



HAL
open science

Sur l'influence de la pression dans l'altération des chlorures par l'eau

G. Foussereau

► **To cite this version:**

G. Foussereau. Sur l'influence de la pression dans l'altération des chlorures par l'eau. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.25-30. 10.1051/jphystap:01888007002501 . jpa-00238833

HAL Id: jpa-00238833

<https://hal.science/jpa-00238833>

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.

**SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION DANS L'ALTÉRATION DES CHLORURES
PAR L'EAU (2);**

PAR M. G. FOUSSEREAU.

Dans un précédent travail (3), j'ai appliqué la mesure des résistances électriques à l'étude des modifications lentes éprouvées par les chlorures métalliques dans leurs dissolutions étendues,

(1) H. LE CHATELIER, *Thermodynamique et Chimie (Bulletin de la Société chimique de Paris)*, t. XLVI, p. 737; 1886. *Comptes rendus*, t. C, p. 50 et 441.

(2) Extrait d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XII, p. 393.

(3) *Journal de Physique*, 2^e série, t. VI, p. 349.

sous l'influence des diverses circonstances de temps, de température, de concentration et de composition des liquides observés.

La même méthode est applicable à l'étude des modifications éprouvées par ces dissolutions sous l'influence des variations de la pression. C'est ce point que je me suis proposé d'étudier dans ce travail.

Comme les phénomènes observés sont très lents, on a pu effectuer toutes les mesures de résistances dans des conditions comparables, c'est-à-dire à une température voisine de 15° et sous la pression ordinaire de l'atmosphère. La marche adoptée dans les expériences consistait donc à déterminer une première fois la résistance d'une dissolution conservée à la température ordinaire pendant un temps assez long pour qu'on pût la regarder comme arrivée à son état d'équilibre. On soumettait ensuite ce liquide à une pression élevée pendant un temps déterminé, puis on le décomprimait et l'on faisait, aussitôt après cette opération, une nouvelle mesure de résistance, suivie d'une série d'autres mesures convenablement espacées.

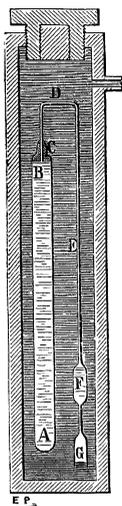
J'ai employé le dispositif suivant. Le liquide à expérimenter est introduit dans une éprouvette cylindrique en verre AB, de 48^{cm} de hauteur et d'une capacité de 70^{cc}. Cette éprouvette est fermée par un bouchon creux C, usé à l'émeri, dont la cavité se prolonge par un tube capillaire CDE recourbé parallèlement à la longueur de l'éprouvette. Le tube est muni d'un renflement F, d'une capacité d'environ 2^{cc}, rempli aussi du liquide de l'expérience. Son extrémité ouverte terminée par un entonnoir G, plein d'air, plonge dans le mercure d'un grand bloc d'acier où l'appareil est enfermé.

Ce bloc est mis en communication avec une pompe Cailletet fournissant la pression nécessaire. La compressibilité du liquide a pour effet de faire rentrer à l'intérieur de l'éprouvette une partie de la dissolution contenue dans le renflement F. La masse d'air contenue en G se loge en partie dans le tube capillaire CDF. Le liquide de l'éprouvette est ainsi préservé du contact du mercure qui en est séparé par la longue colonne capillaire. L'appareil demeure pendant l'expérience dans une salle de laboratoire dont la température varie peu.

Les expériences ont porté sur le perchlorure de fer et sur le

chlorure d'aluminium. Pour étudier le premier de ces sels, j'ai choisi d'abord une dissolution très étendue, dont l'altération est relativement assez rapide. J'ai pu ainsi obtenir un effet sensible par une application peu prolongée de la pression. La dissolution employée contenait $\frac{1}{33260}$ de perchlorure de fer et était préparée depuis trois mois. Une partie de la même dissolution avait précédemment servi à des expériences rapportées dans mon premier

Fig. 1.



Mémoire. Les résistances réduites à 0° de ce liquide, correspondant à une altération nulle et à une altération complète, étaient, pour la colonne liquide expérimentée.

$$\begin{aligned}\rho_0 &= 199100^{\text{ohms}}, \\ \rho_1 &= 113090^{\text{ohms}}.\end{aligned}$$

Immédiatement avant la compression, il était parvenu à la résistance invariable

$$R_0 = 114310^{\text{ohms}},$$

correspondant à l'altération

$$K_0 = 0,9753.$$

Cette dissolution fut maintenue pendant 90 minutes à une pression de 175^{atm} .

