc possible qu'à un point déterminé. Pour qu'il y ait équilibre complet, c'est-à-dire pour que, dans un intervalle fini, à chaque valeur de la température T corresponde une valeur déterminée de la pression d'équilibre p , et naturellement aussi une composition tout à fait déterminée de chaque phase, il faut que le nombre des équations soit inférieur d'une unité à celui des variables données; on doit donc avoir

$$\gamma = n + 1.$$

Cette équation est *l'expression mathématique de la règle des phases*; elle montre que, *pour qu'il y ait équilibre complet, il faut que le nombre des phases soit supérieur d'une unité à celui des espèces de molécules qui réagissent*. Enfin, si l'on a

$$\gamma < n + 1,$$

la composition de toutes les phases, dans des conditions données de pression et de température, est plus ou moins indéterminée, et il ne peut plus se produire d'équilibre complet.

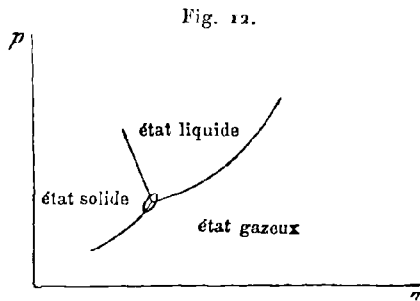
On peut encore exprimer ces relations de la façon suivante : n substances peuvent former au maximum $n + 2$ phases (¹), mais ces phases ne peuvent coexister que lorsque les valeurs de la pression, de la température et des concentrations sont tout à fait déterminées. La température à laquelle cette coexistence des $n + 2$ phases est possible s'appelle le *point de transition*. Ainsi l'eau, par exemple (1 substance), peut former au plus $1 + 2 = 3$ phases : glace, eau, vapeur. Ces trois phases ne subsistent en présence les unes des autres qu'à une pression tout à fait déterminée et à une température tout à fait déterminée également; c'est la température de $0^{\circ},0077$, où la glace fond sous sa pression de vapeur, qui est de $4^{\text{mm}},57$, et où la glace fondante coexiste avec l'eau en train de se congeler et avec la vapeur d'eau. Au-dessus de cette température, il n'y a plus de glace; au-dessous, il n'y a plus d'eau. Si n substances forment $n + 1$ phases, ces phases coexistent à beaucoup de températures et de pressions, mais à chaque température répond une pression déterminée et inversement. Si, par exemple, l'eau forme deux phases, il peut y avoir des équilibres entre l'eau et la vapeur d'eau à un très grand nombre de températures et de pressions, mais à chaque température correspond une pression déterminée. Si n substances

(¹) Il peut exister une phase de plus quand le système contient des corps solides énantiomorphes et doués d'activité optique. Voir VAN'T HOFF, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 4252; WEGSCHEIDER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLIII, 1903, p. 93; BYK, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLV, 1903, p. 465.

forment n phases ou moins de n phases, l'équilibre est possible à différentes pressions et à différentes températures, ainsi qu'à différentes concentrations.

Enfin ces relations peuvent encore être exprimées de la façon suivante : *Si n substances forment $n + 2$ phases, l'équilibre est déterminé d'une façon unique; il n'y a plus de liberté. Si n substances forment $n + 1$ phases, la pression ou la température de l'état d'équilibre peut varier à volonté; on a une liberté. Si n substances forment n phases ou moins de n phases, le nombre des libertés est plus grand; à chaque diminution d'une unité pour le nombre des phases correspond un accroissement d'une unité pour le nombre des libertés.*

On obtient une représentation graphique de ces relations en portant, dans un système de coordonnées, sur l'axe des x les valeurs des températures et sur l'axe des y les



valeurs correspondantes des pressions pour chaque couple de phases coexistantes. Dans le cas de l'eau, on obtient ainsi trois courbes (courbes de séparation), dont la première représente la limite entre l'état liquide et l'état gazeux, la seconde, entre l'état solide et l'état liquide, la troisième, entre l'état solide et l'état gazeux. Ces trois courbes se coupent en un point O, qui est le point de transition (*fig. 12*).

Deux corps peuvent coexister sous quatre phases au plus. Cette coexistence de quatre phases a été constatée, par exemple, pour SO^2 et H^2O ; on a pu trouver pour ces deux corps un point de transition où coexistent : 1° $\text{SO}^2 + 7 \text{H}^2\text{O}$ à l'état solide; 2° une solution de SO^2 dans H^2O ; 3° une solution de H^2O dans SO^2 liquide; 4° la phase gazeuse.

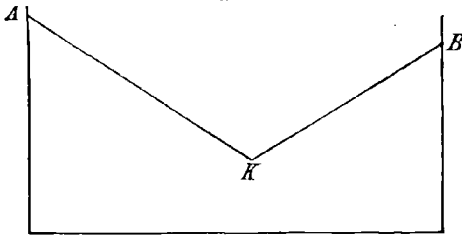
La règle des phases permet d'expliquer d'une façon simple un fait observé par Holborn et Day, à savoir que l'argent, au contraire de l'or, ne possède pas de point de fusion déterminé en présence de l'air atmosphérique. L'or (une seule substance) peut exister au plus sous trois phases : une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse, qui a une concentration extrêmement faible. A la coexistence de ces trois phases correspond, comme dans le cas de l'eau, une température absolument déterminée. Il en va autrement de l'argent, parce que, contrairement à l'or, il absorbe de l'air. Il y a donc ici deux corps à considérer; ces deux corps forment entre eux trois phases, puisque la phase liquide constituée par l'argent et l'oxygène est homogène, ainsi que la phase gazeuse constituée par l'oxygène et la vapeur d'argent. Mais, quand deux corps forment trois phases, il y a un très grand nombre d'états d'équilibre possibles, et il ne peut pas exister de point de fusion déterminé (1).

Un *diagramme de fusion*, tel que ceux qui ont été établis à la page 94, permet de bien se rendre compte d'un fait important, qui est également une conséquence directe de la loi des phases. Chaque fois que deux corps sont miscibles complètement et en toutes proportions à l'état liquide, si on les fond ensemble et qu'on les laisse refroidir, il s'en sépare, à une température déterminée, un mélange solide possédant

(1) RICHARDS, *Sill. J. Science*, 4^e série, t. XIII, 1902, p. 377.

une composition parfaitement déterminée, qui est également celle de la partie restée liquide. On a souvent regardé comme des combinaisons chimiques les mélanges à point de fusion et à composition déterminés qui se séparent de la sorte. On faisait erreur, ainsi qu'il résulte des considérations suivantes. La *fig. 13* représente le diagramme de fusion des deux corps A et B. A la température K, un mélange de composition constante se sépare. Au point K coexistent les deux corps solides A et B, leur solution et leur vapeur, dont la concentration, bien entendu, est minime la plupart du temps. Les deux corps forment donc quatre phases; par

Fig. 13.



conséquent, il n'y a plus de liberté, et la température, la pression et la composition prennent des valeurs tout à fait constantes; malgré cette constance, il n'y a pas là de combinaison chimique. Un pareil mélange, au point de fusion constant, s'appelle un *mélange eutectique*, et le point K, le *point eutectique*.

Il faut faire une place quelque peu distincte aux *systèmes condensés*, c'est-à-dire aux systèmes qui ne contiennent pas de phases gazeuses, mais seulement des phases solides et des phases liquides. La différence importante (différence quantitative seulement, non qualitative) qui les distingue des autres systèmes consiste en ce que la pression a une influence beaucoup plus faible sur leurs proprié-

tés que sur celles des systèmes comprenant des gaz. Dans le système eau-glace, il doit y avoir équilibre pour beaucoup de valeurs corrélatives de la pression et de la température; mais l'influence que les variations de pression ont sur la température est si faible que, pratiquement, on peut la négliger, de sorte qu'en général on indique le point de fusion sans s'inquiéter de la pression. De là vient que, dans les systèmes condensés, on voit les équilibres des différentes phases séparés par un point de température, alors qu'en réalité il devrait y avoir une courbe. Ce point de température est désigné sous le nom de *point de transformation*, et, dans les phases solide-liquide *d'un seul* corps, il représente le point de fusion ou de congélation. A l'existence de pareils points de transformation sont liés également beaucoup de changements chimiques, entre autres la transformation des états allotropiques des éléments. Par exemple, le soufre se présente sous une forme orthorhombique et sous une forme monosymétrique; la première de ces formes est stable à une température basse, la seconde à une température élevée. Le point de température 95°,6 marque la limite de température entre les deux formes; ce n'est qu'à cette température qu'il peut y avoir équilibre entre elles. De même, la formation des sels doubles et leur décomposition est séparée par une limite de température au-dessus ou au-dessous de laquelle on a respectivement les sels doubles ou leurs composants.

