HAL
open science

La variation thermique du magnétisme de l'eau et de quelques solutions paramagnétiques

B. Cabrera, A. Duperier

To cite this version:

B. Cabrera, A. Duperier. La variation thermique du magnétisme de l'eau et de quelques solutions paramagnétiques. Journal de Physique et le Radium, 1925, 6 (4), pp.121-138. 10.1051/jphysrad:0192500604012100 . jpa-00205184

HAL Id: jpa-00205184

https://hal.science/jpa-00205184

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA VARIATION THERMIQUE DU MAGNÉTISME DE L'EAU ET DE QUELQUES SOLUTIONS PARAMAGNÉTIQUES

par B. CABRERA et A. DUPERIER
Laboratorio de Investigaciones fisicas. Madrid.

Sommaire. — L'ensemble des travaux sur la variation du paramagnétisme avec la température démontre la validité de l'équation de Curie-Weiss, $\chi\ (T + \Delta) = C$, dans de très grands intervalles de température.

Cette équation contient les deux constantes C et Δ. L'interprétation théorique de la première a été donnée par Langevin en s'appuyant sur des hypothèses aujourd'hui inacceptables. Cependant, sa formule est exacte expérimentalement et il est bien probable que l'explication se trouve dans la voie indiquée par Ehrenfest.

Pour ce qui concerne la constante Δ, elle a été interprétée par Weiss en admettant l'existence d'un champ moléculaire en rapport avec la densité des atomes paramagnétiques. Mais les mesures récentes de Foëx sur quelques solutions montrent son intervention dans quelques cas où il n'est pas possible de penser que les actions mutuelles des atomes paramagétiques soient sensibles.

Nous avons voulu approfondir cet intéressant problème en étudiant avec soin quelques solutions par la méthode de Faraday. Nous avons commencé par déterminer la variation de la susceptibilité de l'eau avec la température, ainsi que sa modification sous l'influence d'un sel dissous. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés dans cette partie du travail sont les suivantes :

a) La susceptibilité de l'eau diminue avec la température de sorte que, entre 20° et 80° C, on peut écrire

$$-\frac{\delta\chi}{\chi} = [1{,}67 + 0{,}0016\ (t - 20^\circ)]\ (t - 20^\circ).10^{-4}.$$

b) Cette variation dépend de la rupture des molécules polymérisés, de sorte que, en ajoutant un sel diamagnétique (chlorure de magnésium) qui provoque une diminution du nombre de molécules polymérisées, $\delta\chi/\chi$ se rapproche de zéro.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons étudié trois solutions contenant 0,3790, 0,1504 et 0,03028 g de chlorure de manganèse ; deux solutions avec 0,3690 et 0,0642 g (mesurées deux fois) de nitrate du même cation, et, en dernier, deux solutions de nitrate de nickel dont les teneurs étaient 0,4440 et 0,1243 g. Les résultats ont été les suivants :

a) Dans tous les cas, la loi de Curie-Weiss est satisfaite avec des valeurs de Δ qui sont, en première approximation, indépendantes de l'anion et de la concentration. Pour Mn^{++}, $\Delta = -25$ et pour Ni^{++}, $\Delta = -2$.

b) Au moyen de ces valeurs de Δ et des mesures précédentes de χ_m sur des solutions de ces sels, faites au même laboratoire, on a calculé la valeur de n.

$$n_{Mn} = 28{,}06 \pm 0{,}08, \qquad n_{Ni} = 15{,}96 \pm 0{,}05.$$

Ce dernier nombre est identique à celui (16) déjà connu, tandis que le premier est plus bas d'une unité que celui obtenu avec les sels solides de Mn^{++}. En outre, on voit que, d'après cela, le cas exceptionnel des solutions manganeuses disparaît.

Au point de vue de la théorie, il est évident qu'en général nous devons attribuer la constante Δ à une déformation de la couche superficielle de l'atome paramagnétique sous l'action des autres atomes combinés chimiquement avec lui (dans le cas des solutions, les molécules d'eau), déformation dont l'influence est bien compréhensible dans les théories dont celle d'Ehrenfest est le modèle.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0192500604012100

I

INTRODUCTION

1. — L'ensemble des travaux faits jusqu'aujourd'hui sur la variation thermique de la susceptibilité des corps paramagnétiques, démontre que la loi de Curie modifiée

$$\chi_m (T + \Delta) = C_m \tag{1.1}$$

est exacte dans de très grands intervalles de températures. C_m et Δ sont deux constantes caractéristiques du corps au point de vue magnétique ; T, la température absolue et χ_m, la susceptibilité moléculaire. C_m correspond aussi à la molécule gramme.

Langevin [1] a donné une interprétation théorique du paramagnétisme en appliquant les méthodes statistiques et admettant l'hypothèse de la liberté de rotation des molécules magnétiques. Cette théorie conduit à l'expression

$$\mu_0 = \sqrt{3 R C_m} \tag{1.2}$$

pour le moment μ_o de la molécule-gramme, où R est la constante des gaz pour la même masse.

Les hypothèses fondamentales de Langevin ne sont plus soutenables aujourd'hui, mais l'expérience a confirmé ses formules finales d'une façon éclatante. Ehrenfest [2] a cherché une nouvelle justification de la formule (**1.2**) moyennant un mécanisme intra-atomique qui permet l'orientation des axes magnétiques sans rotation de l'atome.

Malheureusement, son modèle donne pour la saturation magnétique la valeur 0,5 μ_o, au lieu de μ_o qui correspond à la théorie de Langevin, confirmée expérimentalement par Woltjer et K. Onnes [3]. Cependant, à notre avis, on peut la modifier de manière à ce que cette difficulté disparaisse, en retenant l'hypothèse du mécanisme interne d'orientation, dont nous pourrons voir l'importance à la fin de ce mémoire. Par exemple, si l'on admet que le magnéton de Weiss dénonce l'existence d'un principe d'organisation de chaque couche électronique, principe suivant lequel le moment magnétique est un multiple entier de cet unité, on peut considérer l'orientation de l'axe comme résultat de la superposition de deux phénomènes : premièrement, des sauts de valeur angulaire finie produits par inversion *in situ* du mouvement orbitaire des électrons ; en deuxième lieu, des changements angulaires continus et petits de tout l'atome autour des orientations d'équilibre. Naturellement, ces deux phénomènes doivent obéir à la loi statistique de Boltzmann.

2. — On doit à K. Onnes et ses collaborateurs l'introduction de la formule (**1.1**), qui, au fond, est essentiellement identique à celle obtenue par Weiss,

$$\chi_m (T - T_c) = C_m,$$

dans le cas des métaux ferromagnétiques au dessus du point de Curie T_c, comme conséquence de son hypothèse du champ moléculaire ; ceci induit à généraliser cette hypothèse au cas des corps paramagnétiques. Dans la théorie de Weiss

$$T_c = C_m N \rho,$$

formule qui suggère déjà la proportionnalité de Δ à la densité ρ, clairement établie par les expériences de Perrier et K. Onnes [4] sur les mélanges d'oxygène et d'azote liquides et

(1) *Ann. de Chim. et Phys.*, t. **5** (1905), p. 70.
(2) *Comm. Phys. Labor. Leiden*, supp. **44** b.
(3) *Proc. Acad. Amsterdam*, t. **26** (1923), p. 626.
(4) *Comm. Phys. Labor. Leiden*, n^{os} **139** c, d. (1914).

apparemment confirmée dans certains groupes de sels solides du même cation, dans lesquels la densité de celui-ci change largement. Cependant, dans ces derniers cas, la nature de l'anion a une influence spécifique évidente ([5]).

En ce qui concerne la nature du champ moléculaire, Weiss a fait remarquer fréquemment l'impossibilité de lui attribuer une origine magnétique directe, aussi bien à cause de sa grande valeur pour les métaux ferromagnétiques, que pour le signe positif de Δ dans la plupart des corps paramagnétiques. Dans une communication toute récente, Weiss ([6]) suggère la possibilité d'une action électrostatique introduite par l'orientation des molécules dans le champ magnétique.