Aussitôt après la compression, la résistance devenait

$$R = 113\,140,$$

diminuant ainsi de 0,0102 de sa valeur. Comme nous l'avons établi dans un précédent Mémoire, cette variation correspond à un accroissement de l'altération qui a pris une valeur voisine de l'unité

$$K = 0,9989,$$

augmentant ainsi de 0,0236 de sa valeur. Le liquide abandonné à lui-même retourne ensuite peu à peu à son état primitif. Au bout de six jours, l'accroissement d'altération est tombé de 0,0236 à 0,0032, la résistance ayant repris la valeur 114150^{ohms}. L'effet de la compression est alors presque entièrement détruit.

Le changement d'altération ne pouvait, dans ce premier exemple, atteindre une grande valeur, puisque le liquide essayé a déjà subi à la pression ordinaire une altération peu différente de l'unité. Il y avait donc lieu d'étudier le phénomène sur un liquide plus concentré, dont la limite d'altération, dans les conditions ordinaires de température et de pression, diffère beaucoup de l'unité.

J'ai expérimenté, dans ce but, sur une dissolution contenant $\frac{1}{3414}$ de perchlorure de fer préparée depuis un an. Après 10 heures de compression, la résistance a diminué de $\frac{1}{23}$ de sa valeur, et de $\frac{1}{22}$ après 24 heures. Les accroissements d'altération correspondants atteignent $\frac{1}{15}$ et $\frac{1}{13}$; le retour à l'état primitif, après la décompression, s'effectue lentement, comme on pouvait le prévoir. Il n'est pas encore complet après 135 jours, mais l'accroissement d'altération s'est alors réduit à $\frac{1}{69}$.

Il restait à examiner si le perchlorure de fer constitue un cas isolé, ou si les autres chlorures dont j'ai étudié l'altération lente et spontanée se comportent comme lui sous l'influence des variations de pression. J'ai choisi comme nouvel exemple une dissolution de chlorure d'aluminium au $\frac{1}{20485}$, et j'ai constaté que la résistance diminuait de $\frac{1}{132}$ de sa valeur, sous l'influence d'une compression à 250^{atm} pendant 19 heures 40 minutes. Le retour à l'état primitif a lieu comme dans les cas précédents.

En résumé, les grandes variations de la pression exercent une influence notable sur la limite d'altération des chlorures. Cette

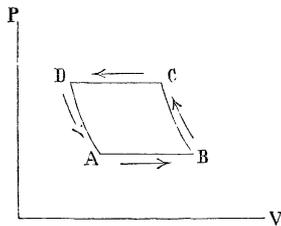
influence consiste, dans les cas étudiés, à faire croître l'altération du liquide, à mesure que la pression croît. La vitesse d'altération est aussi plus grande sous les fortes pressions que sous la pression atmosphérique.

L'application des principes de la Thermodynamique aux faits qui précèdent permet d'en tirer une conséquence nouvelle.

Supposons qu'on fasse éprouver à une masse du liquide considéré une série de modifications à température constante, constituant un cycle fermé. Les états successifs que prend le corps peuvent être représentés par un contour rapporté à deux axes sur lesquels on porte les volumes et les pressions. Prenons le liquide à une certaine pression p , et supposons son altération initiale plus grande que la limite correspondant à cette pression. Le corps, abandonné à lui-même sous pression constante, se rapprochera de cette limite. Cette modification chimique aura, en général, pour effet, de changer le volume du corps dans un certain sens. La transformation éprouvée sera donc représentée par une droite horizontale AB.

Comprimons maintenant le liquide jusqu'à une pression nouvelle p' . Ce changement sera représenté par une ligne telle que BC.

Fig. 2.



Si nous abandonnons le liquide à lui-même à cette nouvelle pression, son altération augmentera, puisque la limite d'altération croît à mesure que la pression s'élève. Une droite horizontale CD figurera ce nouveau changement. Enfin ramenons le liquide à la pression p , en opérant de manière à lui faire reprendre son état primitif : le cycle se fermera par la courbe DA.

L'aire de ce cycle représente un travail dépensé par le corps, si le contour est parcouru dans le sens des flèches. Il représente un travail fourni par le corps, s'il est parcouru en sens contraire. Ce

dernier parcours ne peut être réalisé, puisqu'il entraînerait la production d'un travail par la consommation de chaleur empruntée au milieu ambiant, dont la température est supposée invariable pendant toute l'expérience. Le phénomène serait contraire au principe de Carnot (¹). La transformation ne peut donc avoir lieu que dans le sens des flèches. Le changement éprouvé à la plus haute pression doit entraîner une diminution de volume.

Il en résulte que dans le cas où nous sommes placés, d'après le résultat de l'expérience, c'est-à-dire quand l'altération limite croît avec la pression, l'accroissement d'altération à pression et température constantes correspond à une diminution de volume. Cela revient à dire que les produits de la décomposition réversible des chlorures de fer et d'aluminium par l'eau forment une dissolution d'une densité plus grande que le chlorure primitif. Cette variation de densité pourrait être nulle, mais elle ne peut changer de signe.