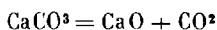
CHAPITRE XII.

Composition des diverses phases dans un système hétérogène. Constance de la masse active des phases solides. Loi d'absorption de Henry. Principe du partage et applications de ce principe.

Jusqu'à présent, nous n'avons traité que de la possibilité d'équilibres hétérogènes et de leur dépendance à l'égard de la pression et de la température; nous ne nous sommes pas posé la question de savoir quelle est *la composition de chaque phase dans l'état d'équilibre*. Comme chaque corps solide représente une phase, la réponse à cette question est immédiate dans le cas des phases solides, parce que, tant qu'un corps solide subsiste, il forme une phase, dont la composition est celle de ce corps. La composition d'une phase solide est donc invariable, et, par suite, l'influence qu'un corps solide exerce sur l'équilibre est constante. Au contraire, les phases liquides et les phases gazeuses peuvent présenter des changements de composition, attendu que plusieurs gaz ne forment ensemble qu'une seule phase et qu'il peut en être de même de plusieurs liquides. On peut également déterminer la composition des phases gazeuses et liquides variables au moyen de la formule qui exprime la loi de l'action des masses, mais *en considérant comme constante, ainsi que l'ont dit Guldberg et Waage, la masse active de la substance solide qui est en contact avec les phases variables* (¹).

(¹) On a déjà fait usage plusieurs fois de ce postulat au Chapitre X, par exemple à propos du produit de solubilité.

A ce point de vue, *la décomposition du carbonate de calcium*



peut être représentée par la relation

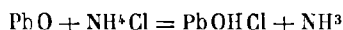
$$\pi p = K \pi_1,$$

où K désigne la constante d'équilibre et π et π_1 les influences constantes des phases solides CaO et CaCO_3 , et où p est la concentration du bioxyde de carbone. On a donc pour p

$$p = \frac{K \pi_1}{\pi},$$

c'est-à-dire que p est égal à une constante, puisque K , π et π_1 sont constants. La pression du bioxyde de carbone doit donc être constante à chaque température donnée.

Si un gaz résulte des actions réciproques de plusieurs corps solides, sa pression doit également être constante à chaque température donnée. A la réaction



correspond l'équation

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

où π , π_1 et π_2 représentent les influences constantes des trois phases solides PbO , NH_4Cl et PbOHCl , et où p désigne la pression de l'ammoniaque.

Si un corps solide donne naissance à deux gaz, le produit des concentrations de ces gaz doit être constant. En effet, soit l'équation de réaction



qui exprime la décomposition d'un corps en deux gaz. A cette équation correspond la relation donnée par la loi de l'action des masses

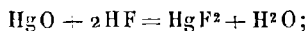
$$pp_1 = K \pi,$$

relation où p et p_1 désignent les concentrations des deux gaz et π l'influence constante du NH_4SH solide.

Les mêmes considérations s'appliquent à la *perte d'eau de cristallisation éprouvée par les hydrates salins*. Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la phase solide soit en présence de vapeur d'eau d'une concentration déterminée pour chaque température. Tant que la concentration de la vapeur d'eau que contient le milieu ambiant est inférieure à cette concentration d'équilibre (*tension ou pression de dissociation*), l'hydrate perd de la vapeur d'eau; si le produit gazeux de la réaction est éliminé du système, comme cela a lieu, par suite de la circulation de l'air, quand les cristaux se trouvent dans un vase ouvert, le dégagement de vapeur d'eau ne s'arrête pas avant que la substance capable de dissociation soit complètement décomposée. Si, lorsque cette décomposition est plus ou moins avancée, on détermine dans le milieu ambiant une plus grande concentration de vapeur d'eau que celle qui correspond à la pression d'équilibre, l'excès de vapeur d'eau disparaît par suite de la reconstitution d'hydrate solide. On sait que, pour déshydrater un corps, il est nécessaire de maintenir une température élevée déterminée. S'il faut opérer ainsi, ce n'est pas que la déshydratation du corps considéré ne commence jamais qu'à cette température, c'est parce qu'il y a toujours une certaine proportion de vapeur d'eau dans l'air et que ce n'est qu'à cette température que ce corps peut émettre de la vapeur d'eau dont la pression soit suffisante pour vaincre celle de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Aussi, dans un dessiccateur, où l'air ne contient pas d'eau, beaucoup de corps se délitent déjà facilement à la température ordinaire. L'emploi de températures élevées convient pour une autre raison encore, c'est que *la vitesse de dissociation* augmente avec la température.

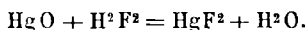
Des considérations toutes semblables peuvent être développées au sujet des systèmes constitués par *des phases solides et des liquides*. Prenons, par exemple, le cas où une substance solide se dissout dans un liquide; la phase solide qui se dissout se répand alors dans la phase liquide, comme, dans les exemples précédents, un gaz, quittant la phase solide, se répandait dans l'espace qui était à sa disposition. De même que, dans le cas des substances solides qui se décomposent en donnant naissance à un gaz, nous avons trouvé une pression de sublimation déterminée correspondant à chaque température, de même, dans le cas des substances solides que nous considérons maintenant, nous trouvons une solubilité déterminée pour chacune d'elles, et nous pouvons aussi attribuer à chacune d'elles une *pression de dissolution* déterminée.

Si la dissolution de substances solides dans des liquides est accompagnée de changements chimiques, on peut calculer l'équilibre d'après la loi de l'action des masses, comme on l'a fait dans le cas de phases gazeuses; ici aussi il faut considérer l'influence des phases solides comme constante. Jaeger (1) s'est servi de cette méthode pour établir si c'est la formule HF ou la formule H⁺F⁻ qui convient à l'acide fluorhydrique. A cet effet, il a déterminé la solubilité de l'oxyde de mercure dans des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique contenant des proportions différentes de cet acide; pour ce faire, il agitait de l'oxyde de mercure en excès avec ces solutions d'acide fluorhydrique jusqu'à ce que la saturation fût atteinte. Si la formule de l'acide fluorhydrique est HF, le processus de dissolution correspond à l'équation



(1) JAEGER, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 22.

si sa formule est $H^2 F^2$, l'équation qui convient est



Comme on a introduit dans le liquide de l'oxyde de mercure en proportions plus grandes que celles qui correspondent à sa solubilité, cet oxyde forme une phase solide; sa concentration est donc constante; l'eau employée comme dissolvant se trouvant en grand excès, sa concentration peut également être regardée comme invariable. Il n'y a, par conséquent, de variable que la concentration c de l'acide fluorhydrique et la concentration c_1 du fluorure de mercure. A la première des équations de dissolution ci-dessus correspond, comme expression de la loi de l'action des masses, l'équation

$$c_1 = K c^2,$$

et, à la seconde, l'équation

$$c_1 = K c,$$

ce qui veut dire que, si l'acide fluorhydrique a pour formule HF, la quantité de fluorure de mercure formée doit être proportionnelle au carré de la concentration de cet acide, et que, s'il a pour formule $H^2 F^2$, la solubilité du fluorure de mercure doit être proportionnelle à sa concentration. En examinant le Tableau des solubilités dressé par Jaeger, on constate qu'elles croissent à peu près proportionnellement aux concentrations de l'acide fluorhydrique; c'est donc la formule $H^2 F^2$ qu'on doit adopter.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des systèmes ayant *une seule phase variable*; les systèmes comprenant *plusieurs phases variables* n'ont pas une moindre importance. La dissolution d'un gaz dans un liquide est régie par l'importante *loi de Henry*, qui dit qu'*un gaz se dissout en proportions d'autant plus grandes que la pression exercée par la portion de ce gaz qui se trouve au-dessus du*

liquide est plus forte. Cette loi peut être mise sous la forme mathématique suivante :

$$c = K c_1,$$

où c et c_1 désignent les concentrations du gaz dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, et K un facteur de proportionnalité. La loi de Henry résulte des considérations suivantes, qui s'appuient sur la théorie moléculaire : dans l'état d'équilibre entre le liquide et la phase gazeuse, le nombre des particules qui passent de la phase gazeuse dans le liquide est égal à celui des particules allant en sens inverse. Ce nombre est proportionnel, d'une part à la concentration de la phase liquide, d'autre part à la concentration de la phase gazeuse, de sorte qu'il doit y avoir également proportionnalité entre les concentrations. Bien entendu, *la loi de Henry ne se vérifie que quand le poids moléculaire du gaz est le même dans les deux phases*, car, dans le cas contraire, lorsque le gaz passe d'une phase dans l'autre, il se produit des changements auxquels correspondent des changements dans les concentrations, de sorte qu'il n'y a plus proportionnalité entre ces concentrations. On peut étendre immédiatement la loi de Henry au cas où plusieurs espèces de molécules se partagent entre une solution et une phase gazeuse; alors la loi de Henry s'applique à chaque espèce de molécules, et l'on arrive au principe du partage, dont l'expression complète est due à Nernst (1) : *A une température donnée, il existe pour chaque espèce de molécules un rapport constant de partage entre un dissolvant et la phase gazeuse; ce rapport est indépendant de la présence d'autres espèces de molécules, et il est toujours le même, que ces autres espèces de molécules*

(1) NERNST, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. VIII, 1891, p. 110.

soient ou ne soient pas engagées dans des réactions chimiques avec la première.