Mais quelle que soit la nature du champ moléculaire, il est introduit sous l'hypothèse de la libre orientation des atomes paramagnétiques, hypothèse bien logique pour les fluides mais qu'il est difficile d'accepter pour les corps cristallisés. Weiss ([7]) a étudié l'effet d'une certaine énergie d'orientation dans ce cas et Foëx a insisté sur ce point de vue, arrivant à obtenir une interprétation des anomalies de la variation de μ avec T, aux basses températures, relativement à la loi (**1.1**) considérée comme phénomène normal. Foëx ([8]) pense que ces actions cristallines n'interviennent pas dans la constante Δ, qui continue à être une mesure du champ moléculaire, et, par conséquent, dépendant seulement des distances entre les atomes paramagnétiques.

Cependant, les résultats mêmes de Foëx pour les solutions viennent contredire ce point de vue théorique. Il est déjà difficile d'accepter que le champ moléculaire soit sensible pour des concentrations si faibles, pour lesquelles la densité des atomes paramagnétiques serait équivalente à celle qui correspondrait au moins à la formule $FeSO^4 (NH^4)^2SO^4$, $37 H^2O$, mais, en plus, les différences dans les valeurs de Δ pour le même sel dissous ne sont pas en rapport avec la concentration et, en dernier, il n'est pas possible de se rendre compte du rôle que peuvent jouer les impuretés ajoutées aux solutions.

3. — Ces résultats étaient assez suggestifs pour nous inciter à une étude soigneuse de la variation thermique des solutions, et ce sont les premiers résultats obtenus que nous communiquons dans ce mémoire. Le vrai problème est la variation de la susceptibilité du cation, mais pour l'atteindre, il faut éliminer les influences magnétiques de l'eau et de l'anion. En conséquence, nous nous sommes attachés tout d'abord à l'étude des sels pour lesquels l'application de la loi de Wiedemann était justifiée par la simplicité de son comportement magnétique quand on change la concentration. Mais comme, en tout cas, le coefficient de l'eau est aussi fonction de la température, nous avons dû commencer par le déterminer. En effet, les résultats qu'on trouve dans la littérature sont tout à fait contradictoires. Tandis que les anciens travaux de Du Bois ([9]), Jager et Mayer ([10]) et G. Piaggesi ([11]) avaient donné des coefficients thermiques négatifs, bien que discordants quant à leurs valeurs absolues, les mesures plus récentes de A. Piccard ([12]) et de Marke ([13]) conduisaient à des coefficients positifs et beaucoup plus petits. Piccard a trouvé, entre 0° et 100°C, une variation complexe qu'il a pu interpréter en supposant que l'eau est une solution de glace : aux environs de 20°C, le coefficient était + 0,00012. Marke, au contraire, arrive au coefficient constant + 0,0007 dans l'intervalle compris entre 0° et 136°C.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

4. — La méthode suivie dans ce travail a été celle d'attraction dans un champ non

([5]) *Trab. Labor. Madrid*, n° **43**. — *J. Chim. phys.*, t. **16** (1918), p. 490.
([6]) *C. R.*, t. **178** (1924), p. 739.
([7]) *C. R.*, t. **156** (1913), p. 1674.
([8]) *Thèse*, Strasbourg (1921).
([9]) *Wied. Ann.*, t. **95** (1888), p. 167.
([10]) *Wied. Ann.*, t. **67** (1899), p. 427, 707
([11]) *Physik. Zts.*, t. **4** (1903), 347-350.
([12]) *C. R.*, t. **155** (1912), p. 1497. *Thèse*, Zurich.
([13]) *Bull. Acad. Danemark* (1916), p. 395

uniforme, qu'on appelle fréquemment *méthode de Faraday*. Cet action est mesurée par un couple électrodynamique.

L'appareil est une balance de torsion constituée par un tube vertical d'aluminium *ab*

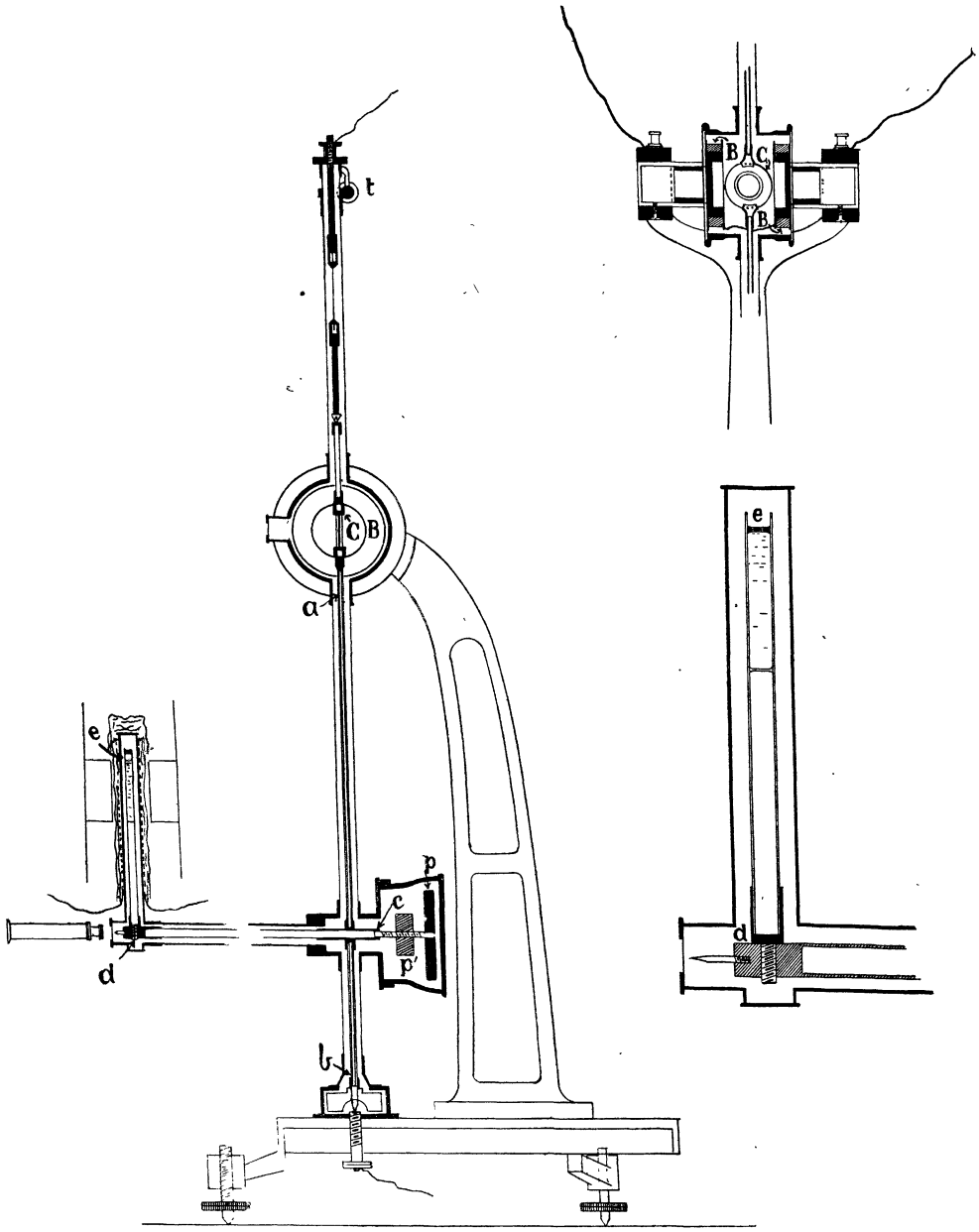

Fig. 1.

(fig. 1) librement suspendu à un fil de bronze phosphoré de longueur variable et de 0,2 mm de diamètre, sur lequel est fixé rigidement, près de l'extrémité inférieure, un autre tube horizontal dissymétrique *cd*. A l'extrémité du bras le plus long (50 cm), on visse le tube *de*, qui contient le corps à étudier. Sur l'autre bras, il y a deux contrepoids : l'un fixe, *p*, et l'autre p', qu'on peut déplacer longitudinalement.

