



**HAL**  
open science

**D. KONOWALOW. - Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten (Sur les tensions de vapeur des mélanges liquides); Annalen der Physik und Chemie, t. XIV, p. 34 et 219; 1881**

Ch. Gomien

► **To cite this version:**

Ch. Gomien. D. KONOWALOW. - Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten (Sur les tensions de vapeur des mélanges liquides); Annalen der Physik und Chemie, t. XIV, p. 34 et 219; 1881. J. Phys. Theor. Appl., 1882, 1 (1), pp.188-192. 10.1051/jphystap:018820010018801 . jpa-00237910

**HAL Id: jpa-00237910**

**<https://hal.science/jpa-00237910>**

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.

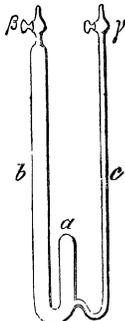
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

D. KONOWALOW. — Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten (Sur les tensions de vapeur des mélanges liquides); *Annalen der Physik und Chemie*, t. XIV, p. 34 et 219; 1881.

L'auteur s'est proposé d'étudier les tensions des vapeurs émises par des mélanges de liquides miscibles en toutes proportions ou seulement en partie les uns dans les autres.

Son appareil consiste en un tube en U à branches analogue à un tube de Mariotte; la longue branche *b* (*fig. 1*), peut être fermée à volonté par un robinet  $\beta$  et l'extrémité de la courte branche *a* porte

Fig. 1.



un tube vertical étroit *c*, terminé par un robinet  $\gamma$ . La branche *a* étant remplie de mercure sec et l'appareil ayant été purgé de toute trace d'humidité par un courant d'air sec, on introduit le mélange à étudier dans la branche *c*, où il s'élève jusque auprès du robinet  $\gamma$ ; on ferme alors  $\gamma$  et l'on fait communiquer *b* avec une machine pneumatique; l'air dissous dans le liquide se dégage et forme une

atmosphère à sa surface. En dilatant ce gaz par la chaleur, on fait passer en *a* une quantité convenable de liquide, puis on aspire ce qui en reste par le tube *c* et on ferme le robinet  $\gamma$ . La quantité de mercure que contient l'appareil est telle que la branche *c* se trouve alors pleine de mercure et qu'il en reste encore un peu dans la branche *b*. Le liquide à étudier est tout entier dans la chambre *a*.

L'appareil ainsi disposé est plongé jusqu'à moitié de sa longueur dans un bain d'eau dont on peut élever la température, indiquée par des thermomètres très sensibles. Le bain est lui-même entouré d'une enveloppe en bois présentant deux glaces de verre pour permettre les lectures. On fait communiquer *b* par un tube en T avec une machine pneumatique d'une part, un manomètre à air libre de l'autre. La tension de la vapeur se déduit de la hauteur barométrique et de la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre et dans les tubes *a* et *b*; cette dernière était ramenée à l'aide de la machine pneumatique et du manomètre à ne pas dépasser 5<sup>mm</sup>.

Des expériences effectuées avec cet appareil sur l'eau distillée donnèrent des résultats tout à fait satisfaisants.

M. Konowalow a étudié les mélanges avec l'eau des quatre premiers termes de deux séries homologues, celle des alcools et des acides gras. Il déterminait d'abord, à différentes températures, les tensions du liquide qui devait être mélangé à l'eau et qui avait été purifié et desséché avec le plus grand soin. Puis il en formait avec l'eau un mélange de composition en poids connue; il déterminait les tensions de ces divers mélanges à des températures aussi identiques que possible, et il construisait des courbes de tension en prenant pour abscisses les proportions en centièmes du liquide mélangé à l'eau et pour ordonnées les tensions. Il avait donc une courbe correspondant à chaque température observée.

Les courbes de l'alcool méthylique ne présentent ni maximum ni minimum. Il en est de même pour l'alcool ordinaire. Pour l'alcool propylique, il y a un maximum correspondant à une teneur de 75 pour 100 d'alcool, et la partie moyenne de la courbe est faiblement inclinée sur l'axe des abscisses. L'alcool butylique ou plutôt isobutylique (le seul que l'on puisse obtenir en quantité suffisante, et qui partage, avec l'alcool normal, la propriété de ne se dissoudre que partiellement dans l'eau pure) présente aussi un

maximum, et la partie moyenne est une droite parallèle à l'axe des abscisses; son ordonnée est celle du maximum. On voit donc dans cette série la gradation vers le cas *limite* de l'insolubilité absolue, dans lequel la courbe se compose de deux ordonnées extrêmes isolées et d'une droite horizontale dont l'ordonnée est égale à la somme des ordonnées extrêmes.