Un système de deux phases variables prend également naissance lorsqu'on met en présence deux liquides incomplètement miscibles, tels que l'eau et l'éther. Ici aussi à chaque température correspond une solubilité déterminée des deux liquides l'un dans l'autre. Lorsque deux liquides incomplètement miscibles sont en équilibre, leurs vapeurs saturées se trouvent également en équilibre, sans quoi il se produirait dans la phase gazeuse une distillation, qui modifierait la composition des phases liquides.

Si aux deux phases liquides d'un système on ajoute une troisième substance soluble dans ces deux phases, cette troisième substance se partage entre elles, et l'on peut lui appliquer les considérations qu'on a développées précédemment sur le partage d'un gaz entre une phase gazeuse et un liquide, considérations qui ont conduit à la loi de Henry et au principe du partage. Lors donc qu'une substance se dissout à la fois dans deux couches liquides, le *rapport de partage*, c'est-à-dire le rapport de ses concentrations dans les deux phases, est constant. Par exemple, si l'on agite de l'acide benzoïque dans un vase contenant de l'eau et de l'éther, cet acide se dissout dans les deux liquides, et il se partage entre 10^{cm}³ d'eau et 10^{cm}³ d'éther de telle façon que les concentrations correspondantes c_1 dans l'eau et c_2 dans l'éther soient les suivantes :

c_1 .	c_2 .	$c_1 : c_2$.
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

Le rapport de partage est donc constant (1).

(1) BERTHELOT et JUNGFLISCH, *Ann. Chim. phys.*, 4^e série, t. XXVI, 1872, p. 396, 408.

Mais on est arrivé à un résultat qui semblait tout différent au premier abord lorsqu'on a recherché de quelle manière l'acide benzoïque se partage entre l'eau et la benzine (1). Dans ce cas, en effet, le rapport des concentrations ne s'est pas montré constant, ainsi que l'indique le Tableau suivant, où c_1 et c_2 désignent respectivement les concentrations de l'acide benzoïque dans l'eau et dans la benzine :

c_1 .	c_2 .	$c_1 : c_2$.
0,0150	0,249	0,062
0,0195	0,412	0,048
0,0289	0,970	0,030

Cette contradiction s'explique facilement. En effet, le rapport des concentrations ne saurait être constant que lorsque le corps dissous possède dans les deux phases le même poids moléculaire; nous avons déjà fait remarquer, d'ailleurs, que cette condition devait être remplie pour que la loi de Henry se vérifiât. Or des déterminations directes de poids moléculaires ont montré qu'un très grand nombre de corps ont des molécules doubles quand ils sont en solution dans la benzine. S'il en est ainsi de l'acide benzoïque, l'anomalie qu'il présente au point de vue du rapport de ses concentrations se trouve expliquée; mais on doit trouver pour lui un rapport de partage constant en introduisant dans l'expression de ce rapport non pas le nombre des molécules, mais le nombre des molécules simples calculé d'après celui des molécules doubles. Comme une molécule double est formée de deux molécules simples, le carré de la concentration des molécules simples sera proportionnel, d'après la loi de l'action chimique des masses, à la concentration des molécules; ce n'est donc pas

(1) NERNST, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. VIII, 1891, p. 110.

le rapport $c_1 : c_2$ qui pourra être constant dans le cas présent, mais le rapport

$$c_1 : \sqrt{c_2};$$

c'est ce que l'expérience vérifie, car, lorsqu'on calcule les quotients de

$$c_1 : \sqrt{c_2}$$

correspondant aux concentrations ci-dessus, on obtient

$$\begin{aligned} &0,0305 \\ &0,0304 \\ &0,0293. \end{aligned}$$

Le rapport de partage

$$c_1 : \sqrt{c_2}$$

sera constant tant que la couche de benzine contiendra exclusivement ou presque exclusivement des molécules doubles. Mais, conformément aux règles de réaction relatives aux systèmes homogènes, il se produit, lorsque les solutions sont diluées, des dissociations marquées des molécules doubles en molécules simples, et alors les chiffres trouvés ne dépendent plus au rapport de partage

$$c_1 : \sqrt{c_2}.$$

Cependant, même dans ce cas, il nous est possible de prouver l'exactitude de notre conception, car nous pouvons calculer et vérifier expérimentalement la constante de dissociation des molécules doubles, en nous appuyant sur la loi de l'action des masses et sur le principe du partage (1).

Si M_k désigne la concentration des molécules simples dans la benzine et M_e leur concentration dans l'eau, on a,

(1) HENDRIXSON, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XIII, 1907, p. 73. — HERZ u. FISCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 4746; t. XXXVIII, 1905, p. 1138. — HERZ u. LEVY, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, t. X, 1905, p. 878; *Ber. d. Schl. Ges. vaterl. Kultur*, 1906 : Naturw. Sektion, p. 1.

d'après le principe du partage,

$$\frac{M_k}{M_e} = k_\nu.$$

Soit D le nombre des molécules doubles que contient la benzine; alors

$$D = kM_k^2.$$

D'après la première équation,

$$M_k = M_e k_\nu;$$

donc

$$D = k k_\nu^2 M_e^2,$$

ou, en désignant par K la quantité constante $k k_\nu^2$,

$$(1) \quad D = KM_e^2.$$

D'autre part, la concentration totale C_k dans la couche de benzine, concentration déterminée par l'analyse directe, est égale à la somme des molécules simples et des molécules doubles :

$$C_k = D + M_k;$$

d'où

$$D = C_k - M_k,$$

ou

$$(2) \quad D = C_k - k_\nu M_e.$$

Des équations (1) et (2) on tire

$$C_k - k_\nu M_e = KM_e^2,$$

d'où

$$(3) \quad \frac{C_k - k_\nu M_e}{M_e^2} = K.$$

C_k et M_e , les concentrations dans la benzine et dans l'eau, peuvent être déterminées par l'analyse; seul k_ν , le véritable coefficient de partage de la concentration des molécules simples dans la benzine et de leur concentration dans l'eau, ne peut pas être trouvé expérimentalement. Mais on

le tire avec une certaine exactitude par extrapolation des quotients calculés directement pour les plus petites concentrations totales, puisque ces quotients correspondent à des phases de benzine qui contiennent beaucoup de molécules simples.

C'est par cette méthode qu'on a pu dresser des Tableaux tels que le suivant, où C_k désigne la concentration de l'acide acétique dans la benzine à 25°, M_e celle de l'acide acétique dans l'eau à la même température, K la constante de dissociation calculée d'après (3), et k_v le coefficient de partage des molécules simples obtenu par extrapolation :

C_k .	M_e .	$C_k : M_e$.
0,159	5,793	0,0274
0,261	8,557	0,0305
0,554	13,821	0,0401
1,075	20,543	0,0523
1,580	25,867	0,0610
1,928	28,926	0,0666
2,559	32,984	0,0776
5,007	49,764	0,1006
7,586	63,660	0,1191
9,053	69,974	0,1294

$\sqrt{C_k} : M_e$.	$K (k_v = 0,02)$.
0,069	0,0012
0,060	0,0012
0,054	0,0015
0,052	0,0016
0,049	0,0016
0,048	0,0016
0,048	»
0,045	»
0,043	»
0,043	»

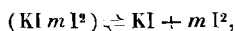
Le principe du partage peut servir à la détermination des poids moléculaires, attendu qu'on obtient facilement le poids moléculaire d'un corps dissous en cherchant pour le rapport de partage une expression telle que, si l'on y introduit les concentrations observées, on arrive à un nombre constant.