L'extrémité inférieure de *ab* se termine par une pointe de cuivre plongeant dans une goutte de mercure et est munie d'un amortisseur à huile. Le contact de mercure est ainsi dans un bain d'huile.

A l'extrémité supérieure, on a fixé une bobine C qui reçoit le courant par l'intermédiaire du fil de suspension et du contact de mercure. Au centre de sa carcasse est fixé un miroir plan de 2 cm de diamètre.

La bobine C est concentrique avec un système de deux bobines. B, B', fixées sur la cage de la balance. Ces bobines forment avec C un dynanomètre de Helmholtz.

L'ensemble du système dont nous avons donné la description est enfermé dans une enveloppe protectrice qu'il faut mettre très exactement de niveau pour que le système mobile soit libre. Les déplacements angulaires de ce système sont mesurés sur une échelle munie d'une lunette, à une distance de 250 cm du miroir.

Ce que nous entendons par mettre de niveau l'appareil est une opération assez complexe. Elle comprend en premier lieu le réglage ordinaire de l'appareil au moyen des vis calantes. Ensuite, on rend horizontal le tube *cd* en déplaçant le contrepoids *p'*. Enfin, on tourne le fil de suspension pour centrer *cd* relativement à l'enveloppe extérieure. Ceci peut s'obtenir en faisant tourner la pince qui enserre l'extrémité supérieure du fil au moyen d'une vis tangentielle *t* (fig. 1).

Ajoutons encore que l'appareil est posé sur une plateforme très lourde de fer dont la hauteur peut être modifiée.

5. — Le liquide étudié est contenu dans un tube de quartz de 5 mm de diamètre intérieur, divisé en deux parties par une cloison horizontale. La partie supérieure constitue le vase renfermant le liquide et la partie inférieure, son support. Celle-ci est mastiquée dans une gaine en cuivre qu'on peut visser à l'extrémité du tub *cd*.

On ferme le vase soigneusement avec une goutte de paraffine fondue, versée après avoir extrait l'air du liquide, ou bien par un bouchon paraffiné qui n'est pas en contact avec le liquide si celui-ci peut être chimiquement attaqué par la paraffine (cas du nitrate de manganèse, par exemple).

L'enveloppe de cette partie de l'appareil est formée par un tube de laiton à parois épaisses sur lequel est bobiné un fil de cuivre isolé à l'amiante destiné au chauffage.

6. — Le champ magnétique est produit par un électroaimant de Weiss dont les noyaux ont 6 cm de diamètre et sont coupés en biseau. Il est fixé sur une plateforme en fer qui peut être déplacée micrométriquement sur des glissières normales à la direction de *cd*. L'erreur sur la position de l'électroaimant n'est pas supérieure à 0,01 mm. Comme on peut déterminer sur l'échelle un déplacement de 0,1 mm, qui correspond à une erreur de 0,01 mm pour la position absolue du tube étudié, on peut être sûr de trouver à chaque fois la même position du tube dans le champ magnétique à 0,01 ou 0,02 mm près.

On mesure le courant de l'électroaimant au moyen d'un ampèremètre, A_1, Siemens et Halske, shunté de façon convenable pour obtenir une déviation supérieure à cent divisions. La lecture est faite avec un viseur qui permet une précision relative supérieure à 1 pour 1000. Il n'est pas nécessaire d'en connaître la valeur absolue, la constante de l'appareil s'éliminant dans le calcul. On s'arrange de manière à se trouver, pour chaque liquide, dans les meilleures conditions pour la mesure du couple électrodynamique.

7. — Cette mesure dépend de celles des courants I_1 dans la bobine C, et I_2 dans les bobines B et B'. Le premier est déterminé par la méthode potentiométrique avec une précision de 0,1 à 0,2 millièmes sur la valeur relative. Il reste constant au cours de plusieurs expériences, et sa valeur absolue est toujours comprise entre 0,01 et 0,001 ampère.

C'est par la variation continue de I_2 qu'on arrive à équilibrer l'action du champ sur le système mobile. On lit sa valeur sur un milliampèremètre Siemens et Halske, A_2, avec le même viseur employé avec A_1. Par un choix convenable de I_1, on arrive toujours à faire cette lecture sur la moitié supérieure de l'échelle. Ainsi, l'erreur de cette lecture ne dépasse

pas 1 pour 1000. Evidemment, ceci sera l'erreur maximum sur le couple électrodynamique, proportionnel à $I_1 I_2$.

8. — Nous avons déjà dit comment est réalisé le dispositif de chauffage du liquide. Le grand volume (6 cm $\times$ 0,19 cm^2) de celui-ci, d'une part ; le petit espace que ce dispositif doit occuper, d'autre part, ne permettent pas d'obtenir commodément une température constante dans tout le liquide.

Nous avions d'abord pensé à employer un thermomètre à résistance mesurant la température moyenne du liquide, mais nous avons adopté finalement l'emploi d'un couple thermoélectrique cuivre-constantan, placé en un point fixe correspondant à peu près au maximum de température du dispositif de chauffage : on déterminait la force électromotrice au moyen d'un potentiomètre Cambridge Scientific Instrument. Afin de déduire de ses indications la température moyenne probable du liquide, nous procédions de la façon suivante.

Nous avons étudié la distribution de la température sur l'axe du tube chauffant sur une hauteur dépassant celle de la colonne liquide d'un centimètre de chaque côté. Cette étude, faite avec le même couple cuivre-constantan, donna le résultat consigné sur le tableau suivant :

	Hauteur en centimètres	Température en °C
	9	67,8
Extrémité supérieure du liquide.....	8	69,0
	7	71,4
	6	72,9
	5	73,6 (température ambiante : 19,0°C)
	4	74,2
	3	74,4
Extrémité inférieure du liquide.....	2	73,8
	1	72,7

Nous admettons que lorsque le liquide est en place, il prend la température moyenne entre celle des niveaux 2 cm et 8 cm. La valeur déterminée graphiquement est 73,1°C.

Nous supposons encore que la différence entre la température donnée par le couple, t_c, et la température moyenne du liquide, t_m, est proportionnelle à l'excès de celle-là sur la température ambiante, t_a, c'est-à-dire

$$t_m = t_c - 0{,}020\,(t_c - t_a)$$

On comprend déjà la raison pour laquelle nous avons étudié le tube chauffant à une température assez inférieure à la valeur maximum qu'on emploie dans ces expériences : même si notre hypothèse n'est pas exacte, il est bien probable que le facteur 0,020 donne un résultat moyen acceptable. D'après les résultats obtenus dans les solutions, nous croyons que les hypothèses utilisées pour le calcul de t_m sont d'accord avec la réalité, sauf une erreur possible sur la valeur du coefficient 0,020, que nous discuterons à la fin de ce mémoire.

9. — Soit K la constante de l'électrodynamomètre ; χ, la susceptibilité du quartz et ρ_1, sa densité ; χ_s et ρ, la susceptibilité spécifique et la densité du liquide, et χ_a, la susceptibilité de l'air. L'équation d'équilibre de la balance à la température absolue T sera

$$K(I_1 I_2)_T = \frac{1}{2}\left(\frac{\chi}{\rho_1} - \frac{\chi_{aT}}{\rho_1}\right)\int_t \frac{\mathrm{d}H^2}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}m + \frac{1}{2}\left(\chi_{sT} - \frac{\chi_{aT}}{\rho}\right)\int_s \frac{\mathrm{d}H^2}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}m. \qquad (9.1)$$

La première intégration est étendue à l'espace compris entre les parois du tube, et la seconde au volume du liquide.

