SOLUTIONS. SOLUBILITÉ. VI.

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — La forme de la courbe représentant une propriété d'un mélange dépend de la représentation adoptée pour la composition; on rappelle la distinction entre propriétés spécifiques et colligatives. On passe ensuite en revue diverses propriétés au point de vue de l'additivité en solution : densité, viscosité, tension superficielle, chaleur de mélange, chaleur spécifique, constante diélectrique, indice de réfraction, pouvoir rotatoire naturel, pouvoir rotatoire magnétique, absorption de la lumière. Chemin faisant on signale quelques applications de l'additivité ou de la non-additivité. En particulier, pour l'explication des gros écarts à l'additivité, il est nécessaire d'admettre la formation de complexes en solution.

I. Propriétés d'une solution. Sont-elles prévisibles à partir de celles des composants?

A. Propriétés. Courbes de propriétés.

Les propriétés d'un corps peuvent être rapportées à 1 g de substance; on parle alors de leur valeur *spécifique* P . Si la propriété est rapportée à une mole, on a la valeur moléculaire (ou *molaire*) P_M . On a évidemment $P_M = MP$ pour un corps pur, où M est la masse moléculaire du corps. Pour un mélange, on emploie la masse moléculaire moyenne définie par $M = xM_1 + (1-x)M_2$, où x est la fraction molaire du n° 1. Il existe une relation entre le titre τ et la fraction molaire x (1); c'est

$$\frac{\tau}{xM_1} = \frac{1-\tau}{(1-x)M_2} = \frac{1}{M}. \quad (4)$$

Pour représenter les variations d'une propriété avec la concentration du mélange, on emploie généralement des graphiques dont nous avons déjà vu de nombreux exemples; la valeur de la propriété est portée en ordonnée et celle de la concentration en abscisse. La forme de la courbe dépendra évidemment des coordonnées employées. Pour le choix de ces coordonnées, il y a lieu de distinguer entre les propriétés spécifiques et les propriétés colligatives.

Les *propriétés spécifiques* ont une valeur qui dépend du titre; un assez grand nombre de ces propriétés sont *additives*, au moins approximativement. Par définition, la propriété P (rapportée à 1 g) est additive si l'on a

$$P = \tau P_1 + (1-\tau)P_2. \quad (2)$$

(1) Dans l'Ouvrage de Timmermans (p. 110) on trouvera une Table permettant de passer de τ à x pour un mélange binaire; le lecteur trouvera au même endroit des réflexions beaucoup plus détaillées que les nôtres au sujet des « courbes de propriétés ».

Il est indiqué de représenter ces propriétés par des diagrammes où l'on porte P en fonction de τ . Si l'additivité est rigoureuse, le diagramme est une droite. La masse est évidemment rigoureusement additive; la chaleur spécifique l'est généralement aussi. Sur ces deux exemples, on voit que les propriétés spécifiques additives sont à peu près indépendantes de la nature chimique des composants.

Si l'on utilise la valeur moléculaire de la propriété, et si celle-ci est additive, il est facile de montrer que P_M est une fonction linéaire du rapport molaire x . Il suffit de porter les valeurs de τ et $1-\tau$ données par (1) dans (2) pour obtenir

$$P = \frac{xP_1M_1}{M} + \frac{(1-x)P_2M_2}{M},$$

c'est-à-dire

$$P_M = xP_{M_1} + (1-x)P_{M_2}. \quad (3)$$

La relation d'additivité subsiste donc quand on emploie les valeurs molaires, à condition d'exprimer les concentrations en fraction molaire (en moles pour une mole totale). Il est indiqué d'exprimer alors une propriété molaire en fonction de x . La forme des courbes de P en fonction de τ ou de P_M en fonction de x est la même. Si l'additivité s'applique, les courbes sont linéaires; si la déviation est positive pour P , elle l'est aussi pour P_M etc. L'écart à l'additivité est évidemment maximum pour une certaine proportion τ ou x . C'est cet écart à l'additivité qui est généralement intéressant à considérer, et non le maximum ou le minimum qui peuvent exister sur certaines courbes. Il pourra y avoir maximum de P par exemple quand l'écart sera positif et que les valeurs pour les corps purs seront suffisamment voisines.

On change évidemment la forme des courbes

quand on représente P en fonction de x ou P_M en fonction de τ ; il faut se garder de tirer dans ce cas aucune conclusion de la forme des courbes.

Les *propriétés colligatives* ont une valeur qui dépend du rapport molaire. Exemple : la densité d'un mélange gazeux. De même pour toutes les propriétés qui sont fonction de la masse moléculaire moyenne du mélange : abaissement cryoscopique, élévation ébullioscopique, pression osmotique, etc.

B. — Prévion des propriétés d'une solution.

Est-il possible de prévoir les propriétés d'une solution à partir de celles des deux composants ? Dans les exposés qui précèdent, nous avons répondu à cette question, en particulier pour la composition de la vapeur de la solution. Mais les solutions possèdent beaucoup d'autres propriétés.

Nous en passerons quelques-unes en revue en suivant l'ordre de Timmermans; le lecteur se reportera à cet auteur ou à Kremann pour plus de détails sur certaines de ces propriétés.

a. Propriétés mécaniques. — DENSITÉ ET VOLUME SPÉCIFIQUE. — Ce sont deux propriétés inverses l'une de l'autre. Par définition, le volume spécifique d'une solution idéale est additif. Il faudra bien noter que la densité n'est pas additive, c'est-à-dire ne varie pas linéairement avec le titre. On connaît un grand nombre de mélanges qui obéissent à la règle d'additivité : ce sont en général des mélanges de carbures entre eux ou de leurs dérivés de substitution [1]. A ce point de vue, le mélange méthanol-éthanol se comporte comme idéal. Le Tableau XIV a donné quelques-uns des ΔV observés pour $x = 0,5$. Il ne renferme pas le mélange benzène-cyclohexane ($\Delta V = 3$ pour 100), ni benzène-pyridine ($\Delta V = 2,5$ pour 100). La comparaison des ΔV et ΔP montre d'ailleurs que l'observation des ΔV n'est pas un procédé très précis pour décider de l'idéalité.

