



HAL
open science

Cas général de la conductibilité des mélanges

E. Bouty

► **To cite this version:**

E. Bouty. Cas général de la conductibilité des mélanges. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.311-315. 10.1051/jphystap:018880070031101 . jpa-00238843

HAL Id: jpa-00238843

<https://hal.science/jpa-00238843>

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.

CAS GÉNÉRAL DE LA CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES ;

PAR M. E. BOUTY.

J'ai démontré (1) que, si l'on mêle p litres d'une dissolution d'un sel neutre normal de concentration m et de conductibilité a et q litres d'un autre sel normal de même concentration et de conductibilité b , la conductibilité x du mélange sera

$$(1) \quad x = \frac{pa + qb}{p + q}.$$

1° *Sels normaux*. — Si l'on admet cet énoncé dans toute sa généralité, il est facile de calculer la conductibilité d'un mélange de deux dissolutions *quelconques* de sels neutres sans action chimique, pourvu que l'on connaisse la loi de la variation de la conductibilité de chacune d'elles avec la dilution. On supposera, pour ce calcul, que les dissolutions primitives ont d'abord été concentrées ou diluées jusqu'à contenir le nombre m de molécules que contiendra le mélange, puis mêlées dans la proportion convenable pour reproduire celui-ci.

Soient, par exemple, une dissolution de chlorure de potassium à $0^{\text{ég}}, 1$ et une dissolution d'azotate de potasse à $0^{\text{ég}}, 2$ que l'on mêle à volumes égaux, ce qui donnera une dissolution contenant en tout $0^{\text{ég}}, 15$ de sel par litre. Prenant pour unité la conductibilité de la dissolution de chlorure, on trouve que la conductibilité de la dissolution d'azotate est 1,698; mais la conductibilité du mé-

(1) *Journal de Physique*, 2^e série, t. VI, p. 17-18.

J. de Phys., 2^e série, t. VII. (Juillet 1888.)

lange n'est pas égale à la moyenne

$$\mu = \frac{1 + 1,698}{2} = 1,349,$$

que l'on calculerait par l'application directe de la formule (1). Il faut supposer qu'on a dilué l'azotate de potasse jusqu'à ne contenir que 0^{eq},15 par litre, et concentré le chlorure de potassium aussi jusqu'à 0^{eq},15. On calcule les conductibilités a et b correspondantes et l'on trouve

$$a = 1,474, \quad b = 1,306.$$

Mais, pour que le mélange contienne le chlorure de potassium et l'azotate de potasse dans le rapport $\frac{0,1}{0,2}$ des concentrations initiales, nous devons mêler 1^{lit} de la nouvelle dissolution de chlorure de potassium et 2^{lit} de la nouvelle dissolution d'azotate de potasse

$$p = 1, \quad q = 2.$$

On aura donc, en définitive, par l'application rationnelle de la formule (1),

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,474 + 2 \cdot 1,306}{3} = 1,362.$$

L'excès relatif

$$(2) \quad \varepsilon = \frac{x - \mu}{x}$$

de la conductibilité ainsi calculée sur la moyenne brute μ est environ $\frac{1}{104}$. L'expérience directe a donné $\varepsilon = \frac{1}{102}$.

Si l'on mêle des dissolutions de concentration différente d'un seul et même sel, ε est toujours positif. L'accroissement de conductibilité du sel qui se dilue l'emporte sur la diminution relative au sel qui se concentre; ε ne peut être nul que pour le mélange de dissolutions de même concentration.

Mais avec des sels différents les choses se passent d'une manière plus compliquée. Soit, par exemple, une liqueur contenant 0^{eq},1 de chlorure de potassium, à laquelle on ajoute un volume égal d'une dissolution de nitrate de potasse à m^{eq} . Les valeurs calculées de l'excès relatif ε sont les suivantes :

$m.$	ϵ (calculé).
0,2.....	-0,0096
0,1.....	0,0000
0,075.....	-0,0109
0,05.....	-0,0005
0,01.....	+0,0129
0,00.....	+0,1381

L'excès ϵ , toujours nul pour des concentrations m égales, et positif pour des concentrations très différentes, peut devenir négatif dans un certain intervalle; la diminution de conductibilité du nitrate de potasse, plus sensible à la dilution, l'emporte sur l'accroissement de conductibilité du chlorure de potassium moins sensible, entre $m = 0,1$ et $m = 0,05$; ϵ s'annule pour deux valeurs différentes de m .

Il est clair que, pour tous les calculs pratiques de conductibilité, relatifs à des mélanges de sels neutres sans action chimique, il sera permis de négliger ϵ , tant que les concentrations des liqueurs mêlées ne seront pas très différentes. On substituera alors à x sans inconvénients la valeur moyenne μ , qui s'obtient d'une manière immédiate.