A une autre température T', nous aurions une équation analogue et, si nous négligeons la dilatation du quartz, on obtient par différence

$$K[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]=\frac{1}{2}\frac{\chi_{aT'}-\chi_{aT}}{\rho_1}\int_t\frac{dH^2}{dx}dm+\frac{1}{2}\left[\chi_{sT}-\chi_{sT'}+\left(\frac{\chi_{aT'}}{\rho_1}-\frac{\chi_{aT}}{\rho}\right)\right]\int_s\frac{dH^2}{dx}dm. \quad (9.2)$$

Si l'on répète les mesures en l'absence du liquide, dans des conditions identiques quant au champ et à la température, on obtient

$$K[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]_V=\frac{1}{2}\frac{\chi_{aT'}-\chi_{aT}}{\rho_1}\int_t\frac{dH^2}{dx}dm, \quad (9.3)$$

et, par différence avec la relation précédente,

$$K[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]-K[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]_V=\frac{1}{2}\left[-\delta\chi_s+\left(\frac{\chi_{aT'}}{\rho'}-\frac{\chi_{aT}}{\rho}\right)\right]\int_s\frac{dH^2}{dx}dm. \quad (9.4)$$

De (9.4) et (9.1), on tire enfin

$$-\left(\frac{\delta\chi}{\chi}\right)_s=\frac{[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]-[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]_V}{[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_T]_V}\left(1-\frac{308P}{\rho T^2\chi}\times10^{-7}\right)$$
$$+\frac{308P}{\chi}\left(\frac{1}{\rho T^2}-\frac{1}{\rho' T'^2}\right).10^{-} \quad (9.5)$$

formule dans laquelle on a adopté, pour la susceptibilité de l'air, la valeur

$$\chi_a=308\frac{P}{T^2}.10^{-7},$$

où P représente la pression en centimètres de mercure.

En réalité, les mesures sur le tube vide, désignées avec l'indice V, n'ont pas été faites pour chaque température, parce que nous avons vérifié que le coefficient diamagnétique du quartz est indépendant de la température, de sorte que

$$\frac{[(I_1I_2)_T-(I_1I_2)_{T'}]_V}{(I_1I_2)_{TV}}=\frac{308P}{10{,}69}\frac{\frac{1}{T^2}-\frac{1}{T'^2}}{1+\frac{308}{10{,}69}\frac{P}{T^2}}, \quad (9.6)$$

où $10{,}69\times10^{-7}$ est la valeur la plus probable de la susceptibilité du quartz. Par conséquent, il suffit de faire la mesure à la température ambiante. De même, les variations que produisent les changements de pression atmosphérique sur la valeur de (9.6) sont tout à fait négligeables.

Pour la vérification de l'invariabilité du coefficient du quartz nous avons effectué plusieurs mesures avec le tube vide à la température ambiante et aux environs de 130°C. Dans le tableau suivant sont consignées les valeurs des premier et deuxième membres de (9.6) pour chacune de ces mesures :

T en °C	T' en °C	1er membre	2e membre	Δ
15,6	127,3	$12{,}4\times10^{-3}$	$11{,}4\times10^{-3}$	$-1{,}0\times10^{-3}$
16,3	130,4	10,8	11,4	+ 0,6
14,8	132,8	12,7	12,0	− 0,7
15,1	129,6	10,0	11,6	+ 1,3

10. — Avant chaque série de mesures, on a nettoyé soigneusement le tube au mélange chromique, à l'eau et avec le liquide même à étudier. La portion de celui-ci qui doit être soumise à la mesure, dont la hauteur dans le vase atteint à peu près 6,3 cm, est privée de l'air dissous ou adhérant aux parois par ébullition dans le vide. Le changement de con-

centration des solutions dû à cette opération est tout à fait négligeable. Immédiatement après, on ferme le tube avec une goutte de paraffine fondue ou un bouchon, comme nous l'avons indiqué auparavant.

L'expérience sans liquide a toujours été faite avec le vase très propre et sec, qu'on remplissait ensuite avec le liquide à étudier.

Pour chaque série de mesures, on visse le tube à la balance de torsion ; on règle l'appareil ; on vérifie sa liberté de mouvement et on fixe la position convenable du tube dans le champ magnétique. Cette dernière opération est double : premièrement, on repère la hauteur du tube dans le champ au centième de millimètre, au moyen d'un microscope fixé au support de l'électroaimant et visant un repère sur l'extrémité du bras *cd* de la balance ; en second lieu, on cherche la position de l'électroaimant pour laquelle l'action est maximum.

Avant chaque essai, on vérifie si les conditions antérieures n'ont pas changé, et l'on fait au besoin les corrections nécessaires. Lorsque tout est préparé, on détermine les valeurs de $(I_1\ I_2)$ qui sont employées dans les calculs, d'abord à la température ambiante, et ensuite à une température supérieure. Chacune de ces déterminations a été faite par le procédé suivant :

L'électroaimant est mis dans trois positions, écartées d'un millimètre, qui entourent le maximum de l'action du champ. Pour chacune de ces positions, on trouve quatre valeurs de $(I_1\ I_2)$ correspondant aux quatre combinaisons possibles des courants $I_1\ I_2$ de l'électroaimant. La moyenne de ces quatre valeurs doit être fréquemment corrigée à cause d'un lent déplacement du zéro pendant la série des quatre mesures de $(I_1\ I_2)$, déplacement qui ne dépasse jamais quelques dixièmes de millimètre. Ceci oblige à déterminer le zéro avant et après chaque série, en admettant que le déplacement soit une fonction linéaire dans l'intervalle. La correction dont nous parlons sera $\pm\, i\,d$, i étant la sensibilité, et $\pm\, d$, la position d'équilibre de la balance relativement au nouveau zéro.

III

RÉSULTATS POUR L'EAU

11. — Tout ce que nous avons dit a été appliqué à l'étude de l'eau. Nous

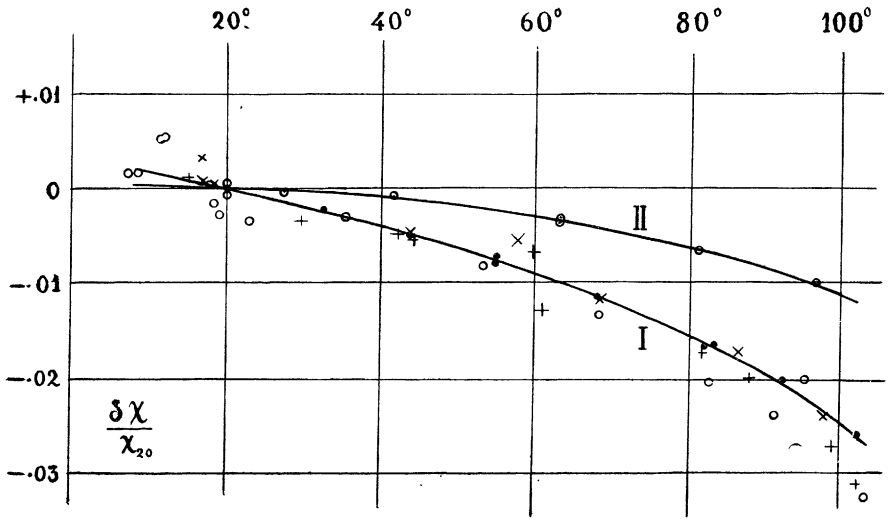

Fig. 5.

avons fait en tout quatre séries de mesures dont les résultats sont consignés dans le tableau I et portés, avec des signes différents, sur le graphique de la fig. 2. La méthode

opératoire a été la même pour toutes les séries, mais entre les trois premières et la quatrième (effectuée plus de deux années après), nous avons amélioré la balance de torsion en plusieurs points. On peut constater sur le graphique que les erreurs accidentelles de mesures ont été diminuées dans une proportion considérable.

Pour cette raison, la courbe I est tracée en tenant compte seulement de la dernière série (marquée sur la fig. 2 par le signe•). C'est d'elle aussi que nous avons déduit l'équation

$$-\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}} = [1{,}67 + 0{,}016\,(t - 20^\circ)]\,(t - 20^\circ) \times 10^{-4}$$

par la méthode de Cauchy dans l'intervalle de 20° à 80° C.

TABLEAU I.