Quand la courbe volume spécifique $= f(\tau)$ s'éloignera beaucoup de la droite, le mélange sera loin de l'idéalité. C'est le cas par exemple des mélanges chloroforme-éther (Timmermans, p. 249), naphthaline-*m*-dinitrobenzène (Timmermans, p. 306), pipéridine-sulfocyanure d'allyle (Timmermans, p. 347). On expliquera cette courbure par les procédés déjà vus : existence d'une combinaison additionnelle dissociée, voisinage d'un point de démixtion, etc.

Beaucoup d'auteurs admettent d'ailleurs que le comportement normal est compatible avec une petite variation de volume lors du mélange. Van Laar a par exemple calculé ΔV en supposant que les deux composants et leur mélange obéissent à la formule de van der Waals. On écrit

$$v_x = b_x + (v_x - b_x) \quad \text{et} \quad \Delta v = v_x - [v_1(1-x) + v_2x].$$

Utilisant les valeurs de a_x et b_x données plus haut (Exp. III) et négligeant b_{12} , on obtient finalement

$$\frac{\Delta v}{RT} = \frac{[b_1(1-x) + b_2x]^2}{[(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2} - \left[(1-x)\frac{b_1^2}{a_1} + x\frac{b_2^2}{a_2} \right],$$

ΔV est nul pour $x = 0$, $x = 1$; il l'est aussi pour $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$, condition qui revient à l'égalité des pressions critiques si l'on admet la relation $p_c = \frac{a}{27b^2}$ (2). Comme cette condition n'est pas

forcément réalisée, il doit y avoir toujours un ΔV positif ou négatif, suivant le rapport des pressions critiques. C'est seulement quand le ΔV observé s'écartera de ce ΔV de van der Waals qu'il y aurait lieu de songer à une explication. Kremann donne (p. 175) un tableau où les ΔV sont comparés pour 13 mélanges; la concordance est généralement mauvaise; ce qui n'a rien d'extraordinaire, comme nous l'avons déjà dit à propos de l'usage de la formule de van der Waals pour les liquides.

Quand on a d'autres raisons de croire par ailleurs à une combinaison, on peut expliquer le ΔV par la variation du nombre des molécules qui accompagne la combinaison. C'est ce qui a été fait par Dolezalek et Schulze pour le célèbre mélange chloroforme-éther; ils ont montré que la combinaison se comportait comme ayant une densité constante de 1,082 alors que celle de l'éther est 0,7130 et celle du chloroforme 1,4846 à 20°.

Certains auteurs ont fait usage des coefficients de dilatation et de compressibilité; ces coefficients sont reliés directement à v , ce qui ne veut pas dire qu'ils soient additifs.

VISCOSITÉ ET FLUIDITÉ. — Ce sont aussi deux propriétés inverses; depuis Bingham (1908) on utilise assez fréquemment la fluidité $\varphi = \frac{1}{\eta}$.

On a proposé d'abord de considérer le frottement intérieur η comme la quantité intéressante et l'on a tracé des courbes de η en fonction de la concentration, sans distinguer nettement le titre de la fraction molaire; des centaines de mélanges ont été étudiés pour lesquels on a trouvé un peu pêle-mêle des courbes additives ou faiblement positives (benzène-toluène, benzène-CS₂, etc.), des courbes à déviation négative ou avec un minimum de η (benzène-éther, acétone-éther, etc.), des courbes à déviation positive ou avec maximum (éther-chloroforme, eau-éthanol, etc.).

Le type le plus fréquent est celui à déviation négative; on ne trouve pour ainsi dire de déviation positive que dans les cas où, pour d'autres raisons, on a déjà admis la formation de complexes. Nous

(2) Dans les formules de la théorie de Van Laar (Exp. III) on verra que la chaleur de mélange est également nulle quand la même condition est remplie.

renverrons à la monographie de Kremann pour la tentative d'explication des déviations négatives.

Devant l'accumulation des résultats qui n'obéissent pas à l'additivité de η , on a essayé celle de φ sous la forme $\varphi = \varphi_1\tau + \varphi_2(1-\tau)$, puis sous la forme $\varphi = \varphi_1\tau' + \varphi_2(1-\tau')$, où τ' est le pourcentage en volume, enfin des quantités d'autres formules dont on trouvera un exposé dans Kremann. Il ne semble pas que l'emploi de φ donne, pour la recherche de la constitution des mélanges liquides, de meilleurs résultats que celui de η .

Au vrai, on manque d'une bonne théorie de la viscosité des liquides; un essai dans ce sens est dû à Ward [2]. Il adopte une idée de Bernal d'après laquelle les propriétés d'un liquide dépendent de la coordinence moyenne de ses molécules ou atomes et des déviations à partir de cette moyenne. Cette théorie fournit entre η et T une relation de la forme $\eta = Ae^{B/RT}$. B semble constant pour les liquides à liaisons non dirigées, alors qu'il pourrait changer pour les liquides à liaisons dirigées. Par exemple pour l'eau un changement appréciable de η a lieu de 0° à 50°; les rayons X donnent une preuve directe du changement de coordinence dans ce cas. On reverra à ce sujet ce que nous avons dit dans le livre sur l'état liquide de la matière. Il est probable que, en effectuant certains mélanges, on change l'arrangement des molécules de l'un des composants, le nombre des voisins immédiats d'une molécule donnée (coordinence) change et avec lui les possibilités de glissement des molécules les unes sur les autres, sans qu'il y ait lieu de parler de dissociation ou d'association de complexes bien définis.

TENSION SUPERFICIELLE. — Les publications qui se rapportent à cette propriété sont de nouveau en nombre considérable.