Nous allons voir toutefois que, malgré la petitesse de ϵ , l'observation précise de ses valeurs peut présenter un intérêt théorique sérieux.

2° *Sels anomaux et acides.* — Au lieu de considérer le mélange de deux sels neutres normaux, étudions des mélanges dont un élément est un sel neutre anormal ou un acide. Nous savons qu'à la limite ces corps se comportent autrement que des sels neutres normaux; leur conductibilité moléculaire est ou plus petite ou beaucoup plus grande, comme si la *molécule électrolytique* qu'ils fournissent différait de la *molécule chimique* que nous avons admise. Il serait particulièrement intéressant d'avoir de nouveaux renseignements à cet égard, en dehors de ceux que peuvent fournir la mesure de la conductibilité limite et l'étude de l'anomalie de l'électrolyse. La considération des mélanges va précisément nous les procurer.

J'ai étudié la conductibilité de mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à 1^{er} par litre et d'acide azotique à m^{er} , la tempé-

rature étant de 14° environ. La deuxième colonne du Tableau ci-dessous donne l'excès relatif de la conductibilité observée sur la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées :

m .	ε (observé).	ε' (calculé).
1,000	+0,0250	+0,0120
0,750	+0,0058	-0,0026
0,500	-0,0034	-0,0085
0,333	-0,0044	-0,0038
0,2343	+0,0005	+0,0077
0,2222	+0,0062	+0,0204
0,1111	+0,0312	+0,0308

L'analogie de ce Tableau avec le précédent est évidente. Mais *ce n'est pas pour des équivalents égaux d'acide et de sel que la conductibilité du mélange se trouve égale à la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées*. Pour $m = 1$, ε a une valeur positive relativement considérable, comme si à 1^{er} d'azotate de potasse on avait ajouté plusieurs équivalents d'un sel neutre.

A 14°, le rapport de la conductibilité limite de l'acide azotique à celle d'un sel neutre normal est 3,35g. A ce point de vue, 1^{mol} chimique d'acide azotique dissous équivaut à 3,35g molécules chimiques d'un sel neutre. Admettons, au moins à titre provisoire, que pour toutes les dilutions cette équivalence se maintienne, et calculons les excès ε' qui conviendraient aux mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à 1^{er} par litre et d'un sel neutre idéal S, substitué à l'acide azotique et tel que 3^{mol}, 35g de ce sel conduisent, à tout état de dilution, comme 1^{mol} d'acide azotique.

S'il s'agit, par exemple, du mélange à équivalents égaux, on doit mêler 1^{mol} d'azotate et 3^{mol}, 35g du sel S : la concentration du mélange sera $\frac{1+3,35g}{2} = 2,179$; c'est-à-dire que, pour calculer correctement la conductibilité x du mélange, par l'application de la formule (1), il faut chercher :

1° La conductibilité a d'une dissolution d'azotate de potasse à 2^{er}, 179;

2° La conductibilité b du sel S à 2^{er}, 179, c'est-à-dire la conductibilité de la dissolution d'acide azotique à $\frac{2,179}{3,35g}$ équivalents;

cela fait, on doit poser

$$p = 1, \quad q = 3,359;$$

d'où

$$x = \frac{a + 3,359b}{4,359}.$$

Les valeurs de ε' ainsi déterminées ont été inscrites dans la troisième colonne du Tableau. On voit que la marche générale des variations de ε et de ε' dans l'intervalle critique de $m = 1$ à $m = 0,1111$ est à peu près la même. Pour des liqueurs plus étendues, on observerait une identité parfaite.

N'est-on pas en droit de conclure de là que le nombre des molécules électrolytiques dans la dissolution de 1^{éq} d'acide azotique à 14° est supérieur à 1, et de le fixer approximativement à 3^{mol},36? Cette conclusion expliquerait à la fois : 1° la valeur limite observée pour la conductibilité; 2° la loi de la conductibilité des mélanges d'acide azotique et d'azotate de potasse; et 3° enfin l'anomalie de l'électrolyse.

Si le point de vue auquel nous nous plaçons est exact, on doit s'attendre à ce que les sels neutres anomaux, qui par leur conductibilité représentent, à la limite, moins de 1^{mol} de sel neutre, se comportent, dans les mélanges, à l'inverse des acides. C'est ce que j'ai vérifié, notamment sur les mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Les dissolutions des sels anomaux à 1^{éq} doivent donc être considérées comme renfermant moins de 1^{mol} électrolytique.