1re SÉRIE		2e SÉRIE		3e SÉRIE		4e SÉRIE		
t en °C	$\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}.10^3$	t en °C	$\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}.10^3$	t en °C	$\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}.10^3$	T	$(I_1I_2).10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}.10^3$
15,0	+ 1,38	17,0	+ 2,9	7,1	+ 2,0	293,0	58,61	0,00
29,7	— 3,54	17,4	— 1,3	8,4	+ 2,0	305,8	58,42	2,06
42,1	— 4,76	18,5	+ 0,9	11,3	+ 5,0	316,8	58,21	5,45
44,1	— 5,87	44,3	— 4,7	11,8	+ 5,1	327,9	58,07	7,42
59,9	— 6,9	58,0	— 5,3	17,8	+ 0,5	328,0	58,05	8,12
60,9	— 12,9	68,4	— 12,1	18,6	— 1,4	340,9	57,85	11,71
81,5	— 17,2	86,3	— 17,0	19,2	— 2,7	355,3	57,61	16,66
87,7	— 19,8	98,6	— 24,4	20,0	+ 0,7	356,2	57,61	16,57
99,4	— 27,3			20,0	— 0,5	364,8	57,45	20,08
102,2	— 31,8			23,2	— 3,5	375,5	57,23	25,85
				35,2	— 3,1			
				53,4	— 8,4			
				68,7	— 13,5	$(I_1I_2)_{T_0}V = 28{,}68.10^{-5}$		
				82,6	— 20,6			
				91,3	— 24,1			
				95,3	— 20,1			
				103,3	— 32,7			

Le signe du coefficient coïncide avec les résultats des mesures déjà anciennes de Du Bois, Jäger et Meyer, G. Piaggesi; il est, par suite, opposé à celui trouvé par A. Piccard et Marke, différence à laquelle nous ne trouvons pas d'explication.

12. — Théoriquement, la susceptibilité diamagnétique est indépendante de la température, ce qui est d'accord avec l'expérience dans plusieurs cas (par exemple, celui du quartz). On cherche généralement l'interprétation des cas exceptionnels dans l'existence des changements de constitution physico-chimique qui font varier χ.

Dans cet ordre d'idées, il est logique d'attribuer la variation de susceptibilité de l'eau aux altérations de sa polymérisation avec la température. C'est l'hypothèse utilisée par Piccard pour interpréter ses résultats. Bien que nous n'ayons pas pu les confirmer, il faut tenir compte de la possibilité d'une influence de cette dépolymérisation sur les solutions aqueuses. En effet, la polymérisation de l'eau ne diminue pas seulement avec la température, mais aussi avec le nombre de molécules dissoutes. Par conséquent, il est bien possible que cet effet puisse changer apparemment dans quelque proportion le comportement des solutions paramagnétiques.

Pour analyser cette question, nous avons étudié une solution de chlorure de magnésium dont la concentration a été 28,3 pour 100. Le tableau II donne les valeurs de T et $(I_1 I_2)$ pour chaque expérience, et celle de — $[\delta\chi/\chi_{20^\circ}]_{aq}$ obtenue dans l'hypothèse d'une

susceptibilité χ_s indépendante de la température pour le sel et de l'applicabilité de la loi de Wiedemann. Celle-ci donne

$$\chi = m\chi_s + (1 - m)\chi_{aq},$$

de sorte que

$$\frac{\delta\chi_{aq}}{\chi_{aq}} = \frac{1}{1-m}\frac{\chi}{\chi_{aq}}\frac{\delta\chi}{\chi} = \left[\frac{m}{1-m}\frac{\chi_s}{\chi_{aq}} + 1\right]_{20^\circ}\frac{\delta\chi}{\chi}.$$

TABLEAU II.

Solution de chlorure de magnésium.

$m = 28{,}3$ p. 100; $\rho_{20} = 1{,}2516$; $(I_1I_2)_{T_0V} = 25{,}29.10^{-5}$; $\chi = -0{,}665.10^{-6}$; $\frac{\chi_s}{\chi_{aq}} = 0{,}736$.

T	$(I_1I_2).10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}.10^3$	$-\frac{\delta\chi_{aq}}{\chi_{aq}}.10^3$
293,0	54,77	0,00	0,00
303,1	54,68	— 0,02	— 0,02
300,2	54,70	+ 0,04	+ 0,05
314,7	54,58	+ 0,57	+ 0,73
336,4	54,35	+ 2,35	+ 3,03
354,1	54,17	+ 4,97	+ 6,41
369,9	54,00	+ 7,94	+ 10,23

La valeur de $\delta\chi/\chi$ est déduite de l'expérience par l'intermédiaire de la relation (**9**.4) et la parenthèse est une constante calculée à partir de la concentration et des susceptibilités du sel et de l'eau.

La courbe II de la figure 2 représente la variation de $-[\delta\chi/\chi]_{aq}$ avec T. La diminution notable de cette variation, indiquée par la courbe, est une conséquence nécessaire de l'action dépolymérisante de la température et du sel dissous.

Pour résoudre complètement ce problème, il faut faire une étude plus systématique du phénomène en employant des sels diamagnétiques plus solubles, et même des ions d'une grande capacité de solvatation, puisqu'il est bien probable qu'il existe dans ce cas une relation entre les deux phénomènes. Mais, pour ce qui nous intéresse actuellement, un calcul simple démontre que la diminution de $-[\delta\chi/\chi]_{aq}$ produite par les sels paramagnétiques, dont nous donnons ci-après les résultats, n'est sensible que pour les solutions des sels de Ni^{++}.

IV

RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES SOLUTIONS DES SELS PARAMAGNÉTIQUES.

13. — Nous avons choisi un sel de nickel (nitrate) et deux sels de manganèse (chlorure et nitrate) parce que les études antérieurement réalisées dans ce laboratoire sur la susceptibilité pour différentes concentrations ont démontré qu'aucun de ces deux cations ne produit de complexes dont la constitution change sensiblement avec la concentration. De plus, Ni^{++} donne un nombre entier de magnétons, tandis que Mn^{++} en solution prend un moment magnétique fractionnaire et plus grand que dans l'état solide, sans qu'on en ait trouvé l'explication.

On utilisait des sels très purs de Kahlbaum, dont une partie provenait de l'échantillon même employé dans les travaux précédents. On a titré directement les solutions les plus concentrées, tandis que les autres ont été préparées par dilution. Ces titrages ont été faites par la méthode électrolytique pour le nickel, et par la méthode volumétrique de Volhard dans le cas du manganèse.

14. — On peut déduire la valeur de $-[\delta\chi/\chi_{20^\circ}]_C$ pour le cation du sel dissous, de celle que donne l'équation (**9.4**) pour la solution. En effet, représentant par χ_s la susceptibilité du sel, on déduit de la loi de Wiedemann

$$\left[\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}\right]_s = \frac{1}{m}\left(\frac{\chi}{\chi_s}\right)_{20^\circ}\frac{\delta\chi}{\chi} + \frac{m-1}{m}\left(\frac{\chi_{aq}}{\chi_s}\right)_{20^\circ}\left[\frac{\delta\chi}{\chi_{20^\circ}}\right]_{aq} = K_T.$$

D'autre part, nous avons pour chaque température

$$\chi_c = n\chi_c + (1-n)\chi_c = [n\chi_c + (1-n)\chi_A]_{20^\circ}(1+K_T)$$

où χ_c et χ_A sont les susceptibilités des deux ions, et n, la masse du cation dans un gramme du sel.

Si nous admettons l'invariabilité de χ_A avec la température, nous tirons facilement de l'équation précédente :

$$\frac{\chi_{c,20^\circ}}{\chi_{c,T}} = \left[1 + K_T + \left(\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_{c,20^\circ}}K_T\right)\right]^{-1}. \qquad (\mathbf{14.1})$$

Le second membre de cette relation contient, entre parenthèses, la correction au binome $(1 + K_T)$ due à la susceptibilité de l'anion : cette correction est toujours petite et même, pour le cas de Ni^{++}, inférieure au centième. Par conséquent, nous pouvons adopter pour $\chi_{c,20^\circ}$ la valeur déduite du nombre théorique de magnétons.