Volkman (1882) a proposé de considérer la T. S. γ elle-même comme une propriété colligative additive; il pose donc

$$\gamma = \gamma_1x + \gamma_2(1-x). \quad (4)$$

Les vérifications de Whatmough [3] montrent qu'il y a plutôt un rapport constant entre le γ calculé par cette formule et le γ réel. On aurait donc

$$\gamma = R[\gamma_1x + \gamma_2(1-x)]. \quad (5)$$

En fait quelques mélanges obéissent à cette dernière formule: acétone-chloroforme; éther-chloroforme, benzène-toluène, etc. Ce sont des mélanges pour lesquelles la pression P de vapeur est additive ou montre une déviation négative. Beaucoup d'autres mélanges donnent des déviations négatives par rapport à (5); ce sont des mélanges à déviation négative de P comme $C_6H_6-CHCl_3$, ou positive comme $C_6H_6-CS_2$. En somme, beaucoup d'ambiguïté pour une formule qu'on doit regarder comme empirique.

Drucker [1] appelle l'attention sur la relation entre la T. S. et la pression interne, connue depuis Laplace; il suppose qu'on peut regarder à température constante, la T. S. comme inversement proportionnelle à la constante a de van der Waals: $a = \frac{k}{\gamma}$. Si l'on se rappelle alors la relation de van der Waals (Exp. III), on pourra poser

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1}x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}}x(1-x). \quad (6)$$

On doit alors vérifier que, dans toute l'étendue des (x) , γ_{12} est constant. Cela se vérifie bien pour $C_4H_4-CHCl_3$ (mélange de polysubstitués), pour C_6H_6 -éther (deux liquides à T. S. nettement différentes), pour acétone-chloroforme (système avec une combinaison). γ_{12} montre une « marche » nette pour éther- CS_2 , acide acétique-benzène (système avec un composant associé). La formule renferme en somme une constante de plus (γ_{12}) et les vérifications sont de ce fait meilleures. La base théorique n'est pas très sûre.

Un autre groupe de travaux concerne l'énergie superficielle molaire. Eötvös [5] considère sous ce nom l'expression $\gamma v^{2/3}$, où v est le volume molaire du liquide; $v^{2/3}$ est proportionnel à l'aire des faces d'un cube qui contiendrait une mole.

Nous rappellerons que cette expression a beaucoup servi entre les mains de Ramsay et d'autres pour mesurer le degré d'association. Il se trouve que, pour les liquides dits normaux, $\frac{d}{dt}(\gamma v^{2/3}) = K$,

où $K = 2,12$ environ pour $dt = 10^\circ$. Si $K < 2,12$, on admettait que le liquide est associé; exemple: $K = 1,0$ à $1,10$ pour les alcools. Pour un mélange, on a essayé d'abord l'additivité de l'énergie superficielle molaire. Kremann et Meingast [6] ont trouvé une additivité très bonne pour certains mélanges: acétate d'éthyle-acétate de méthyle; $C_6H_5Cl-C_6H_5Br$; *m*- et *o*-xylènes, etc. Il s'agit de liquides qui, à l'état pur, donnent des K bien constants. L'additivité serait vraisemblable pour des substances normales. Elle se conserve approximativement pour des mélanges où l'association et la combinaison sont faibles: nitrobenzène-diméthylaniline, benzène-toluène. On aurait des déviations seulement dans les cas de combinaison nette. On a l'impression d'une propriété peu sensible aux variations de la constitution moléculaire.

Nous avons rappelé ci-dessus des tentatives (Whatmough) destinées à raccorder les déviations de la pression de vapeur avec celles de la T. S. par rapport à une formule d'additivité plus ou moins empirique. Hildebrand a essayé cette comparaison à un tout autre point de vue. C'est celui de l'adsorption superficielle d'une substance dissoute. Une formule célèbre de Gibbs relie cette absorption superficielle à la variation de la T. S. du solvant

par addition d'un corps dissous. Elle s'écrit

$$\left(\frac{d\gamma}{dF_2}\right)_\sigma = -u_2 \quad (\sigma, \text{ surface du liquide}), \quad (7)$$

u_2 désigne le nombre de moles du corps dissous à ajouter quand on accroît la surface de la solution d'une unité et qu'on veut maintenir en même temps constante l'énergie libre partielle F_2 du corps dissous. On trouvera dans le traité de J. Duclaux [7] les essais de vérification de cette formule; Duclaux estime qu'aucun n'est convaincant. Il est possible que cela tienne pour une part à ce que les auteurs utilisent, non l'équation (7) qui utilise l'énergie libre, mais celle qu'on en tire en imaginant que $\frac{dF}{dx_2}$ est donné par la formule des gaz parfaits. Il est tout à fait certain que les solutions à forte adsorption superficielle sont précisément telles qu'elles n'obéissent pas à cette formule. On doit écrire l'équation de Raoult corrigée sous la forme $f_2 = \gamma_2(f_2^\circ \cdot x_2)$, où γ_2 est le coefficient d'activité; si l'on admet pour celui-ci la relation symétrique $\ln \gamma_2 = \beta x_1^2$, on aura

$$\ln f_2 = \ln f_2^\circ + \ln x_2 + \beta x_1^2.$$

En utilisant la relation

$$\left(\frac{d\gamma}{dx_2}\right)_\sigma = \left(\frac{d\gamma}{dF_2}\right)_\sigma \left(\frac{dF_2}{dx_2}\right)_\sigma \quad \text{et} \quad F_2 = RT \ln f_2 + \text{const.},$$

on tire facilement des équations précédentes

$$\frac{1}{RT} \frac{dF_2}{dx_2} = \frac{1}{x_2} - 2\beta x_1,$$

qui, portée dans (7), donne finalement la relation

$$\frac{d\gamma}{dx_2} = -u_2 RT \left(\frac{1}{x_2} - 2\beta x_1 \right). \quad (8)$$

Cette relation, pour $\beta = 0$, devient celle généralement admise par les physicochimistes qui mettent d'ailleurs la concentration en volume c à la place de x_2 .

$$u_2 = - \frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}. \quad (8')$$

On déduit de (8') que si γ diminue par addition du corps dissous (acides gras supérieurs dans l'eau), $u_2 < 0$, il y a donc adsorption superficielle du corps dissous.