On peut également étudier de cette façon des *équilibres chimiques*. Ainsi Jakowkin (1) a utilisé le principe du partage pour rechercher *sous quelle forme de combinaison l'iode se trouve dans une solution d'iodure de potassium ioduré*, et jusqu'à quel point ce dernier composé, obtenu par addition d'iode, y est dissocié en ses composants; c'est là une question dont l'importance au point de vue de l'analyse vous apparaît dès qu'on songe que la solution d'iodure de potassium ioduré sert aux titrations iodométriques. Si l'on répartit de l'iode entre de l'eau et du sulfure de carbone, il s'établira un rapport de partage constant, qu'il est facile de déterminer par la titration de l'iode dans chaque phase. Berthelot et Jungfleisch (2) ont trouvé que, pour 1 molécule d'iode contenue dans l'eau, il y en a toujours 410 dans le sulfure de carbone. Mais si l'eau contient en dissolution de l'iodure de potassium, le rapport de partage se trouve modifié; l'iode se combine à l'iodure de potassium pour former de l'iodure de potassium ioduré, qui, de son côté, se dissocie dans une certaine proportion en iode et en iodure de potassium. L'iode qui provient de la dissociation de l'iodure de potassium ioduré ne peut pas être dosé par titration directe; si l'on voulait le faire, il se passerait ce qui se passe quand on fait un dosage au moyen d'une solution

(1) JAKOWKIN, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XIII, 1894, p. 539.

(2) BERTHELOT et JUNGFLISCH, *Ann. Chim. phys.*, t. XXVI, 1872, p. 407.

titrée d'iodure de potassium ioduré : par suite du trouble apporté à l'équilibre par l'addition du réactif, de nouvelles quantités d'iode se sépareraient de l'iodure de potassium ioduré à chaque addition de ce réactif, de sorte que peu à peu tout l'iode dissous entrerait en réaction. Mais, si l'on agite avec du sulfure de carbone la solution aqueuse d'iodure de potassium ioduré, ce ne sera que l'iode en équilibre, l'iode libre, qui se répartira entre les deux couches. Comme la quantité d'iode contenue dans la phase de sulfure de carbone est facile à déterminer par titration, et que l'on connaît le *coefficient de partage* de l'iode dans le cas de l'eau et du sulfure de carbone (nous avons vu qu'il est égal à 410), on peut calculer la quantité d'iode libre contenue dans la phase aqueuse. Cela étant acquis, Jakowkin fait le raisonnement suivant. Si l'on suppose qu'une solution d'iodure de potassium contienne 1 molécule d'iode, et que x parties de cette molécule d'iode soient libres, $1 - x$ parties seront combinées à l'iodure de potassium. Si l'on désigne par a la quantité totale d'iodure de potassium (c'est-à-dire le nombre de molécules d'iodure de potassium pour 1 molécule d'iode), la quantité d'iodure de potassium libre sera égale à $a - (1 - x)$ ou à $a - 1 + x$. La quantité d'iodure de potassium combinée à l'iode est égale à $1 - x$. Si dans la solution on a l'équilibre



la loi de l'action des masses donnera

$$[\text{KI}][\text{I}^2]^m = k[\text{KI } m \text{ I}^2].$$

Si l'on introduit les valeurs ci-dessus dans l'équation de dissociation, elle deviendra

$$(a - 1 + x)x^m = k(1 - x).$$

En admettant que $m = 1$, c'est-à-dire qu'à chaque molécule d'iodure de potassium il s'ajoute 1 molécule d'iode, la constante de dissociation sera

$$k = \frac{(a - 1 + x)x}{1 - x}.$$

On agite avec du sulfure de carbone des solutions d'iodure de potassium ioduré de différentes concentrations, et l'on calcule d'après le principe du partage les valeurs de x (c'est-à-dire les quantités d'iode libre) correspondant respectivement à ces différentes solutions. Si l'on introduit dans l'équation ci-dessus les valeurs ainsi trouvées pour x , on constate que k est constant, preuve que la solution contient le composé KI^3 (c'est-à-dire $KI \cdot I^2$).

Hantzsch et ses élèves ⁽¹⁾ ont également tiré des conclusions intéressantes de la variabilité des coefficients de partage. Nernst dit que l'influence de la température sur le rapport de partage est très faible, et rappelle qu'en général le coefficient d'absorption des gaz ne varie pas non plus d'une façon très marquée avec la température, et qu'il varie dans le même sens pour les différents gaz. Par contre, Hantzsch et Sebaldt montrent, dans un travail sur l'état des solutions d'ammoniaque et d'amines, que, dans ces solutions, un changement de la température détermine souvent de grands changements dans les coefficients de partage. De là ils concluent à des changements dans les systèmes en question, et, renversant, pour ainsi dire, le principe du partage, ils formulent le principe suivant :

La modification éprouvée par le coefficient de partage par suite d'une influence exercée sur le système mesure le

⁽¹⁾ HANTZSCH und seine Schüler, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XXX, 1899, p. 258; t. XXXVIII, 1901, p. 705.

changement que le corps réparti subit du fait de cette influence.

Dans tous leurs essais sans exception, le coefficient de partage ne s'est montré fortement influencé par la température que lorsqu'un des deux dissolvants était de l'eau ou un composé du type de l'eau (comme l'éther ou la glycérine), et l'autre un hydrocarbure (du toluène ou du chloroforme). Après une étude approfondie de la question, ils sont arrivés à la conclusion qu'ici la substance dissoute (c'est-à-dire l'ammoniaque ou l'amine) et l'eau agissent l'une sur l'autre pour former des *hydrates*, qui ne sont pas solubles comme tels dans les dissolvants dépourvus d'eau, et qui, en solution aqueuse, se décomposent lorsque la température s'élève ; la substance considérée devient par là moins soluble dans l'eau et plus soluble dans les autres dissolvants. C'est donc à de pareilles décompositions que ces coefficients de partage doivent de varier si fortement avec la température.

Ajoutons ici que, dans le *partage entre deux phases solides*, il se forme aussi un rapport de concentrations déterminé. Ce fait est important au point de vue des phénomènes que nous avons étudiés aux pages 88 et 89, à savoir des précipitations réciproques des colloïdes ou de la floculation des colloïdes par des électrolytes, lesquelles ne donnent jamais lieu à la séparation d'une substance pure, mais toujours à des mélanges de la substance précipitante avec la substance précipitée.

CHAPITRE XIII.

Vitesse de réaction dans un système homogène. Équations des réactions monomoléculaires et des réactions polymoléculaires. Action de la chaleur et du dissolvant sur la vitesse de réaction. Catalyse. Vitesse de réaction dans un système hétérogène.

La seconde partie de la mécanique chimique, la *cinétique chimique*, traite de la marche des réactions. Avant d'exposer les lois qui la régissent, il faut préciser la notion de *vitesse de réaction*. Cette vitesse est égale au *rapport de la quantité de substance transformée au temps nécessaire à sa transformation*. La vitesse d'une réaction se modifie constamment au cours de cette réaction, de sorte que, pour pouvoir énoncer des lois générales, il faut considérer à part un point tout à fait déterminé de la réaction. En un pareil point, il ne peut naturellement s'agir que d'une quantité infiniment petite de substance transformée et d'un temps infiniment petit également; ces quantités infiniment petites sont désignées en Mathématiques sous le nom de *différentielles* (symbole mathématique d), et leur rapport sous le nom de *dérivées*. La *vitesse de réaction* est donc la dérivée de la quantité de matière transformée (x) par rapport au temps (t); elle est représentée par

$$\frac{dx}{dt}$$

Limitant d'abord nos considérations aux *systèmes homo-*

gènes, nous envisagerons une réaction du type



La vitesse de réaction observée est égale à la différence entre la vitesse de la réaction qui s'effectue de gauche à droite et la vitesse de la réaction qui s'effectue de droite à gauche. Si l'on désigne par a et a_1 les concentrations initiales des corps représentés dans le membre de gauche de l'équation, et par b et b_1 les concentrations des corps représentés dans le membre de droite, et si la quantité de A et de A_1 qui s'est transformée dans le temps t est égale à x , on a, d'après la loi de l'action des masses (p. 101), pour la vitesse de la réaction qui s'effectue de gauche à droite,

$$v = K(a - x)(a_1 - x),$$

et, pour la vitesse de la réaction inverse,

$$v_1 = K_1(b + x)(b_1 + x).$$

La vitesse de réaction vraie est égale à la différence de ces deux vitesses; elle a donc pour expression

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(a_1 - x) - K_1(b + x)(b_1 + x).$$

Cette équation se simplifie beaucoup si l'on considère des réactions où l'équilibre est reculé assez loin pour qu'on puisse considérer ces réactions comme allant pratiquement jusqu'au bout; elle se réduit, en effet, à

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(a_1 - x).$$

Le cas le plus simple d'une réaction chimique est celui

où un seul corps se transforme; une pareille réaction est appelée *réaction monomoléculaire*; on a alors

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x).$$

Cette équation ne peut pas servir sous cette forme à des vérifications expérimentales, puisque strictement dx et dt représentent des valeurs infiniment petites. Mais, à l'aide du calcul intégral, on peut transformer les équations telles que celle-ci de façon que les quantités infiniment petites disparaissent. Pour le cas considéré ici (1), on obtient ainsi la relation

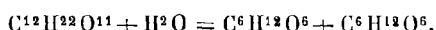
$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{a}{a-x} = \text{const.}$$

On a maintenant une expression qui se prête à une vérification expérimentale, car x , a et t sont des grandeurs que l'on peut déterminer; elles sont liées entre elles de telle façon que, si l'on introduit dans cette expression les valeurs corrélatives trouvées pour elles, on obtient toujours le même nombre.