Enfin, en admettant la loi de Curie-Weiss

$$\chi_{c,T}(T+\Delta) = C_m,$$

nous devons avoir

$$\frac{\chi_{c,20^\circ}}{\chi_{c,T}} = \frac{1}{293+\Delta}T + \frac{\Delta}{293+\Delta}; \qquad (\mathbf{14.2})$$

c'est-à-dire que la courbe qui donne $\chi_{c,20^\circ}/\chi_{c,T}$ en fonction de la température absolue doit être une droite, dont les coefficients contiennent la constante Δ, que nous nous proposons d'étudier.

15. — Les tableaux III à X, relatifs à chacune des solutions, contiennent : les résultats directs de l'observation, T et $(I_1 I_2)$; la valeur de $-\delta\chi/\chi_{20^\circ}$ déduite de (**9.4**) ; celle de $(1 + K_T)$, et le quotient $\chi_{c,20^\circ}/\chi_{c,T}$ obtenu par (**14.1**). On consigne aussi dans chaque tableau les valeurs des différentes constantes qui interviennent dans les corrections du calcul : concentration m ; densité de la solution ρ_{20° ; valeur approximative de χ pour le liquide, et le facteur $\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_{c,20^\circ}}$ qui intervient dans (**14,1**). La dernière colonne comporte les différences

$$\left(\frac{\chi_{c,20^\circ}}{\chi_{c,T}}\right)_{\text{obs.}} - \left(\frac{\chi_{c,20^\circ}}{\chi_{c,T}}\right)_{\text{calc.}}$$

TABLEAU III.

Solution de chlorure de manganèse.

$m = 3{,}028$ p. 100; $\rho_{20°} = 1{,}0250$; $(I_1 I_2)_{T_0 V} = -28{,}28.10^{-5}$; $\chi = 2{,}9.10^{-6}$;

$$\frac{1-n}{n}\frac{\chi_1}{\chi_c} = -2{,}68.10^{-9}.$$

T	$(I_1 I_2).10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1+K_T$	$\frac{\chi_{c,20}}{\chi_{cT}}$	Différence Obs.-calc.
293,0	79,66	0,00	1,0000	1,0000	$+ 7.10^{-4}$
300,7	75,93	34,91	0,9715	1,0294	+ 11 —
299,2	76,63	28,31	0,9769	1,0236	+ 9 —
297,9	77,49	20,34	0,9833	1,0170	— 8 —
298,5	77,31	22,06	0,9819	1,0184	— 16 —
311,5	71,17	79,52	0,9349	1,0696	+ 2 —
327,2	65,17	135,93	0,8885	1,1255	— 27 —
343,8	58,88	194,60	0,8400	1,1905	— 2 —
356,8	54,56	235,10	0,8064	1,2401	+ 4 —
373,1	49,50	282,46	0,7667	1,3043	+ 31 —
$\frac{\chi_{c20°}}{\chi_{c,T}} = 0{,}003769\ T - 0{,}1049$ $\Delta_1 = \Delta_2 = -27{,}8$					+ 64 — — 53 — $\pm 12.10^{-4}$

TABLEAU IV.

Solution de chlorure de manganèse.

$m = 15{,}035$ p. 100; $\rho_{20°} = 1{,}1385$; $(I_1 I_2) = -7{,}17.10^{-5}$; $\chi = 17.2.10^{-6}$;

$$\frac{1-n}{n}\frac{\chi_1}{\chi_c} = -2{,}68.10^{-9}.$$

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1+K_T$	$\frac{\chi_{c,20°}}{\chi_{cT}}$	Différence Obs.-calc.
293,0	217,54	0,00	1,0000	1,0000	0.10^{-4}
293,5	216,91	2,80	0,9973	1,0027	+ 8 —
294,1	216,78	3,38	0,9967	1,0033	— 8 —
294,5	216,37	5,21	0,9949	1,0051	— 5 —
308,4	204,86	56,57	0,9454	1,0578	+ 3 —
323,6	193,54	107,06	0,8966	1,1153	+ 11 —
343,0	181,34	161,41	0,8440	1,1848	— 18 —
359,3	171,75	204,22	0,8025	1,2461	— 13 —
375,6	162,70	244,51	0,7634	1,3099	+ 17 —
$\frac{\chi_{c,20°}}{\chi_{c,T}} = 0{,}003731\ T - 0{,}0931$; $\Delta_1 = \Delta_2 = -25{,}0$					$+ 39.10^{-4}$ — 44 — $\pm 9.10^{-4}$

TABLEAU V.

Solution de chlorure de manganèse.

$m = 37{,}90$ p. 100; $\rho_{20°} = 1{,}4175$; $(I_1 I_2) = -2{,}98.10^{-5}$; $\chi = 44{,}4.10^{-6}$;

$$\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -2{,}68.10^{-9}.$$

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{CT}}$	Différence Obs.-cal.
293,0	237,88	0.00	1,0000	1,0000	+ 16.10⁻⁴
300,3	231,87	24,96	0,9753	1,0253	— 2 —
300,5	231,21	27,70	0,9726	1,0282	+ 20 —
301,0	231,51	26,46	0,9738	1,0269	— 12 —
300,8	231,41	26,87	0,9734	1,0273	0 —
314,4	220,77	71,10	0,9296	1,0757	— 21 —
332.8	207,56	126,00	0,8752	1,1426	— 35 —
352,8	193,98	182,39	0,8193	1,2206	+ 3 —
370,8	183,22	227,11	0,7749	1,2905	+ 34 —
					+ 73.10⁻⁴
$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{CT}} = 0{,}003711\ T - 0{,}0890$; $\Delta_1 = -24{,}0$; $\Delta_2 = -23{,}9$					— 70 —
					± 16.10⁻⁴

TABLEAU VI.

Solution de nitrate de manganèse (1re série).

$m = 6{,}420$ p. 100; $\rho_{20°} = 1{,}0516$; $(I_1 I_2)_{Tor} = -6{,}89.10^{-5}$; $\chi = 4{,}68.10^{-6}$;

$$\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -3{,}62.10^{-3}$$

T	$[I_1 I_2]\ 10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{CT}}$	Différence Obs.-cal.
293,0	38,48	0,00	1,0000	1,0000	+ 3.10⁻⁴
289,2	39,10	— 13,77	1,0121	0,9880	+ 23 —
290,5	39,03	— 12,15	1,0107	0,9894	— 11 —
290,4	39.03	— 12,19	1,0107	0,9894	— 7 —
309,7	35,59	64,33	0,9433	0,0601	— 12 —
325,4	33,09	119,82	0,8944	1,1181	— 11 —
342,6	30,58	175,49	0,8451	1,1833	+ 7 —
360,2	28,38	224,31	0,8016	1,2475	0 —
					+ 33 —
$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{CT}} = 0{,}003688\ T - 0{,}0808$ $\Delta_1 = \Delta_2 = -21{,}9$					— 41 —
					± 9.10⁻⁴

TABLEAU VII.

Solution de nitrate de manganèse (2e série).

$m = 6{,}420$ pour 100 ; $\rho_{20^\circ} = 1{,}0516$; $(I_1 I_2)_{T_0 V} = -6{,}89.10^{-5}$; $\chi = 4{,}68.10^{-6}$; $\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -3{,}62.10^{-3}$.

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C.20}}{\chi_{C.T}}$	Différence Obs.-calc.
293,0	38,58	0,00	1,0000	1,0000	-4.10^{-4}
289,3	39,38	17,68	1,0155	0,9847	-20 —
290,8	39,03	9,94	1,0087	0,9913	-10 —
290,2	39,11	11,74	1,0103	0,9898	-2 —
289,3	39,16	12,85	1,0113	0,9888	$+21$ —
290,0	39,23	14,36	1,0126	0,9875	-18 —
290,5	38,96	8,41	1,0074	0,9927	$+15$ —
311,4	35,21	74,74	0,9342	1,0704	$+17$ —
327,3	32,91	120,74	0,8891	1,1247	-31 —
345,3	30,31	183,24	0,8382	1,1930	-16 —
361,5	28,23	229,30	0,7972	1,2544	-3 —
372,6	26,80	261,00	0,7688	1,3007	$+48$ —
$\frac{\chi_{CO}}{\chi_{CT}} = 0{,}003712T - 0{,}0872$; $\Delta_1 = -23{,}6$; $\Delta_2 = -23{,}5$.					$+101.10^{-4}$ -104 —
					$\pm 17.10^{-4}$

TABLEAU VIII.

