



**HAL**  
open science

# Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques

E. Bouty

► **To cite this version:**

E. Bouty. Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques. J. Phys. Theor. Appl., 1888, 7 (1), pp.370-378. 10.1051/jphystap:018880070037001 . jpa-00238850

**HAL Id: jpa-00238850**

**<https://hal.science/jpa-00238850>**

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.

---

**APPLICATION DE L'ÉLECTROMÈTRE A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES** <sup>(2)</sup>;

PAR M. E. BOUTY.

Dans un Mémoire antérieur <sup>(3)</sup>, j'ai montré comment on peut calculer la conductibilité d'un mélange d'électrolytes n'exerçant pas d'action chimique l'un sur l'autre. Ces calculs résolvent en principe le problème de l'application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. En effet, puisqu'on sait trouver la conductibilité  $x$  dans l'hypothèse où il n'y a pas de réaction entre les corps mêlés, on n'aura qu'à mesurer la conductibilité réelle  $C$  du mélange pour s'assurer si la réaction se produit ou non. S'il y a une différence, même légère, entre  $C$  et  $x$ , c'est le signe certain d'une réaction dont l'intensité est d'ailleurs grossièrement proportionnelle à la différence  $C - x$ .

I. Dans le cas où les corps réagissants sont des sels neutres normaux, le calcul de  $x$  ne soulève aucune difficulté théorique. Il est d'ailleurs parfaitement loisible d'attribuer aux dissolutions qu'on veut faire réagir une même concentration moléculaire  $m$ , et alors on a simplement, en désignant par  $a$  et  $b$  les conductibilités des liqueurs séparées, par  $p$  et  $q$  les volumes de ces liqueurs em-

---

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. IV, p. 109; 1876.

<sup>(2)</sup> Extrait d'un Mémoire plus étendu publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 74.

<sup>(3)</sup> Voir p. 311 de ce volume; *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 59.

ployés pour le mélange (1),

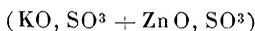
$$(1) \quad x = \frac{pa + qb}{p + q}.$$

Une première application de la formule (1) relative au mélange de deux sels neutres normaux, d'acide et de base différents, a été faite dans un Mémoire antérieur (2).

Une deuxième application se rapporte au cas où l'on mêle deux dissolutions de sels neutres normaux d'un même acide, susceptibles de former un sel double. Par exemple, le sulfate de potasse et le sulfate de zinc, dont la réaction a été établie antérieurement au point de vue purement qualitatif (3).

Si l'on veut aller plus loin et calculer la proportion  $y$  dans laquelle le sulfate double de potasse et de zinc existe dans la liqueur, on est arrêté par une première difficulté en apparence insurmontable : c'est qu'on ne connaît pas *expérimentalement* la conductibilité du sulfate double de potasse et de zinc, qui devrait intervenir dans le calcul. Cependant, il est possible d'obtenir une valeur approchée de  $y$ , par les considérations suivantes.

Un sel double, *en tant qu'il constitue une molécule électrolytique distincte*, doit conduire, à la limite, comme une seule molécule d'un sel simple. On peut donc admettre que



à l'état de sel double aurait, à la limite, la même conductibilité que posséderait, à l'état de mélange,  $\frac{KO, SO^3 + ZnO, SO^3}{2}$ . Dans des liqueurs de concentration moyenne, par exemple pour  $m = 1$ , cette propriété ne doit plus être exacte en toute rigueur, mais on peut encore l'admettre à titre de première approximation. Cela posé, la liqueur formée par le mélange à volumes égaux de  $ZnO, SO^3$  et de  $KO, SO^3$  contient :

1° A l'état de mélange,

$$(1 - y) \left( \frac{ZnO, SO^3 + KO, SO^3}{2} \right),$$

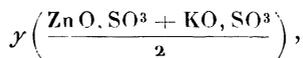
représentant  $1 - y$  molécules de sels séparés;

(1) Voir page 311 de ce Volume.

(2) *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VI, p. 19.

(3) *Ibid.*, 2<sup>e</sup> série, t. VI, p. 18.

2° A l'état de combinaison,



représentant  $\frac{y}{2}$  molécules de sel double qui conduisent comme  $\frac{y}{2}$  molécules de sels séparés. En tout, le nombre des molécules est  $1 - \frac{y}{2}$ , et la conductibilité est celle de  $1 - \frac{y}{2}$  molécules du mélange.