On peut simplifier le calcul en remplaçant, dans l'équation ci-dessus, les logarithmes naturels par les logarithmes de Brigg. On a le droit de le faire, puisqu'il s'agit simplement de vérifier si le second membre de cette équation est constant, et qu'on passe des logarithmes de Brigg aux logarithmes naturels en multipliant les premiers par un nombre constant, par 0,4343.

(1) Pour que cette transformation mathématique et les suivantes puissent se faire, il faut que pour $t=0$ on ait aussi $x=0$; cette condition est remplie dans les cas considérés, attendu que, au moment où la réaction commence, il n'y a pas encore eu de changement chimique.

L'exactitude de cette équation a été vérifiée par Wilhelmy dès 1850, c'est-à-dire à une époque où la loi de l'action des masses n'occupait pas dans la Science une place aussi grande qu'aujourd'hui. Cette vérification, Wilhelmy l'a faite sur l'interversion du sucre de canne, c'est-à-dire sur la transformation de ce sucre en deux sucres isomères, la dextrose et la lévulose :



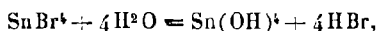
On pourrait objecter que cette réaction, présentée comme monomoléculaire, n'est pas telle en réalité, puisqu'elle n'intéresse pas un seul corps, mais deux corps (le sucre de canne et l'eau). Mais, comme elle ne s'effectue que dans une solution de sucre, où l'eau, en tant que dissolvant, est toujours en très grand excès, on peut négliger la petite quantité d'eau prenant part à la réaction chimique en présence de la grande quantité d'eau servant de dissolvant, et ne s'occuper que du changement de concentration du sucre. Dans le Tableau suivant, qui se rapporte à une solution de sucre d'une concentration initiale de 65,45, t désigne les temps de transformation (en minutes), x les quantités de substance transformées et K les constantes :

t .	x .	K .
15.....	3,00	1,33.10 ⁻³
30.....	5,75	1,34.10 ⁻³
45.....	8,50	1,33.10 ⁻³
60.....	11,00	1,34.10 ⁻³
75.....	13,50	1,36.10 ⁻³
90.....	16,00	1,35.10 ⁻³
105.....	18,50	1,37.10 ⁻³
120.....	20,75	1,37.10 ⁻³

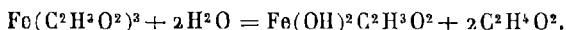
Les valeurs trouvées pour K montrent l'exactitude de notre

équation. Cette exactitude a été confirmée par l'étude de bien d'autres réactions encore (1).

On s'est beaucoup plus adressé aux processus de la Chimie organique qu'à ceux de la Chimie inorganique pour observer des vitesses de réaction. Les réactions qui ont lieu entre des corps inorganiques se prêtent généralement moins bien à la mesure des vitesses de réaction, *parce que les réactions qui se passent entre des ions sont instantanées*, et que, dans la Chimie inorganique (au contraire de ce qui a lieu dans la Chimie organique), la plupart des réactions se passent entre des ions; on y trouve relativement peu de processus concernant des corps non dissociés ou faiblement dissociés. Au nombre de ces derniers processus se trouvent, outre les *réactions entre les gaz*, certaines *hydrolyses* qui ne sont pas sans importance au point de vue analytique, par exemple la décomposition par l'eau des sels d'étain :



et la précipitation de l'acétate de fer obtenue en chauffant sa solution :



On peut également appliquer à de pareils cas la formule des réactions monomoléculaires, ainsi qu'il a été prouvé par Lorenz (2) pour le premier de ces exemples et par W. Herz (3) pour le second.

Traisons maintenant le cas de *réactions bimoléculaires*,

(1) En réalité, le processus aboutissant à l'interversion du sucre de canne semble être plus compliqué que ne l'indique l'équation de réaction donnée ici, et qui est d'ailleurs celle qui est généralement admise. Voir F. MEYER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. LXII, 1908, p. 59.

(2) R. LORENZ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. IX, 1895, p. 369.

(3) W. HERZ, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XX, 1899, p. 16.

c'est-à-dire de réactions intéressant deux corps. Si, dans une réaction bimoléculaire, on désigne par a et b les concentrations initiales et par x la quantité de substance transformée dans le temps t , la vitesse de réaction, étant proportionnelle au produit des concentrations, aura pour expression

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x).$$

L'intégration donne *

$$\frac{1}{t(a-b)} \log \text{nat} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \text{const.}$$

Si l'on emploie des quantités équivalentes des corps réagissants, si, par conséquent, a devient égal à b , l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$$

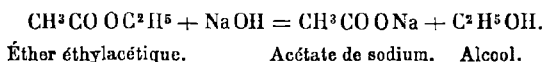
se change en cette autre plus simple :

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2,$$

dont l'intégration donne

$$\frac{x}{t(a-x)a} = \text{const.}$$

Le cas le plus important auquel s'applique cette formule est la saponification de l'éther éthylocétique, étudiée d'abord par Warder (1), puis par différents chimistes :



En étudiant de près cette réaction, on s'est convaincu

(1) WARDER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XIV, 1881, p. 1361.

que l'équation obtenue par intégration répond bien à la réalité, ce qui a pu être vérifié dans beaucoup d'autres cas encore.

Il y a une différence essentielle entre l'équation des réactions monomoléculaires et celle des réactions bimoléculaires, c'est que les constantes de la première sont indépendantes des unités de concentration choisies, tandis que les constantes de la dernière changent avec ces unités.

L'équation des réactions monomoléculaires

$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{a}{a-x} = \text{const.}$$

se transforme, si l'unité de concentration devient n fois plus grande, en celle-ci :

$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{na}{na-nx} = \text{const.};$$

n s'éliminant, on retombe sur l'équation précédente.

Si l'on modifie de même l'unité de concentration, l'équation des réactions bimoléculaires

$$\frac{1}{t(a-b)} \log \text{nat} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \text{const.}$$

prend la forme

$$\frac{1}{tu(a-b)} \log \text{nat} \frac{nbx(a-x)}{nan(b-x)} = \text{const.}$$

Après simplification, il reste un facteur n au dénominateur, de sorte que les valeurs des constantes sont changées.

Aux réactions trimoléculaires correspond une équation de la forme

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)(c-x).$$

Dans le cas le plus simple, celui où les corps réagissants se

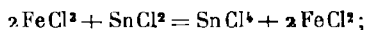
trouvent en quantités équivalentes, cette relation se simplifie et devient

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2;$$

par intégration, on a

$$\frac{1}{t} \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2} = \text{const.}$$

Noyes (1) a trouvé un exemple de ce cas dans la réduction du chlorure ferrique par le chlorure stanneux :



les valeurs corrélatives de t et de x , introduites dans le premier membre de l'équation ci-dessus, lui ont bien donné une quantité constante.

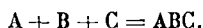
L'équation des réactions trimoléculaires s'applique également à l'oxydation des sels ferreux par le chlorate de potassium (2), oxydation qui n'est pas sans importance au point de vue analytique.

Si l'on connaît de très nombreux exemples de réactions bimoléculaires, les exemples de réactions trimoléculaires sont relativement rares. L'expérience a presque toujours montré que, là où l'on pouvait s'attendre à ce que la réaction fût trimoléculaire, elle était d'un ordre inférieur; en faisant usage de la formule des réactions trimoléculaires, on n'obtenait pas de quantité constante, tandis qu'on en obtenait une en employant une formule relative à une réaction moléculaire d'un ordre inférieur. Il faut en conclure que les corps n'ont qu'une faible tendance aux réactions compliquées, et que, là où des réactions compliquées se

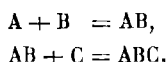
(1) NOYES, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XVI, 1905, p. 546.

(2) NOYES u. VASON, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XXII, 1897, p. 210.

produisent, le processus se simplifie par le fait que *la réaction se décompose en différentes parties, qu'elle s'échelonne*. Prenons, par exemple, la réaction

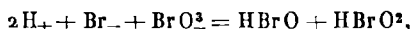


Elle paraît trimoléculaire, mais on peut la décomposer en deux réactions bimoléculaires :



et l'on a prouvé expérimentalement, dans des cas déterminés, l'existence de cette réaction échelonnée.