Si la loi de Raoult ne s'applique pas, $\beta \neq 0$. Pour une valeur donnée de $\frac{d\gamma}{dx_2}$, u_2 est d'autant plus grand que $\left(\frac{1}{x_2} - 2\beta x_1\right)$ est plus petite. Si les déviations de Raoult sont positives, $\beta > 0$; donc l'existence de déviations positives favorise l'adsorption du corps dissous, aussi bien que la variation de γ avec la concentration.

On peut relier ce résultat aux différences de pression interne entre solvant et corps dissous.

Si l'on admet, au moins qualitativement, l'hypothèse de Drucker citée ci-dessus, on peut dire que de fortes différences de T. S. indiquent de fortes différences de P. I., donc des déviations de la loi de Raoult qui, d'après les formules de l'exposé III, sont positives.

Nous avons d'ailleurs vu que de fortes déviations de Raoult conduisaient à une démixtion des deux liquides. Hildebrand considère que la formation d'un film absorbé superficiel est la première manifestation d'une tendance à la démixtion.

b. Propriétés calorifiques. — CHALEUR DE MÉLANGE. — Par définition, elle est nulle pour une solution idéale; certains auteurs ont seulement observé la variation ΔT de la température lors du

Fig. 1.

mélange dans les proportions molaires 1:1; ce sont de tels ΔT qui figurent dans le tableau rappelé plus haut. Timmermans admet que si $\Delta T < 10$, le mélange peut être considéré comme idéal. Il cite des exemples où ΔT est nettement plus grand, bien que le mélange doive être considéré comme idéal: 4° pour le mélange isopentane-isopropyléthylène; $30,5$ pour benzène-cyclohexane. En fait, il faudrait observer les chaleurs de mélange pour diverses compositions; on trouve ainsi des cas comme ceux des figures 1 à 4 et qui se réfèrent aux mélanges chloroforme-alcool, chloroforme-éther, benzène-alcool, aldéhyde-alcool.

Les explications suggérées pour ces courbes anormales sont analogues à celles qui expliquent les ΔV .

On se reportera à l'exposé III pour voir ce que van Laar dit de la chaleur de mélange; pour lui l'anomalie ne commence que si la chaleur calculée par son équation ne coïncide pas avec la valeur expérimentale. Il est bien évident que l'explication

le van Laar repose encore une fois sur une équation l'état peu sûre pour un liquide.

positif correspond à une chaleur trop faible et inversement.

Fig. 2.

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — Elle semble varier de façon linéaire pour des solutions idéales. C'est par exemple le cas pour les mélanges *o*- et *m*-xylènes, méthanol-éthanol. On trouve cependant des anomalies, comme chlorobenzène-bromobenzène, où les courbes de *C* à 20°, 40°, 60°, 80°, ne sont pas linéaires

Fig. 3.

alors que la chaleur de mélange est nulle et que la pression de vapeur totale à 0° et 110° est bien linéaire. On trouve aussi des courbes avec maximum comme chloroforme-alcool (T., p. 429) et des courbes variables avec *T* comme chloroforme-acétone (T., p. 254), etc.

La chaleur spécifique n'est pas une propriété très sensible. Elle n'est pas de plus indépendante de la chaleur de mélange. Comme la solution tend vers l'idéalité à température élevée, Q_M diminue en valeur absolue; c'est seulement à *T* élevée que dQ est la vraie chaleur spécifique. Autrement un Q

c. Constantes électriques. — **CONSTANTE DIÉLECTRIQUE.** — Nous avons développé suffisamment cette question plus haut à propos des recherches de Debye, Wolf, etc.

Fig. 4.

Rappelons simplement que les divers auteurs qui se sont occupés de la C. D. des mélanges organiques ont donné des résultats assez divergents. Quelques mélanges réputés idéaux donnent, soit une courbe très arrondie, comme méthanol-éthanol, soit même une courbe avec minimum de ϵ , comme toluène-*m*-xylène. Le mélange chloroforme-éther, pour lequel une combinaison au moins existe donne une courbe avec maximum très accentué.

Des recherches récentes de Laurent [8], faites à l'imitation de celles de Job que nous verrons plus loin, ont utilisé systématiquement la C. D. comme propriété susceptible d'additivité. En opérant en solution benzénique, on a pu montrer que la courbe de la C. D. en fonction du rapport molaire présentait des singularités dans certains cas.

Il faut remarquer que, d'après la théorie, ce n'est pas ϵ qui doit être additif, mais la polarisation molaire. On a l'impression que le sujet est entièrement à reprendre; les méthodes de mesure ont fait des progrès considérables et il est inadmissible que des divergences aussi fortes entre les divers auteurs subsistent dans la littérature.

CONDUCTIVITÉ SPÉCIFIQUE. — D'après Timmermans, *K* serait additif pour des mélanges idéaux. Exemple : hexane-heptane. En général les corps organiques sont très peu conducteurs et il n'est pas impossible que les impuretés jouent un grand rôle dans les mesures.

d. Constantes optiques. — INDICE DE RÉFRACTION. — De nouveau ici, quelle est la grandeur additive ? Timmermans admet que l'indice n peut être une fonction linéaire de la concentration en poids pour un mélange idéal. C'est le cas pour éthanol-méthanol; mais la courbe du mélange acide palmitique-acide stéarique présente une inflexion (T., p. 133). Il n'y a aucune raison théorique pour que n soit additif. On sait au contraire qu'on accorde une certaine importance à la réfraction spécifique, pour laquelle on a essayé les expressions de Gladstone : $\frac{(n-1)}{d}$ et de Lorentz : $\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. Ces expressions sont peu variables avec T pour un liquide organique, alors que n l'est beaucoup. Pour un mélange ce serait cette réfraction spécifique qui serait additive en fonction du titre. Les chimistes emploient plus fréquemment la réfraction molaire de Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$. La R. M. du mélange serait additive et l'on aurait

$$R = R_1 x_1 + R_2 (1 - x_1).$$

On a cherché à vérifier cette règle d'additivité en opérant sur des mélanges tels que benzène-toluène, sur des dissolutions du même corps (hydrate de chloral, etc.) dans divers solvants; la littérature à ce sujet est très importante; nous signalons seulement quelques Mémoires [9]. De tous ces travaux il résulte que la formule d'additivité s'applique à peu près quand on emploie les R. M. de Gladstone ou de Lorentz. En fait les variations sont faibles dans tout le domaine de concentration et la R. M. n'est pas un bon critère d'idéalité.