Solution de nitrate de manganèse.

$m' = 36{,}90$ pour 100 ; $\rho = 1{,}3784$; $(I_1 I_2)_{T_0 V} = -2{,}98.10^{-5}$; $\chi = 30{,}30.10^{-6}$; $\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -3{,}62.10^{-3}$.

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C.20^\circ}}{\chi_{C\,T}}$	Différence Obs.-calc.
293,0	153,56	0,00	1,0000	1,0000	$+2.10^{-4}$
290,6	155,06	$-9{,}59$	1,0095	0,9906	-2 —
290,5	154,96	$-8{,}95$	1,0088	0,9912	$+8$ —
290,6	155,05	$-9{,}52$	1,0094	0,9907	-1 —
291,8	154,18	$-3{,}97$	1,0039	0,9961	$+8$ —
291,1	154,58	$-6{,}52$	1,0064	0,9936	$+9$ —
313,7	142,56	70,43	0,9305	1,0747	-29 —
327,8	135,27	117,07	0,8846	1,1305	-1 —
348,6	126,29	174,53	0,8278	1,2080	-8 —
359,9	121,93	202,44	0,8003	1,2495	-18 —
372,0	117,11	233,31	0,7698	1,2990	$+22$ —
					$+49.10^{-4}$ -59 —
$\frac{\chi_{C,20^\circ}}{\chi_{CT}} = 0{,}003759\,T - 0{,}1016$; $\Delta_1 = \Delta_2 = -27{,}0$.					$\pm 11.10^{-4}$

TABLEAU IX.

Solution de nitrate de nickel.

$m = 12{,}425$ pour 100 ; $\rho_{20°} = 1{,}1129$; $(I_1 I_2)_{T_0 V} = -28{,}23.10^{-5}$; $\chi = 2{,}35.10^{-6}$; $\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -8{,}80.10^{-3}$.

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}}$	Différence Obs.-calc.	CORRIGÉ $1 + K_T$	CORRIGÉ $\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}}$	CORRIGÉ Différence Obs.-calc.
293,0	63,40	0,00	1,0000	1,0000	-2.10^{-4}	1,0000	1,0000	-2.10^{-4}
294,7	62,77	6,96	0,9945	1,0055	— 6 —	0,9945	1,0055	— 5 —
294,1	62,96	4,92	0,9961	1,0039	— 1 —	0,9961	1,0039	0 —
294,0	63,05	3,95	0,9969	1,0031	— 6 —	0,9969	1,0031	— 5 —
294,4	62,75	7,18	0,9944	1,0056	+ 5 —	0,9944	1,0055	+ 5 —
307,6	57,79	61,70	0,9507	1,0513	+ 5 —	0,9509	1.0511	+ 7 —
326,1	51,90	126,69	0,8984	1,1120	— 28 —	0,8989	1.1114	— 27 —
344,3	46,29	188,37	0,8486	1,1766	— 13 —	0,8493	1,1756	— 11 —
360,1	41,85	237,09	0,8089	1,2337	+ 11 —	0,8099	1,2323	+ 12 —
370,0	39,29	265,11	0,7859	1,2694	+ 25 —	0,7869	1,2677	+ 25 —
					-56.10^{-4}	$\Delta_1 = \Delta_2 = -2{,}4$.		-50.10^{-4}
					+ 46 —	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}} = 0{,}00344\,T - 0{,}0084$.		+ 49 —
$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}} = 0{,}003463\,T - 0{,}0144$			$\Delta_1 = \Delta_2 = -4{,}2$		$\pm 10{,}2.10^{-4}$			$\pm 10.10^{-4}$

TABLEAU X.

Solution de nitrate de nickel.

$m = 44{,}40$ pour 100 ; $\rho_{20°} = 1{,}4886$; $(I_1 I_2)_{T_0 V} = -6{,}90.10^{-5}$; $\chi = 10{,}25.10^{-6}$; $\frac{1-n}{n}\frac{\chi_A}{\chi_C} = -8{,}80.10^{-3}$.

T	$[I_1 I_2].10^5$	$-\frac{\delta\chi}{\chi}.10^3$	$1 + K_T$	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}}$	Différence Obs.-calc.	CORRIGÉ $1 + K_T$	CORRIGÉ $\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}}$	CORRIGÉ Différence Obs.-calc.
293,0	126,25	0,00	1,0000	1,0000	$+3.10^{-4}$	1,0000	1.0000	$+2.10^{-4}$
290,1	127,61	10,21	1,0099	0,9903	+ 5 —	1,0098	0,9904	+ 5 —
290,8	127,60	10,13	1,0098	0,9904	— 18 —	1,0097	0,9904	— 19 —
291,2	127,33	8,17	1,0078	0,9922	— 13 —	1,0078	0.9924	— 13 —
290,4	127,05	6,01	1,0058	0,9943	+ 35 —	1,0058	0,9943	+ 33 —
290,3	127,31	7,96	1,0077	0,9925	+ 20 —	1,0077	0,9925	+ 19 —
306,8	120,50	43,41	0,9581	1,0433	— 30 —	0,9582	1,0432	— 30 —
323,2	113,33	97,40	0,9060	1,1028	— 5 —	0.9062	1,1024	— 4 —
343,2	105,68	155,07	0,8502	1,1743	+ 25 —	0,8507	1,1733	+ 22 —
362,4	100,01	199,26	0,8075	1,2358	— 19 —	0,8082	1,2347	— 19 —
375,0	95,88	228,80	0,7788	1,2809	0 —	0,7798	1,2793	— 2 —
					-88.10^{-4}	$\Delta_1 = \Delta_2 = +0{,}1$.		-87.10^{-4}
					+ 85 —			+ 81 —
$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}} = 0{,}003429\,T - 0{,}0049$; $\Delta_1 = -1{,}4$; $\Delta_2 = -1{,}3$					$\pm 16.10^{-4}$	$\frac{\chi_{C,20°}}{\chi_{C,T}} = 0{,}003417 + 0{,}0004$		$\pm 15.10^{-4}$

16. — Les courbes, dont les coordonnées sont T et $\chi_{C,20°}/\chi_{C,T}$, indiquent déjà que la loi Curie-Weiss est exacte, avec la même valeur de Δ pour toutes les solutions du même cation, mais la confirmation est plus sûre en calculant les coefficients de l'équation (14,2) au moyen de la méthode de Cauchy. Nous donnons cette équation au bas de chaque tableau, dont la dernière colonne donne les différences entre les valeurs observées et calculées de $\chi_{C,20°}/\chi_{C,T}$. La distribution de ces différences montre que les équations données représentent la loi de variation de χ_C avec des erreurs résiduelles toujours de l'ordre du millième.

On peut déterminer les valeurs de Δ au moyen de l'un quelconque des deux coefficients de la droite. Les erreurs accidentelles d'observation montrent déjà qu'on ne peut pas compter sur une précision supérieure à quelques dixièmes et, en effet, les deux valeurs obtenues pour Δ_1 et Δ_2 montrent entre elles au plus une différence de cet ordre. En outre, l'erreur systématique sur la température, dont nous avons déjà signalé la possibilité (§ 8), influe beaucoup sur ces coefficients. Comme nous l'avons dit, cette erreur provient d'une inexactitude possible du facteur 0,020. Mais, pour arriver à faire varier Δ entre $\pm$ 1,0, il faut admettre sur 0,020 une erreur de $\pm$ 0,003, ce que nous considérons comme la limite supérieure admissible. Encore est-il peu probable que cette dernière erreur change avec le liquide étudié.

Tout ceci fait supposer que la variation de Δ avec la concentration de la solution de chaque sel est un phénomène réel. Pourtant les sens opposés des variations indiquées pour les deux sels de Mn^{++} sont une difficulté sérieuse, aussi bien parce qu'on ne comprend pas simplement quelle peut être l'influence de l'anion, de même que pour les sens contraires du phénomène sur les deux nitrates de Ni^{++} et Mn^{++}. En tout cas, cette variation, si elle est réelle, a une influence secondaire, et nous pouvons affirmer en première approximation l'invariabilité de Δ pour chaque cation quel que soit l'anion et la concentration de la solution.