Les réactions tétramoléculaires sont, bien entendu, plus exceptionnelles encore que les réactions trimoléculaires. Cependant quelques rares processus, comme, par exemple, la réduction de l'acide bromique par l'acide bromhydrique



s'effectuent, dans des circonstances déterminées, d'une façon telle qu'on doit leur appliquer l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)(c-x)(d-x) \quad (1).$$

Mais on n'a pas trouvé beaucoup de réactions de cet ordre, et l'on n'a trouvé que tout à fait exceptionnellement des réactions d'un ordre supérieur (2).

Ces faits s'expliquent au moyen du calcul des probabilités. Pour qu'il se produise une réaction bimoléculaire, il suffit du concours de deux molécules, concours qui se réalise

(1) JUDSON and WALKER, *Journ. chem. Soc.*, t. LXXIII, p. 410. London, 1898.

(2) BUNZEL, *Americ. Journ. Physiol.*, t. XXI, 1908, p. 23. — LUTHER u. MAC DOUGALL, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. LXII, 1908, p. 199.

facilement, de sorte que les réactions bimoléculaires seront très fréquentes. Une réaction trimoléculaire a pour première condition le concours de trois molécules ; cette condition étant beaucoup plus difficile à remplir que la première, les réactions trimoléculaires seront beaucoup plus rares. Enfin, les réactions d'un ordre moléculaire plus élevé, exigeant le concours d'un nombre encore plus grand de molécules, seront encore bien plus exceptionnelles que les précédentes. Il semble donc qu'il y ait une borne à la complication des réactions.

Dans les cas que nous avons traités jusqu'à présent, l'hypothèse de la page 145 était réalisée, c'est-à-dire que les réactions se poursuivaient pratiquement jusqu'au bout dans une direction ; lorsqu'il en est autrement, *les formules représentant les vitesses de réaction sont plus compliquées ; pour une réaction monomoléculaire, on a alors*

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x) - K_1(b + x);$$

pour une réaction bimoléculaire,

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(a_1 - x) - K_1(b + x)(b_1 + x),$$

et ainsi de suite. On a pu vérifier expérimentalement que les expressions fournies par l'intégration de ces équations répondaient bien à la réalité, mais nous nous bornerons à cette brève indication, car les cas étudiés n'offrent pas d'intérêt au point de vue analytique.

La vitesse de réaction, comme le montrent nos équations, dépend de la concentration des corps réagissants et d'un facteur qu'on a appelé K et qui représente le coefficient d'affinité (la signification de ce coefficient a été donnée page 101). Si l'on veut faire varier la vitesse de réaction,

on peut atteindre ce but soit en faisant varier les concentrations, soit en faisant varier K . Il est clair qu'on ne peut faire varier les concentrations que dans certaines limites, et que ce n'est que dans ces limites qu'on pourra obtenir des variations de la vitesse de réaction au moyen de variations des concentrations. Quant à K , sa valeur dépend de plusieurs causes extérieures, qui souvent la font beaucoup varier : le dissolvant, la présence de corps étrangers, la température, la lumière et la pression. Nous allons indiquer brièvement dans quelle mesure elle dépend de chacune de ces causes.

Occupons-nous d'abord de *l'influence du dissolvant*. Cohen (1) a pu montrer que, si l'on dilue au moyen de gaz indifférents des gaz capables de réagir entre eux, ces gaz indifférents ne modifient pas la vitesse de réaction. Par contre, l'influence du dissolvant est très considérable sur les réactions qui ont lieu dans des systèmes liquides. C'est un fait bien connu que les corps solides, à l'état de siccité absolue, possèdent une vitesse de réaction si faible, qu'il est à peine possible de prouver qu'ils réagissent. Si l'on met en présence, par exemple, du chlorure de baryum et du carbonate de sodium complètement déshydratés, la réaction qui se produit est tellement lente, que, pratiquement, sa vitesse peut être considérée comme nulle. Si, au contraire, on mélange des solutions de chlorure de baryum et de carbonate de sodium, il se précipite instantanément du carbonate de baryum; la vitesse de réaction est devenue presque *infinie*. L'emploi d'un dissolvant permet donc de changer dans une mesure extrêmement grande la vitesse de réaction. Cette action du dissolvant provient sans doute d'une

(1) COHEN, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XXV, 1898, p. 383.

part de ce qu'il augmente la mobilité des particules réagissantes, d'autre part de ce que la dissolution sépare les molécules en ions électrisés, lesquels sont doués du pouvoir de réagir.

Fait extrêmement intéressant, des quantités même très faibles de *corps étrangers* exercent souvent une influence sur la vitesse de réaction. L'interversion du sucre de canne, dont il a été question à la page 147, se fait si lentement dans l'eau pure, qu'elle ne se prête pas à des mesures de vitesse; par contre, elle s'effectue avec une vitesse considérable (*voir* le Tableau de la page 147) quand la solution contient un peu d'acide. L'acide ne forme pas de combinaisons durables avec les corps réagissants, puisque, après l'interversion, on en retrouve dans la solution la quantité qu'on y avait mise. Il n'a donc qu'une action de présence, une action *accélérate*. Ce phénomène est désigné sous le nom de *catalyse* et le corps accélérant sous celui de *catalyseur*. Les exemples de catalyse abondent dans tout le domaine de la Chimie. Rappelons seulement le rôle joué par le platine finement divisé dans les allumeurs de gaz automatiques et dans la fabrication de l'acide sulfurique par contact, l'emploi du peroxyde de manganèse dans la préparation de l'oxygène au moyen du chlorate de potassium, celui du mercure ou de l'oxyde de cuivre dans le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, et celui du chlorure d'aluminium dans de nombreuses synthèses chimiques. Il y a aussi des cas où des quantités minimales de corps étrangers ralentissent les réactions. Ce phénomène est appelé *catalyse négative*, et le corps qui le produit *catalyseur négatif*. Mais les accélérations sont plus fréquentes et plus connues. Il y a un assez grand nombre de réactions qui semblent ne se produire qu'en présence d'un catalyseur, mais ce n'est là qu'une apparence, qui tient à

ce que, sans catalyseur, la vitesse de ces réactions est si faible, que pratiquement on peut la considérer comme nulle; d'après les principes de l'énergétique, *les catalyseurs ne peuvent pas faire plus que d'accélérer des réactions qui s'effectueraient également sans eux* (parfois très lentement). L'effet catalytique est plus ou moins exactement proportionnel à la concentration du catalyseur. L'action d'un catalyseur peut être augmentée ou diminuée par la présence d'un second catalyseur; elle peut aussi ne pas s'en trouver modifiée. Pour pouvoir s'expliquer le mode d'action d'un catalyseur, il faut étudier chaque cas en particulier (1).

L'élévation de *la température* a généralement pour effet d'accroître la vitesse de réaction. L'expérience a montré que, la plupart du temps, une élévation de température de 10° rend la vitesse de réaction de deux à trois fois plus grande. Aussi beaucoup de réactions bien connues qui se font facilement à la température ordinaire semblent-elles ne plus avoir lieu aux températures basses, tant leur vitesse y est faible.

La lumière peut également avoir une influence sur la vitesse de réaction. L'action accélérante qu'exerce la lumière sur la décomposition des sels d'argent est bien connue (photographie). La vitesse de deux réactions conduisant à un équilibre peut être accrue ou diminuée par la lumière dans une plus ou moins grande mesure. Il y a des réactions qui sont accélérées par des rayons d'une espèce et ralenties par des rayons d'une autre espèce (2).

La pression, ne modifiant que fort peu le volume des liquides, ne peut avoir qu'une influence très faible sur les

(1) Voir W. HERZ, *Katalyse (Ahren's Sammlung, Stuttgart, 1906)*.

(2) TRAUTZ, *Zeitschr. f. Wissensch. Photogr.*, t. IV, 1906, p. 351; *Physik. Zeitschr.*, t. VII, 1906, p. 899.

réactions qui se passent dans les systèmes liquides. Elle a, au contraire, une grande influence sur le volume des gaz. Voyons si elle influe également sur la vitesse des réactions qui se passent entre eux. Dans une réaction monomoléculaire de gaz à laquelle s'applique la formule

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x),$$

si l'on rend la pression n fois plus grande, les deux concentrations deviennent également n fois plus grandes, de sorte que la vitesse de réaction n'éprouve pas de changement. Par contre, dans une réaction bimoléculaire de gaz à laquelle convient la formule

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2,$$

si l'on rend la pression n fois plus grande, les changements de concentration deviennent n^2 fois plus grands, et la vitesse de réaction s'en trouve accrue. Dans les réactions moléculaires d'ordres plus élevés, une augmentation de la pression a nécessairement aussi pour conséquence un accroissement de la vitesse de réaction, et l'on peut dire d'une façon générale que, dans une réaction qui se passe entre m molécules, les vitesses de réaction sont entre elles comme les $m-1$ ^{ières} puissances de la pression.