POUVOIR ROTATOIRE NATUREL. — Le pouvoir rotatoire spécifique d'un liquide pur est $[\alpha] = \frac{\alpha}{d\rho}$, où α est la rotation lue en degrés, d l'épaisseur traversée en dm, ρ la densité de la substance. Pour les solutions dans un solvant inactif, on emploie la formule $[\alpha] = 100 \frac{\alpha}{dp}$, où p est le poids dissous dans un dl de solution. Pour que la définition soit complète, il faut ajouter la température d'observation et la longueur d'onde de la lumière. La rotation molaire est généralement définie comme $[\alpha] \frac{M}{100}$.

La relation d'additivité porte dans ce cas le nom de Biot. Cette relation peut se vérifier nettement pour des mélanges d'analogues comme ceux des carbures d'hydrogène qu'on trouve dans les huiles essentielles. Cette vérification prend une allure intéressante quand on fait usage des mesures de dispersion rotatoire. La nécessité de telles mesures devient évidente si l'on songe que l'on se trouve souvent en présence, non des antipodes optiques purs, mais d'un mélange des deux inverses. Dans ce cas, la rotation spécifique peut prendre toutes

les valeurs entre $[\alpha]$ et $-[\alpha]$. Supposons au contraire qu'on mesure la rotation pour deux couleurs pour lesquelles l'isomère droit a les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$. Soient $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ les rotations spécifiques déduites des mesures, et désignons par τ la proportion en poids du corps droit dans 1 g de mélange.

La formule d'additivité de Biot donne dans ce cas

$$[\alpha]_1 = \tau[\alpha]_1 + (1 - \tau)[\alpha]_1 = (2\tau - 1)[\alpha]_1$$

et

$$[\alpha]_2 = (2\tau - 1)[\alpha]_2.$$

D'où

$$[\alpha]_1 : [\alpha]_2 = [\alpha]_1 : [\alpha]_2.$$

Le rapport de dispersion pour le mélange est le même que pour les corps purs. Ce rapport est donc

Fig. 5.

caractéristique de l'espèce chimique. Cette règle, énoncée par Darbois [10] a été vérifiée sur un grand nombre de corps. Citons par exemple les différents camphres artificiels qui ont des pouvoirs rotatoires très variables, mais toujours même dispersion; ils sont formés d'une même substance, plus ou moins racémisée pendant la préparation.

DISPERSION ROTATOIRE D'UN MÉLANGE. CAS DE DEUX COMPOSANTS. — Deux corps différents ayant pour une certaine radiation les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ sont mélangés; le titre du premier est τ . D'après la formule d'additivité, on a dans ce cas

$$[\alpha] = \tau[\alpha]_1 + (1 - \tau)[\alpha]_2, \quad (9)$$

pour le pouvoir rotatoire du mélange. Traçons (fig. 5) les courbes de dispersion rotatoire des deux composants et celle du mélange, intermédiaire entre les deux autres. Menons l'ordonnée correspondant à la radiation en question; on a

$$\frac{CA}{CB} = \frac{[\alpha]_1 - [\alpha]}{[\alpha] - [\alpha]_2},$$

ou, d'après (9),

$$\frac{CA}{CB} = \frac{(1-x)}{x}.$$

Le rapport est indépendant de l'ordonnée choisie; la courbe du mélange divise les ordonnées comprises entre les courbes des composants dans un rapport constant. Le résultat est vrai également si les courbes n° 1 et n° 2 sont les courbes de deux mélanges; il permet la construction de toutes les courbes de la série à partir de deux quelconques d'entre elles.

Fig. 6.

Le résultat précédent peut être mis sous une forme géométrique très simple; si l'on trace sur la figure 5 une deuxième ordonnée, qui coupe les courbes en A', B', C', les trois droites AA', BB', CC' sont concourantes. Pour appliquer ce dernier énoncé, on prendra deux ordonnées quelconques (fig. 6) et on portera sur ces deux droites les pouvoirs rotatoires spécifiques mesurés pour deux radiations et correspondant aux diverses fractions d'une distillation ou d'une cristallisation. Si les différentes fractions sont des mélanges de deux constituants, les droites sont concourantes et réciproquement, si les droites sont concourantes, il y a des chances pour que les mélanges contiennent deux constituants seulement.

Il a été fait de nombreuses applications de ce diagramme (4) et le fait qu'il s'applique montre que les mélanges sont effectivement idéaux.

VARIABILITÉ DU POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE. TENTATIVES D'INTERPRÉTATION. — La définition de $[\alpha]$ ne peut avoir de l'intérêt que si $[\alpha]$ est constant pour une substance déterminée et une longueur

d'onde fixe; c'est à peu près le cas pour le sucre dans l'eau, le camphre dans l'éther, etc. Mais les exceptions à la loi de Biot sont très nombreuses, à tel point que Landolt avait proposé de renoncer à cette loi et d'employer, pour chaque corps, des formules empiriques reliant la rotation à la concentration. Cette position n'est pas défendable quand on voit les résultats que donne la loi de Biot sous la forme du diagramme rectiligne dans l'étude des mélanges.