La série des acides donne, pour l'acide formique, un minimum correspondant au mélange qui contient 70 pour 100 d'acide. La tension pour la plupart des mélanges est inférieure à celle des liquides séparés. Pour les acides acétique et propionique les tensions sont à peu près constantes quand la proportion d'acide varie de 0 à 60 pour 100, puis baisse rapidement. L'acide butyrique présente un maximum.

Voici les conclusions que l'auteur tire de ses expériences.

#### 1. *Liquides miscibles en toutes proportions.*

On voit très simplement que, si A et B sont les proportions des liquides dans le mélange,  $a$  et  $b$  leurs proportions dans la vapeur,

Si la courbe des tensions est ascendante,  $\frac{a}{b} > \frac{A}{B}$ ,

Si                    »                    descendante,  $\frac{a}{b} < \frac{A}{B}$ ,

Si elle présente un maximum ou un minimum,  $\frac{a}{b} = \frac{A}{B}$ .

Donc, dans le cas du maximum et dans celui du minimum, la composition de la vapeur est identique à celle du liquide restant.

Les mélanges liquides se diviseront en trois groupes.

1° Mélanges ne présentant ni maximum ni minimum. Il n'y a pas de point d'ébullition fixe, la composition variant par l'évaporation. Finalement, le liquide qui a la plus faible tension reste.

2° Mélanges présentant un maximum. Les premières portions qui passent correspondent à la tension maxima. On peut séparer, en redistillant ces premières portions et ne gardant encore que les portions qui passent, un liquide correspondant au point d'ébulli-

tion minimum ; en traitant de même les dernières portions, il reste finalement un seul des deux liquides, dont la nature dépend du reste de la proportion des liquides dans le mélange primitif. Ainsi, pour l'acide butyrique, un mélange qui contient 17 pour 100 d'acide finit par donner de l'eau pure ; un autre qui contient 40 pour 100 d'acide donne de l'acide pur.

3° Mélanges présentant un minimum. Le liquide final doit avoir la composition répondant à la tension minimum. Quand le mélange a précisément cette composition, il bout à une température constante, supérieure au point d'ébullition des deux liquides séparés.

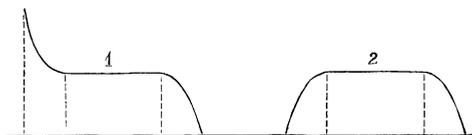
## 2. Liquides solubles en partie les uns dans les autres.

Après l'agitation, il se forme deux couches formées chacune par une dissolution saturée de l'un des liquides dans l'autre. La saturation pour une même température ne dépend que de la concentration des liqueurs.

Si  $n$  est la proportion du 1<sup>er</sup> liquide dans la couche inférieure,  
 $m$            »           du 2<sup>e</sup>           »           supérieure,

le rapport  $\frac{A}{B}$  des deux liquides peut varier de  $\frac{n}{I}$  à  $\frac{m}{I}$  sans que la tension varie. Donc *les deux couches saturées doivent avoir la même tension*. La courbe des tensions pour un pareil mélange doit donc présenter une partie moyenne parallèle à l'axe des abscisses. On démontre aisément que la courbe ne peut avoir que la forme 1 ou la forme 2. La forme 2 (*fig. 2*) répond au cas où la tension est plus grande que celle des liquides séparés. .

Fig. 2.



L'égalité de tension des deux couches pour plus de deux liquides ou pour deux liquides et des corps solides est encore vraie et a été vérifiée directement par l'auteur.

3. *Distillation des liquides se séparant en deux couches.*

1° Il n'y a que deux liquides. Point d'ébullition constant entre les limites  $\frac{n}{1}$  et  $\frac{m}{1}$ , en général plus bas que celui des composants.

2° Il y a plus de deux liquides. Plus de point d'ébullition constant.

CH. GOMIEN.

---