Les considérations qu'on a développées jusqu'à présent se rapportent à des réactions qui ont lieu dans des systèmes homogènes. On ne peut pas dire grand'chose de général sur la marche des réactions dans les *systèmes hétérogènes*, car ici l'état de la surface et la vitesse de diffusion jouent un rôle très important.

Si l'on expose une poudre métallique à l'action d'un acide, la dissolution se fait très vite, parce que l'acide peut attaquer un très grand nombre de points à la fois. Un morceau

compact du même métal, avec sa surface relativement petite, se dissout beaucoup plus lentement dans le même acide, parce que le nombre des points où l'acide peut attaquer le métal est considérablement plus faible. Spring ⁽¹⁾ a même pu prouver que la vitesse de la dissolution du spath d'Islande par les acides est différente sur les faces qui diffèrent entre elles au point de vue cristallographique. Ainsi la vitesse de réaction ne dépend pas seulement des concentrations et du facteur K; elle dépend encore de la grandeur de la surface à chaque moment; la formule générale de la vitesse de réaction est donc

$$\frac{dx}{dt} = KS(a - x),$$

où S représente l'influence de la surface. On ne pourra, par conséquent, obtenir une quantité constante que tant que S, c'est-à-dire la surface, restera constante; à chaque grandeur de la surface correspondra une autre valeur des constantes, ce qui, naturellement, diminue beaucoup l'importance des constantes de réaction ⁽²⁾.

Les auteurs qui, dans les derniers temps, ont le plus appelé l'attention sur l'influence que *la diffusion* exerce sur la vitesse de réaction dans les systèmes hétérogènes sont Nernst ⁽³⁾ et son élève Brunner ⁽⁴⁾. S'il s'agit d'une réaction ionique entre deux phases, réaction qui, comme la plupart

⁽¹⁾ SPRING, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. I, 1887, p. 209; t. II, 1888, p. 13.

⁽²⁾ Il semble que des courants électriques locaux jouent également un rôle ici; mais, vu la complication de ces processus, on se contentera de renvoyer le lecteur aux travaux d'ERIKSON, AURÉN et PALMAER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XXXIX, 1902, p. 1; t. LVI, 1906, p. 689.

⁽³⁾ NERNST, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLVII, 1904, p. 52.

⁽⁴⁾ BRUNNER, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. XLVII, 1904, p. 56.

des réactions ioniques, se fait avec une vitesse trop grande pour pouvoir être mesurée, la vitesse de réaction est déterminée par la vitesse avec laquelle la pression de diffusion porte à la surface les corps réagissants, car ce n'est qu'à la surface, où les deux couches sont en contact, qu'une réaction peut avoir lieu entre ces corps. Par contre, dans une réaction chimique à marche lente, la vitesse de réaction à observer pourrait être déterminée à la fois par la vitesse de réaction proprement dite et par la vitesse de diffusion. Des considérations semblables s'appliquent à la vitesse de la dissolution des corps solides dans l'eau.

CONCLUSION

L'étude théorique approfondie de tous les problèmes de la Chimie analytique suppose la connaissance de toutes les parties de la Chimie physique, car la Chimie analytique utilise tous les genres de processus chimiques et met en œuvre toutes les ressources de l'expérimentation chimique. C'est pourquoi on a donné à cette monographie le caractère d'un Traité de Chimie physique, Traité incomplet, sans doute, par suite du nombre restreint de sujets qu'on a cru devoir y traiter.

La Chimie physique rend à la Chimie analytique deux genres de services : d'abord elle lui fournit des principes et des points de vue généraux auxquels on peut ramener les diverses réactions, dont la multiplicité était autrefois si déconcertante; ensuite, par le fait même qu'elle lui fournit ces principes généraux, elle l'incite à de nombreuses recherches expérimentales.

Au cours de son développement, la Chimie générale a constamment profité des ressources que lui offrait la Chimie analytique. Maintenant que la Chimie physique forme un ensemble quelque peu complet, elle est en position de rendre avec usure à la Chimie analytique l'aide qu'elle en a reçue. L'exemple de ces deux branches de la Chimie montre bien comme toutes les parties de notre Science sont étroitement unies.

INDEX

Pages.		Pages.
	Absolu (zéro)	9
	Acides	52, 55, 61
	— bibasiques	36
	— (degré de dissociation des)	53
	— (force des)	53
	— monobasiques	36
	Action chimique des masses	100
	Active (masse)	129
	Activité (facteur d')	36
	— optique	71
	Affinité (coefficient d')	101, 153
	Agrégation (changements d'état d')	4, 5, 6
	Agrégation (divers états d')	3
	Amorphes (corps)	4, 6, 88
	Analyse thermique	96
	Anion	38
	Anisotropes (états)	6
	Anode	28
	Anormales (densités de vapeur)	15
	Anormaux (poids moléculaires)	16, 17, 35
	Anormaux (poids moléculaires) de certaines catégories de corps dissous	35, 36
	Atomes	11, 12
	Avogadro (règle d')	11, 12
	Bases	51, 52, 36
	— monoacides	36
	— (force des)	53
	Bimoléculaires (réactions)	148, 153
	Binaires (composés)	36, 40
	Catalyse	155
	Catalyseur	155
	— négatif	155
	Catalytique (action)	156
	Cation	38
	Cathode	38
	Chimique (cinétique)	97
	— (dynamique)	97
	— (mécanique)	97
	— (statique)	97
	Cinétique chimique	97
	Cinétique (théorie) des gaz	19
	Coefficient de partage	134
	Colloïdales (solutions)	76
	Colloïdes	77
	— adjuvants	86
	— (précipitation des)	86
	— (poids moléculaires des)	80
	Combinaisons (méthode pour déceler l'existence de certaines)	96
	Complexes (ions)	57, 116
	Composés binaires	36, 40
	Composés ternaires	36, 40
	Condensés (systèmes)	127
	Conductivité électrique	43, 58
	— spécifique	43, 44, 45
	Congélation (abaissement du point de) des solutions	29, 92
	Congélation (point de)	28, 91
	Constante d'équilibre	103
	Corps dissous (couleurs des)	67
	— (degré de dissociation des)	43
	Corps étrangers (action des)	155
	Corps solides	4, 5

	Pages.		Pages.
Corps solides (solubilité des)	109, 132	Électrolytes amphotères	58
Couleur mixte de certaines solutions	68	— binaires	40
Couleurs des corps dissous	67	— ternaires	40
— des ions libres. 67, 68, 69	69	Électrolytique (dissociation)	38
Courbes de séparation	125	Électrons	12, 48
Cristalloïdes	77	Électronéutralité des solutions	47
Cristaux liquides	6	Équation d'état des gaz	10
— mixtes	95	— de van der Waals	20
Cryoscopie	29	Équilibre chimique	99
Densités de vapeur anormales	15	— complet	133
— — (détermination des)	13	— dans les systèmes gazeux	99
Dialyse	77	— dans les systèmes hétérogènes	119
Dialyseur	77	— dans les systèmes homogènes	99
Diélectrique (constante)	42, 82	— dans les solutions (détermination de l') basé sur le principe du partage	140
Diffusion	77, 78	— incomplet	134
— des colloïdes	77, 78	États anisotropes	6
— (pression de)	23	— isotropes	5
Dilatation (loi de la) des gaz par la chaleur	8	Eutectique (mélange)	27
Dilués (solutions)	27	— (point)	127
Dissociation (degré de) des corps dissous	43	Faraday (loi de)	38
— — des gaz	16	Force des acides	53
— des corps dissous. 37, 38	38	— des bases	53
— échelonnée	61	Fusion (diagramme de)	94, 127
— électrolytique	37	— (point de)	95, 126
— — (théorie de la)	37	Gay-Lussac (loi de)	8
— des gaz	16	— (loi des volumes de)	10
— hydrolytique. 58, 59, 60	60	Gaz (constante des)	10, 14
— (produits de la). 37, 105	105	— idéal	19
— (tension de) des hydrates salins	131	— (lois des)	7
Dissolution (pression de)	132	Gels	89
— (théorie de la). 22, 23	23	Guldberg-Waage (loi de l'action des masses de)	100
Disolvants (force dissociante des)	42	Henry (loi de)	133
Dynamique chimique	97	Hétérogènes (systèmes)	98
Ébullioscopique (méthode)	30		
Échelonnée (dissociation)	61		
Échelonnées (réactions)	152		
Électro-affinité	54		
Électrodes	38		
Électrolyse	38		
Électrolytes	38		