On a bien proposé des théories physiques pour expliquer les écarts constatés par expérience. Nous signalerons par exemple que, suivant Born et Gans, ce ne serait pas $[\alpha]$ qui serait constant, mais $\frac{[\alpha]}{n^2 + 1} = \Omega$, où n est l'indice de réfraction du mélange actif. Ce serait de même cette quantité qui serait additive dans les mélanges. Les théories physiques du pouvoir rotatoire [11] montrent qu'une faible variation dans la position des oscillateurs moléculaires doit produire une forte variation de $[\alpha]$. Cette idée a été développée très complètement par Beckmann et Cohen [12], qui ont évalué l'influence exercée par les moments électriques des molécules du solvant. La quantité Ω est appelée « rotivité » par ces auteurs; il y aurait une relation entre la rotivité et la constante diélectrique pour un gaz, ou entre la rotivité et la polarisation molaire pour un liquide. On a ainsi étudié la variation de $[\alpha]$ pour certains corps actifs dissous dans des solvants mixtes, benzène-nitrobenzène, etc., analogues à ceux utilisés ci-dessus par Trieschmann pour l'étude des solubilités. D'une façon générale, ces tentatives n'expliquent que de petits écarts du pouvoir rotatoire.

Devant l'échec de ces théories physiques pour l'explication des écarts importants, il paraît sage de garder la loi de Biot et d'essayer une explication physicochimique portant sur les modifications subies par le corps dissous.

Quand $[\alpha]$ n'est plus constant, il peut arriver que, au lieu d'avoir une espèce chimique en solution, il y en ait deux, en équilibre mobile suivant la concentration et la température. Cela semble le cas pour les solutions d'acide tartrique dans l'eau, les solutions de camphre dans divers solvants, etc. Le diagramme précédent s'applique.

Les recherches de Lucas et de ses collaborateurs (1928-1933) sur les esters tartriques, phénylsucciniques, etc., ont permis de généraliser ce diagramme et de montrer que certains corps dissous existent sous trois formes en solution, les formes ayant des pouvoirs rotatoires et des dispersions différentes. Dans un composé du type $\text{RCOO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOR}$, la liaison du milieu est mobile; la rotation des deux groupes terminaux l'un par rapport à l'autre n'est pas continue; il peut exister des états plus stables correspondant aux structures isomériques.

On voit que l'usage du pouvoir rotatoire naturel donne des renseignements beaucoup plus « fins »

(4) Étude des carbures des huiles essentielles, des bornéols de synthèse, etc.

que ceux tirés des diverses propriétés vues précédemment. Il est à remarquer qu'aucun cas n'a été signalé où le corps dissous était associé, bien qu'il s'agisse nettement souvent de substances polaires.

Dans certains cas, les variations de $[\alpha]$ sont énormes et résultent indubitablement d'une combinaison corps dissous-solvant. Comme la plupart des cas signalés se rapportent à des solutions électrolytiques, nous différerons leur étude.

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE. — Pour un liquide pur, dans un champ magnétique H et sous une longueur L , la rotation du plan de polarisation est, d'après Verdet, $\alpha = \Lambda HL$. Λ est la « constante de Verdet » qu'on exprime généralement en minutes d'angle. On considérera aussi le pouvoir rotatoire spécifique $[\Lambda] = \frac{\Lambda}{d}$ et le pouvoir rotatoire molaire $[\Lambda]_M = [\Lambda] \cdot M$. D'après de Mallemann [13], pour un gaz peu comprimé, $[\Lambda]_M$ prend sensiblement une valeur constante $[\Omega]_M$; de Mallemann propose de l'appeler *rotativité*. Comme les mesures sont généralement faites à l'état liquide, on trouve que $[\Lambda]_M$ est généralement très supérieure à $[\Omega]_M$ et, en tenant compte du champ moléculaire, on établit la relation $[\Omega]_M = \frac{9n[\Lambda]_M}{(n^2+2)^2}$, où n est l'indice de réfraction du liquide. Si l'on forme la rotativité spécifique $[\Omega] = \frac{9n[\Lambda]}{(n^2+2)^2}$, on peut démontrer que $[\Omega]$ est additive dans un mélange. Quand les (n) des deux constituants sont voisins, la règle d'additivité prend la forme proposée par Verdet qui écrivait $[\Lambda] = [\Lambda]_1\tau + [\Lambda]_2(1-\tau)$. Mais quand les (n) sont assez différents, la règle de Verdet ne s'applique plus, c'est l'additivité des $[\Omega]$ qui s'applique, comme l'a montré Suhner [14] pour les mélanges CS_2 -heptane.

ABSORPTION. — Quand un faisceau lumineux monochromatique tombe sur la surface d'un liquide absorbant, l'intensité de la lumière qui pénètre dans le liquide diminue au fur et à mesure de la pénétration. Toutes les mesures effectuées jusqu'ici sont d'accord avec la *loi de Lambert* qui spécifie que cette diminution s'effectue suivant une loi exponentielle. On aurait ainsi à la profondeur x

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = ax; \quad (10)$$

a est le coefficient d'absorption. D'autre part, si le liquide est une solution à concentration (volumique) c d'un corps absorbant dans un solvant non absorbant, l'absorption est liée à la concentration par la *loi de Beer* qui s'écrit

$$a = \varepsilon c. \quad (11)$$

Si c est exprimé en g par litre, ε est le « coefficient

d'absorption *spécifique* ». Si c est exprimée en moles par litre, ε est alors le coefficient d'absorption (ou d'extinction) *molaire*. Toute mesure d'absorption a pour but la mesure de a et, en admettant l'exactitude de la loi de Beer, la mesure de ε . Les courbes de a ou ε en fonction de λ sont les « courbes d'absorption ». Les mesures effectuées pour une série d'épaisseurs, de concentrations et de longueurs d'onde permettent de voir si ε est indépendant de c pour un λ donné.

Si la solution renferme deux substances absorbantes, on admet que les coefficients d'absorption a s'ajoutent; si la loi de Beer s'applique aux deux substances, on a

$$a = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2.$$

S'il s'agit d'un mélange de deux corps différents et si τ est le poids du premier dans 1 g de mélange, le coefficient d'extinction *spécifique* du mélange est donné par la relation

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \tau + \varepsilon_2 (1 - \tau).$$

Il en résulte que la courbe d'absorption du mélange divise les ordonnées comprises entre les courbes des corps purs dans un rapport constant. Cette relation se vérifie bien pour les mélanges d'éosine et d'érythrosine.