Au degré d'approximation d'un tel calcul, on peut faire abstraction de l'accroissement de conductibilité moléculaire résultant de la diminution de concentration  $\left[ \left( 1 - \frac{y}{2} \right) \text{ molécules par litre au lieu de } 1 \text{ molécule} \right]$ , et alors il suffit d'exprimer que la conductibilité observée C est une fraction  $1 - \frac{y}{2}$  de  $x$ ,

$$C = \left( 1 - \frac{y}{2} \right) x.$$

Dans le Tableau suivant,  $m$  représente le nombre d'équivalents de sel en grammes par litre de chacune des dissolutions mêlées à équivalents égaux, et l'on a pris pour unité la conductibilité du chlorure de potassium à  $m$  équivalents par litre :

$m$ .	C.	$x$ .	$y$ .
1,0.....	0,4552	0,4886	0,136
0,5.....	0,5391	0,5107	0,105
0,2.....	0,5744	0,5897	0,052
0,1.....	0,6246	0,6357	0,035

Pour des valeurs de  $m < 0,1$ , et au degré de précision que comportent les expériences,  $x$  et C se confondent.

II. Dans le cas où les corps réagissants ne sont pas des sels neutres normaux, le calcul de  $x$  ne peut être fait en toute rigueur que si l'on sait à combien d'équivalents de sel neutre chacun d'eux correspond, au point de vue des conductibilités. L'application directe de la formule (1) ne fournirait plus qu'une valeur grossière  $\mu$ , suffisante toutefois pour manifester clairement une réaction un peu énergique.

## Action de l'acide sulfurique sur le sulfate de potasse.

a. *Calcul de  $\mu$  et de  $x$ .* — Soit, par exemple, un mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à  $0^{\text{eq}}, 1$  ( $8^{\text{gr}}, 7$  de sulfate de potasse ou  $4^{\text{gr}}$  d'acide sulfurique anhydre par litre), à la température de  $24^{\circ}, 65$ . L'application directe de la formule (1) donne, en prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à  $0^{\text{eq}}, 1$ ,

$$\mu = \frac{1 + 2 \cdot 2146}{2} = 1,6073.$$

L'expérience donne

$$C = 1,4061.$$

On voit donc qu'il y a une réaction assez énergique.

Dans le cas actuel, nous savons calculer une valeur de  $x$  plus approchée que  $\mu$ . En effet, l'étude de la conductibilité de l'acide sulfurique a montré qu'à  $24^{\circ}, 65$   $1^{\text{mol}}$  d'acide en dissolution très étendue équivaut à  $3^{\text{mol}}, 258$  d'un sel neutre (1), et nous pouvons admettre que cette relation subsiste encore à peu près dans les dissolutions à  $0^{\text{eq}}, 1$ . Pour déterminer  $x$ , cherchons d'abord la concentration  $m$  que posséderait le mélange à volumes égaux d'une dissolution de sulfate de potasse à  $0^{\text{eq}}, 1$  et d'un sel neutre imaginaire S, que nous substituons à l'acide sulfurique, et dont la concentration serait  $0,1 \cdot 3,258$ ,

$$m = 0,1 \frac{1 + 3 \cdot 258}{2} = 0,2129.$$

Prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à  $0^{\text{eq}}, 1$ , on trouve, pour la conductibilité  $a$  du sulfate de potasse à  $0^{\text{eq}}, 2129$ ,

$$a = 1,9756,$$

et pour la conductibilité du sel S à  $0^{\text{eq}}, 2129$ , c'est-à-dire pour la conductibilité  $b$  de l'acide sulfurique à  $\frac{0^{\text{eq}}, 2129}{3,258}$ ,

$$b = 1,5358;$$

ce sont les conductibilités  $a$  et  $b$  qui doivent entrer dans le calcul

---

(1) Voir *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VII, p. 310.

de  $x$  par la formule (1), en prenant pour  $p$  et  $q$  les valeurs

$$p = 1, \quad q = 3,258.$$

Il en résulte

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,9756 + 3,258 \cdot 1,5358}{1 + 3,258} = 1,6391,$$

valeur beaucoup plus approchée que  $\mu$ .

La différence  $x - C$  est positive, c'est-à-dire que la réaction a lieu dans un sens tel que le nombre des molécules électrolytiques diminue. On sait, en effet, que la liqueur renferme  $y$  équivalents de bisulfate de potasse, résultant de l'union de  $y$  équivalents de sulfate neutre et de  $y$  équivalents d'acide qui représentent  $3,258y$  molécules électrolytiques; en tout  $4,258y$  molécules électrolytiques ont été remplacées par  $y$  molécules seulement.