Nous devons revenir ici sur l'influence du sel dissous dans la variation thermique de la susceptibilité de l'eau. Le cas du chlorure de magnésium que nous avons étudié démontre que cette influence n'est sensible que pour les solutions de Ni^{++}. Evidemment nous n'avons pas les données nécessaires pour faire la correction correspondante sur les résultats de l'observation directe, à cause de ce que l'action dépolymérisante des différents sels n'est pas la même. Mais, certainement, nous aurons une première approximation si nous ne tenons pas compte de cette différence, en supposant que ladite action dépolymérisante est à peu près proportionnelle à la concentration de n'importe quel sel. C'est ainsi que nous avons fait le calcul des trois dernières colonnes des tableaux IX et X : pour le premier nous avons pris pour la variation de l'eau une courbe intermédiaire entre les courbes I et II de la figure 2, et pour le second, nous avons supposé que la dépolymérisation est complète et que la susceptibilité de l'eau ne change pas avec la température.

17. — Avec les précédentes valeurs de Δ, nous pouvons recalculer les nombres de magnétons des cations Ni^{++} et Mn^{++}, utilisant les mesures de χ pour des solutions à différentes concentrations faites dans ce laboratoire par la méthode de Quincke, calculées précédemment dans l'hypothèse de validité de la loi de Curie. A cette fin, nous avons ajouté $\chi_m\Delta$ à la constante primitive de Curie correspondante à chacune des solutions étudiées. Les valeurs de Δ ont été obtenues par interpolations de celles consignées dans ce mémoire. Les résultats de ce calcul sont contenus dans le tableau XI.

Pour Ni^{++}, la variation de n est petite, et nous ne pouvons pas attribuer une plus grande exactitude à la nouvelle valeur qu'à celle obtenue auparavant, parce que nous sommes dans les limites de l'erreur de la valeur du magnéton de Weiss. Le cas de Mn^{++} est beaucoup plus clair. Il n'y a pas de doute sur le nombre 28 de magnétons, plus petit d'une unité que celui obtenu pour les sels solides.

Si nous rappelons que la valeur de Δ pour les sels solides de Mn^{++} est positive, la croissance de n dans les solutions, simultanément avec la diminution de Δ, paraît être une loi générale qui, actuellement, ne peut pas être formulée avec précision, mais dont l'existence est suggérée aussi bien par ce fait que par les droites coudées qui représentent la forme

TABLEAU XI.

Nombre de magnétons.

A. SOLUTIONS DE $Mn(NO^3)^2$.

m	C_{Mn}	$-\chi_M \Delta$	n'	n
0.4809	4.357	0.419	29,34	27.90
0.3847	4,366	0,403	29.37	27.99
0,1832	4,332	0.369	29.26	27.99
0,0724	4,357	0,350	29.35	28,14
0.0397	4.372	0.348	29,39	28,19
0.0188	4,337	0,339	29,28	28.11
0.0073	4.339	0,340	29,32	28.15
		Valeur moyenne.....		$n = 28.07 \pm 0.09$

B. SOLUTIONS DE Cl^2Mn.

m	C_{Mn}	$-\chi_M \Delta$	n'	n
0,3845	4,358	0.359	29.35	28.11
0,2770	4,383	0.377	29.43	28,14
0.1566	4.380	0.390	29,42	28,08
0.0822	4.400	0,411	29,49	28.08
0.0537	4.363	0.412	29.37	27,95
0.0349	4.383	0.418	29,43	27,99
0.0157	4.407	0.422	29,51	28,06
0.0058	4.378	0.422	29.41	27.96
		Valeur moyenne.....		$n = 28,05 \pm 0.06$

C. SOLUTIONS DE $Ni(NO^3)^2$.

m	C_{Ni}	$-\chi_M \Delta$	n'	n
0,2470	1,298	0,006	16,02	15,98
0.1219	1,307	0,011	16.07	16,01
0.0452	1.297	0.013	16,01	15,93
0.0181	1,294	0,014	16.00	15,91
		Valeur moyenne.....		$n = 15,96 \pm 0,05$

plus générale de la courbe $(1/\chi, T)$, quand la température n'est pas très basse. Ces coudes montrent que les changements du moment magnétique d'un atome sont accompagnés d'une variation simultanée de Δ sans discontinuité de χ. Le parallélisme des changements des deux constantes est une conséquence nécessaire de ce que nous venons de dire.

Ajoutons encore que la relation linéaire trouvée par Foëx ([8]) sur les solutions de sulfate ferreux ammoniacal n'est pas seulement un cas particulier, pour lequel la loi en question est mieux définie, et sera peut-être l'expression quantitative de la dite loi.

18. — Au point de vue de l'interprétation physique de la constante Δ, l'indépendance de sa valeur relativement à la concentration a un intérêt particulier, parce qu'elle démontre que son origine doit être cherchée dans une action des atomes voisins de ceux de l'élément paramagnétique. Evidemment, l'hypothèse du champ moléculaire ne peut pas remplir cette condition et non plus celle des actions cristallines, quoique ces dernières ont sûrement une relation plus étroite avec le phénomène en question.

Les théories fondées sur l'hypothèse d'Ehrenfest (§§ 1 et 2) sont certainement celles qui conviennent le mieux dans ce but. En effet, la manière dont Δ intervient dans la loi (**1.1**) montre qu'elle est l'indice d'une variation de la probabilité d'orientation de l'axe magnétique sous l'action de H (augmentation s'il est négatif et diminution quand il est positif), variation bien compréhensible si l'on admet que les liaisons chimiques entre les atomes modifient la stabilité dynamique des configurations du système électronique d'où provient le moment magnétique.

A ce propos, il est utile d'appeler l'attention sur une série de publications récentes de Fajans ([14]) et de ses collaborateurs, dans lesquelles on démontre que la couche électronique superficielle des atomes est déformée quand ceux-ci sont liés dans une molécule et même s'ils sont en solution. Ces déformations sont particulièrement grandes pour les anions et les molécules neutres, mais elles se produisent aussi pour les cations, surtout pour ceux de la famille du fer, qui sont à notre point de vue les plus intéressants.

Sans doute, nous ne sommes pas encore en situation de formuler une théorie concrète de la constante Δ, avec les données expérimentales que nous avons déjà, mais nous croyons que tout ce que nous avons dit justifie le chemin indiqué pour y arriver. En outre, il y a encore plusieurs particularités des phénomènes, qui sont mieux compréhensibles avec les idées esquissées que par l'hypothèse du champ moléculaire. Par exemple, les valeurs plus petites de Δ pour les terres rares, dont le paramagnétisme provient d'une couche électronique plus profonde que pour la famille du fer : l'influence spécifique de certains anions sur elle, et même les transformations purement magnétiques à des températures bien définies, qui correspondent aux coudes dans les courbes $(1/\chi, T)$.

Cependant nous ne pensons pas qu'on doive renoncer à l'hypothèse du champ moléculaire, parce que nous ne voyons pas la façon de la remplacer dans l'interprétation de l'influence évidente que la densité des atomes paramagnétiques a sur la valeur de Δ, influence certainement moins nette qu'on ne l'a cru, mais qui à notre avis est indubitable.

Quant aux actions cristallines que Foëx suppose, avec tant de succès, pour rendre compte qualitativement des anomalies aux basses températures, nous avons dit qu'elles doivent être en étroite relation avec les autres dont nous parlons. Il n'existe entre elles que des différences de degré et nous pourrons sûrement préciser quantitativement les idées de Foëx aussitôt que nous aurons trouvé l'interprétation exacte de Δ.

([14]) *Naturwissenschaften*, t. **11** (1923), p. 165. — Fajans et Joos, *Zts. f. Phys.*, t. **23** (1924), p. 1.

Manuscrit reçu le 5 février 1925.