Supposons ensuite que la substance dissoute soit susceptible d'exister en solution sous deux formes en équilibre, comme dans le cas des indicateurs colorés; quand on modifiera les conditions d'équilibre, on passera d'une forme à l'autre, mais les courbes d'absorption devront se modifier en respectant la propriété géométrique précédente. Réciproquement, si cette propriété est vérifiée, il y a des chances pour que la solution renferme deux constituants seulement.

Il ne semble pas que l'emploi du graphique rectiligne vu plus haut pour le pouvoir rotatoire ait été signalé pour l'étude de l'absorption. Quelques auteurs ont aperçu un cas particulier de la relation géométrique ci-dessus; quand les courbes d'absorption des deux composants se coupent en un point, les courbes des mélanges passent nécessairement par ce point. C'est le cas par exemple pour les formes jaune et rouge du méthylorange. On peut être certain que l'application systématique des principes ci-dessus rendrait des services. Il est même tout à fait probable que la généralisation de Lucas pour les mélanges de trois constituants s'appliquerait aussi. Un cas de ce genre semble être celui des complexes cuproammoniacaux.

Les applications que Job a faites de la méthode que nous allons exposer ont été toutes relatives à des complexes absorbants. La « propriété » mesurée était le coefficient d'extinction de la solution.

II. Théorie de Job.

L'explication des déviations négatives par Dolezalek comporte un certain nombre d'hypothèses; en particulier, on suppose l'existence d'une combinaison à laquelle on attribue une certaine formule. La théorie de Job [15] repose également sur un certain nombre d'hypothèses; mais elle a l'avantage de renseigner sur la formule du composé et sur la stabilité.

C'est une théorie de la méthode dite « des variations continues ». Elle a été exposée, non pour les mélanges de deux corps purs, mais à propos de solutions de deux corps A et B dans un solvant inerte. Si l'on trouve une formation de composés dans ces conditions, il y a des chances pour que cette formation soit encore plus nette avec les corps purs. On suppose qu'un complexe prend naissance suivant l'équation

avec

$$m\alpha = qs \quad \text{et} \quad n\beta = qt. \quad (13)$$

La loi d'action de masses appliquée à (14) donne

$$[A_{\alpha}]^m [B_{\beta}]^n = K [Z]^q, \quad (14)$$

où les $[]$ désignent les concentrations molaires, $[Z]$ étant $[A B]$.

On prépare deux solutions de A et B dont les concentrations volumiques, en molécules simples, sont respectivement Γ et $p\Gamma$. On mélange un volume $1-x$ de la première avec x de la seconde et l'on suppose le mélange effectué sans variation de volume.

Les teneurs en A et B du mélange sont alors respectivement

$$\Gamma(1-x) = \alpha[A_{\alpha}] + s[Z], \quad (15)$$

$$p\Gamma x = \beta[B_{\beta}] + t[Z]. \quad (16)$$

Pour Γ et p donnés, $[Z] = f(x)$; on obtiendra le maximum de $[Z]$ en écrivant $\frac{d[Z]}{dx} = 0$. La différentiation de (14), (15), (16) et l'élimination de $\frac{d[A_{\alpha}]}{dx}$ et $\frac{d[B_{\beta}]}{dx}$ donnent

$$-m\beta[B_{\beta}] + np\alpha[A_{\alpha}] = 0. \quad (17)$$

L'élimination de $[A_{\alpha}]$, $[B_{\beta}]$, $[Z]$ entre (14), (15), (16) et (17) fournit la relation qui donne le x correspondant à $[Z]$ maximum. On trouve ainsi

$$\frac{\Gamma^{m+n-q} p^{n-q} m^n n^n}{\alpha^m \beta^n (nps - mt)^{m+n-q}} [(t+sp)x - t]^{m+n} = K [n - (m+n)x]^q, \quad (18)$$

où l'on peut d'ailleurs tenir compte des conditions (13).

Le x_M dépend en général de Γ , c'est-à-dire de la concentration des solutions que l'on mélange; il en sera indépendant si

$$(t+sp)x - t = n - (m+n)x = 0. \quad (19)$$

Les deux valeurs de x données par les équations (19), doivent être égales, ce qui exige $\frac{sp}{t} = \frac{m}{n}$ ou,

en tenant compte de (13), $\beta = p\alpha$ ou encore $\frac{\Gamma}{\beta} = p \frac{\Gamma}{\alpha}$. Cette condition revient à dire que les solutions mélangées sont équimoléculaires en A et B . C'est à cette condition seulement que la composition x_M correspondant à Z maximum sera la composition même du complexe.

Il faudra donc faire varier x en mélangeant ces deux solutions équimoléculaires et chercher quelle valeur de x donne la concentration maximum du complexe. Si l'on peut mesurer Z pour chaque solution, on trouvera facilement celle qui donne Z_M . Si cette mesure n'est pas possible directement, on cherchera à mesurer une propriété P de la solution. Si P ne dépend que de Z , on retombe sur le cas précédent. En général, P dépendra à la fois de Z et des concentrations de A et B non combinés. Job propose alors de comparer la valeur de P mesurée à celle qui se calculerait par additivité à partir des constituants simples. Il considère la différence

$$y = f\{(A_{\alpha}), [B_{\beta}], [Z]\} - f\left[\frac{\Gamma}{\alpha}(1-x), 0, 0\right] - f\left[0, \frac{p\Gamma x}{\beta}, 0\right],$$

et il cherche pour quelle valeur de x on obtient le maximum ou le minimum de y . Il montre ensuite que cet x_M ne peut coïncider avec celui du maximum de $[Z]$ que si P est de la forme

$$P = a[A_{\alpha}] + b[B_{\beta}] + \varphi(z),$$

où a et b sont des constantes. P est donc additif au sens que nous avons déjà employé, par rapport aux deux constituants des solutions mères.