Pages.		Pages.
98	Homogènes (systèmes).....	30
143	Hydrates (le principe du partage dans le cas de solutions d').....	96
131	Hydrates salins (tension de dissociation des).....	44
90	Hydrogels.....	14
58, 59, 60, 117	Hydrolyse.....	11
117	— (degré d').....	14
58, 117	Hydrolytique (dissociation).....	136
90	Hydrosols.....	146
19	Idéal (gaz).....	155
147	Intervention.....	155
49, 50	Ioniques (réactions).....	134
66	Ionisation.....	73
44	Ions (cheminement des).....	71
57, 116	— complexes.....	24
67	— libres (couleurs des).....	63, 64
5	Isotropes (états).....	134
4	Isotropie.....	133, 134
44	Kohlrausch (loi de).....	134
125	Libertés.....	120
3, 4, 5	Liquides.....	122
6	— (cristaux).....	11
100, 129	Loi de l'action chimique des masses (Guldberg et Waage).....	11
7	— Boyle-Mariotte.....	16, 35
8	— Dalton.....	certains ca- tégories de corps dis- sous..... 35
73, 74	Loi de l'égalité des chaleurs de neutralisation.....	des colloïdes. 80
38	— Faraday.....	(détermination des) d'après le principe du partage. 140
8	— Gay-Lussac.....	(détermination des) des corps dis- sous..... 28
133	— Henry.....	des des gaz. 13
44	— Kohlrausch.....	30
73	— la thermonéutralité.....	30 (élévation du).
25	— van't Hoff.....	128
72	Magnétique (pouvoir rotatoire).....	124
7	Mariotte-Boyle (loi de).....	127
129	Masse active.....	127
100	Masses (action chimique des).....	23
100, 129	Masses (loi de l'action des) de Guldberg et Waage.....	29
97	Mécanique chimique.....	
127	Mélanges eutectiques.....	
23	Membranes semi-perméables.....	
29	Méthode cryoscopique.....	
30	Méthode ébullioscopique.....	
96	Méthode pour déceler l'existence de certaines combinaisons chimiques.....	
44	Mobilité des ions.....	
14	Mol.....	
11	Molécule.....	
14	Molécule-gramme.....	
136	Molécules doubles.....	
146	Monomoléculaires (réactions).....	
155	Négatif (catalyseur).....	
155	Négative (catalyse).....	
134	Nernst (principe du partage de).....	
73	Neutralisation (chaleur de).....	
71	Optique (activité).....	
24	Osmotique (pression).....	
63, 64	Oxydation.....	
134	Partage (coefficient de).....	
133, 134	— (principe du).....	
134	— (rapport de).....	
120	Phases.....	
122	— (règle des) de Gibbs.....	
11	Poids atomiques.....	
11	Poids moléculaires.....	
16, 35	— — anormaux.....	
certains ca- tégories de corps dis- sous..... 35	— — anormaux de.....	
des colloïdes. 80	— — (détermination des) d'après le principe du partage. 140	
(détermination des) des corps dis- sous..... 28	— — (détermination des) des gaz. 13	
30	Point d'ébullition.....	
30	— (élévation du).....	
128	Point de transformation.....	
124	— de transition.....	
127	— eutectique.....	

	Pages.		Pages.
Polarisation rotatoire.....	71	Sels	35
Polymoléculaires (réactions)...	152	Semi-perméables (membranes)...	23
Pouvoir réfringent moléculaire des solutions	71	Séparation hydrolytique... 58,	117
Pouvoir rotatoire.....	71	Solides (solutions)	91, 93
— — magnétique...	72	Sols.....	89
Précipités (formation des).....	110	Solubilité des corps solides. 109,	132
— (vieillessement des).	89	— (produit de).....	112
Réaction (capacité des gaz d'en- trer en).....	26	Solutions.....	22
— (capacité des ions d'entrer en).....	62	— diluées.....	27
— (vitesse de).... 100,	144	— isosmotiques.....	27
— (vitesse de) dans les sys- tèmes hétérogènes..	157	— isotoniques.....	27
— (vitesse de) dans les systèmes homogènes)	144	— solides..... 91,	93
— (influence des corps étrangers sur la vi- tesse de).....	155	— (théorie des).....	22
— (influence du dissolvant sur la vitesse de)..	154	Spectres d'absorption des solu- tions.....	71
— (influence de la lumière sur la vitesse de)..	156	Statique chimique.....	97
— (influence de la pression sur la vitesse de)..	156	Systèmes condensés.....	127
— (influence de la tem- pérature sur la vitesse de).....	156	Systèmes hétérogènes.....	98
Réactions anormales.....	56	— homogènes.....	98
— bimoléculaires.. 148,	153	Température absolue.....	9
— échelonnées	152	Tension de décomposition.....	56
— monomoléculaires ...	146	Tension de vapeur.....	32
— polymoléculaires....	152	— — (diminution de la).....	32
— tétramoléculaires ...	152	Ternaires (composés).... 36,	40
— trimoléculaires. 150,	151	Tétramoléculaires (réactions)..	152
Réductions..... 62, 63	64	Théorie cinétique des gaz....	19
Règle d'Avogadro..... 11,	12	— de la dissociation élec- trolytique	37
— de Gibbs.....	122	— des solutions.....	22
Rétrogradation de la concentra- tion d'une des deux espèces d'ions d'un électrolyte par l'ad- dition d'un autre électrolyte ayant des ions de la seconde espèce	109	— moléculaire	11
		Thermiques (changements)....	72
		Thermonéutralité	73
		Transformation (point de)....	128
		Transition (point de).....	124
		Tyndall (effet)	80
		Valence.....	48
		Valeur limite de la conducti- vité.....	45
		Van der Waals (équation de)..	20
		Van't Hoff (loi de).....	25
		Vieillessement des précipités... 89	
		Vitesse de réaction.. 100, 101,	144
		Volumes (loi des) des gaz....	10
		Zéro absolu	9

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
PRÉFACE.....	v
CHAPITRE I.	
Introduction. Définition des divers états d'agrégation.....	1
CHAPITRE II.	
Lois des gaz. Règle d'Avogadro. Détermination des poids moléculaires. Densités de vapeur anormales. Détermination du degré de dissociation. Équation de van der Waals.....	7
CHAPITRE III.	
Théorie des solutions. Lois de la pression osmotique. Détermination des poids moléculaires d'après l'élévation du point d'ébullition et l'abaissement du point de congélation.....	22
CHAPITRE IV.	
Poids moléculaires anormaux de certaines catégories de corps dissous. Théorie de la dissociation électrolytique. Degré de dissociation.....	35
CHAPITRE V.	
Loi de l'électroneutralité des solutions. Valence. Réactions ioniques. Définition des acides, des bases et des sels. Électro-affinité. Tension de décomposition. Ions complexes. Hydrolyse. Processus d'oxydation et de réduction.....	46

CHAPITRE VI.

- Ionisation et propriétés physiques. Couleur. Polarisation rotatoire. Loi de la thermonéutralité. Chaleur de neutralisation. 66

CHAPITRE VII.

- Solutions colloïdales. Vitesse de diffusion. Propriétés optiques. Poids moléculaires. Propriétés électriques. Préparation des solutions colloïdales. Précipitation des solutions colloïdales. Sols. Gels..... 76

CHAPITRE VIII.

- Solutions solides. Diagramme de fusion. Méthode pour déceler l'existence de certaines combinaisons..... 91

CHAPITRE IX.

- Divisions de la mécanique chimique. Systèmes homogènes et systèmes hétérogènes. Équilibre chimique. Loi de l'action des masses. Application aux dissociations des gaz..... 97

CHAPITRE X.

- Loi de l'action des masses et dissociation électrolytique. Rétrogradation de la dissociation d'un électrolyte par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui. Produit de solubilité. Diminution de la solubilité d'un électrolyte par l'addition d'un autre électrolyte ayant un ion en commun avec lui. Degré d'hydrolyse..... 106

CHAPITRE XI.

- Systèmes hétérogènes. Possibilité d'équilibres indiquée par la règle des phases. Applications de la règle des phases. Systèmes condensés..... 119

CHAPITRE XII.

- Composition des diverses phases dans un système hétérogène. Constance de la masse active des phases solides. Loi d'absorption de Henry. Principe du partage et applications de ce principe..... 129

CHAPITRE XIII.

Vitesse de réaction dans un système homogène. Équations des réactions monomoléculaires et des réactions polymoléculaires. Action de la chaleur et du dissolvant sur la vitesse de réaction. Catalyse. Vitesse de réaction dans un système hétérogène	144
CONCLUSION.....	160
INDEX.....	161