Job a fait lui-même la critique de la méthode, montrant qu'il ne faut pas mesurer une propriété quelconque. De plus il faut supposer : 1° qu'en solution, A et B ont une formule fixe et indépendante de Γ ; 2° qu'il se forme un seul complexe; 3° que la loi d'action de masses est applicable en employant les concentrations. En pratique, il faudra employer, pour la recherche de x_M , plusieurs valeurs de Γ et voir si x_M reste fixe. De plus, en opérant avec des solutions non équimoléculaires ($p \neq 1$), on déterminera de même le x_M correspondant au maximum ou minimum de l'écart d'additivité; la formule (18) donnera alors K . Cette valeur de K doit être fixe quand on fait varier

fortement p . En définitive, c'est l'expérience qui justifiera du succès de la méthode.

Jusqu'ici les applications qui ont été faites de cette méthode, par Job et par d'autres, dont nous-mêmes, ont été presque toujours faites à propos de solutions d'électrolytes dans l'eau. Les propriétés employées excluent naturellement le volume molaire puisqu'on a supposé $\Delta V = 0$ dans le mélange. Les concentrations utilisées sont aussi les concentrations molaires en volume, à cause de l'usage de la loi d'action de masses sous la forme ancienne, ce qui confère à la méthode un certain caractère empirique. On peut étendre la méthode à des cas où la loi d'action de masses n'est plus exacte, au moins avec les concentrations, à condition que le rapport des coefficients d'activité soit égal à l'unité dans les deux membres de l'équation (14). C'est le cas par exemple lorsqu'un ion se combine avec un non électrolyte pour donner un complexe de même charge que l'ion. Après Bøseken, plusieurs de mes élèves ont ainsi étudié la formation du complexe boromannitique. On trouve ainsi nettement, par l'étude du pouvoir rotatoire, que la combinaison a lieu dans le rapport molaire 1 : 1. Bøseken [16] effectue des calculs où il fait intervenir, non seulement les ions monovalents BD^- (B , borate, D mannite), mais des ions BD_2^- , expliquant ainsi la dissymétrie de la courbe représentant les variations de α en fonction des concentrations de mannite et de BO_2Na . J'ai fait reprendre l'étude de cette question par M^{lle} S. Guinand [17] : 1° en solution aqueuse; 2° en modifiant la concentration ionique de la solution par addition d'un électrolyte SO_4Mg . Dans tous les cas, pour l'eau pure, pour SO_4Mg 1M et SO_4Mg 2M, le maximum a été déterminé et la

valeur de x_M également. Dans les solutions salines, x_M est égal à 0,5 aux erreurs d'expérience près. Dans les solutions aqueuses, le maximum est légèrement décalé vers la proportion 0,44 de mannite et 0,56 de borate de soude, ce qui montrerait que le deuxième composé serait plutôt DB^2 que BD^2 . De plus, le pouvoir rotatoire est abaissé légèrement par la présence de SO_4Mg , de 6° à 5°,2 environ. Cela prouve, comme je l'ai montré dans une quantité d'autres cas, que $[\alpha]$ dépend de la présence d'un sel, même non susceptible de se combiner avec la mannite; la courbe des écarts peut donc être dissymétrique.

En milieu de force ionique importante, la théorie de Job s'applique quand même. La formation du complexe fait en effet intervenir un ion BO_2^- et une molécule non dissociée D ; le complexe $(BO_2 \cdot D)^-$ a même charge que l'ion générateur et la loi d'action de masses s'écrit

$$\frac{[BO_2 \cdot D] f_{\text{complexe}}}{[BO_2^-][D] f_{BO_2^-} f_D} = K,$$

où les f sont les facteurs d'activité, f_D est très voisin de 1; $f_{BO_2^-}$ et $f_{BO_2 \cdot D^-}$ sont égaux dans des solutions de même force ionique; leur rapport disparaît donc et la théorie, faite pour des molécules non chargées, s'applique quand même. Elle s'applique même probablement mieux dans un milieu de grande force ionique. Au contraire, j'ai montré antérieurement [18] que les calculs de MM. Vermaas et et Bøseken ne s'appliquent pas (5).

(5) Un travail récent de M^{lle} G. Sulra effectué dans mon laboratoire montre que, si on admet la fonction d'un complexe 2 : 2, on explique à la fois le décalage de x_m et la dissymétrie de la courbe des écarts.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] LUMSDEN, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, p. 24.
- [2] WARD, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 88.
- [3] WHATMONGH, *Zeits. physik. Chem.*, 1902, **39**, p. 109.
- [4] DRUCKER, *Zeits. physik. Chem.*, 1905, **52**, p. 678.
- [5] EÖTVÖS, *Wied. Ann.*, 1886, **27**, p. 448.
- [6] KREMANN et MEINGAST, *Monatsch. f. Chem.*, 1914, **35**, p. 1323.
- [7] DUCLAUX, *Chimie physique appliquée à la Biologie*, Hermann, Paris, 1934.
- [8] LAURENT, *Thèse*, Paris, 1938.
- [9] PULFRICH, *Zeits. physik. Chem.*, 1889, **4**, p. 361; RUDOLPH, *Zeits. physik. Chem.*, 1901, **37**, p. 426; ZAWIDSKI, *Zeits. physik. Chem.*, 1900, **35**, p. 129.
- [10] E. DARMOIS, *Thèse*, Paris, 1910; *Ann. Chim. et Phys.*, 1911, **22**, p. 247.
- [11] DE MALLEMANN, *Ann. de Phys.*, 1924, **2**, p. 170; W. KUHN, *Drehung der Polarisationssebene*, Leipzig, 1932.
- [12] BECKMANN et COHEN, *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, p. 784, et 1938, **6**, p. 163.
- [13] DE MALLEMANN, *J. de Phys.*, 1926, **7**, p. 10; *Ann. de Phys.*, 1942-1943, **17-18**.
- [14] SUHNER, *Diplôme, Ét. sup.*, Nancy, 1931.
- [15] P. JOB, *Ann. de Chimie*, 1928, **9**, p. 113.
- [16] BØSEKEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4^e série, 1932, **53-54**.
- [17] S. GUINAND, *Dipl. Ét. Sup.*, Paris, 1938.
- [18] E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1932, **53-54**, p. 202.