*b. Effet de la dilution.* — Sans chercher tout d'abord à déterminer une valeur de  $y$ , prenons pour point de départ le mélange précédent ( $m = 0,1$ ) et étendons progressivement la liqueur jusqu'aux dilutions extrêmes. Le Tableau suivant donne les valeurs de la résistance moléculaire brute  $\rho$  en prenant pour unité la résistance moléculaire du mélange pour  $m = 1$  :

$m.$	$\rho$		Différence.
	observé.	calculé.	
0,1 .....	0,7027	0,7027	0,0000
0,05 .....	0,6321	0,6308	-0,0013
0,02 .....	0,5561	0,5581	+0,0020
0,01 .....	0,5159	0,5161	+0,0002
0,005 .....	0,4853	0,4827	-0,0026
0,002 .....	0,4588	0,4489	-0,0099

Les valeurs calculées ont été obtenues par la formule

$$(6) \quad \rho = 0,3544(1 + 1,822m^{\frac{1}{3}}).$$

Il est particulièrement remarquable que la même forme de fonction qui nous a servi pour représenter la variation de la résistance moléculaire d'un sel normal ou anomal, ou d'un acide, se trouve convenir encore au cas actuel, à peu près avec le même

degré d'exactitude. Ce résultat est d'une importance théorique considérable (1).

La formule (6) donne lieu à une série de remarques intéressantes :

1° A la limite, la conductibilité de l'acide sulfurique représente 3,258 fois la conductibilité d'un sel neutre normal, tel que le sulfate de potasse. La conductibilité du mélange, supposé sans action chimique, est donc  $\frac{1 + 3,258}{2} = 2,129$  fois la conductibilité limite du sulfate de potasse. Mais la conductibilité moléculaire prise pour unité dans le Tableau précédent est celle du mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potasse à 1<sup>64</sup> qui représente 1,396 fois celle du sulfate neutre normal; d'ailleurs, la conductibilité moléculaire du sulfate de potasse croît dans le rapport  $\frac{1}{0,5575}$  à la température de 24°,65 en passant de  $m = 1$  à  $m = 0$ . La résistance moléculaire limite du mélange, évaluée en fonction de l'unité adoptée, est donc définitivement

$$1,396 \frac{0,5405}{2,129} = 0,3455.$$

On voit que la limite de la résistance moléculaire donnée par la formule (6) coïncide rigoureusement avec cette valeur 0,3455, calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle. A la limite, il n'y a donc plus de bisulfate de potasse dans la liqueur. *Ce sel a été entièrement détruit par la dilution.*

2° Il est probable que la résistance moléculaire du bisulfate de potasse varie d'après la même loi qui convient à tous les sels neutres normaux ou anomaux que nous avons étudiés, c'est-à-dire proportionnellement à un facteur  $1 + Cm^{\frac{1}{3}}$ . D'autre part, l'expérience vient de nous apprendre que la conductibilité du mélange contenant  $1 - x$  de sulfate de potasse et d'acide sulfurique et  $x$  de bisulfate varie proportionnellement à un facteur  $1 + Dm^{\frac{1}{3}}$ . On doit donc avoir, en désignant par  $1 + Am^{\frac{1}{3}}$ ,  $1 + Bm^{\frac{1}{3}}$  les facteurs

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 69.

*J. de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, t. VII. (Août 1888.)

caractéristiques du sulfate neutre de potasse et de l'acide sulfurique, par  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  les conductibilités moléculaires limites des trois sels et du mélange,

$$\frac{1-y}{1+Am^{\frac{1}{3}}}a + \frac{1-y}{1+Bm^{\frac{1}{3}}}b + \frac{yc}{1+Cm^{\frac{1}{3}}} = \frac{d}{1+Dm^{\frac{1}{3}}}.$$

Effectuons les divisions indiquées, en négligeant les puissances supérieures de  $m^{\frac{1}{3}}$ . Il vient

$$\begin{aligned} y \left[ a + b - c - (aA + bB - cC)m^{\frac{1}{3}} \right] \\ = a + b - d - (aA + bB - Dd)m^{\frac{1}{3}}. \end{aligned}$$

Mais nous avons vu que la conductibilité limite  $d$  du mélange est la somme des conductibilités limites  $a$  et  $b$  du sulfate neutre et de l'acide

$$a + b - d = 0.$$

On a donc, en évaluant  $y$  au même degré d'approximation,

$$y = - \frac{(aA + bB - dD)m^{\frac{1}{3}}}{a + b - c - (aA + bB - cC)m^{\frac{1}{3}}} = \left( \frac{dD - aA - bB}{a + b - c} \right) m^{\frac{1}{3}}$$

ou encore, puisque  $d = a + b$ ,

$$(7) \quad y = \frac{a(D - A) + b(D - B)}{a + b - c} m^{\frac{1}{3}} = Y m^{\frac{1}{3}}.$$

L'expérience directe nous a donné  $D = 1,822$ , et cette valeur est plus grande que  $A = 0,6566$  et que  $B = 1,661$  (1). D'ailleurs, la conductibilité limite  $c$  du bisulfate de potasse doit se confondre avec celle  $a$  du sulfate neutre. On aura donc, en remarquant que  $\frac{b}{a} = 3,258$ ,

$$Y = \frac{1,1654 + 3,258 \cdot 0,161}{3,258} = 0,519.$$

Pour  $m = 0,1$ ,

$$y = 0,519 \cdot 10^{\frac{1}{3}} = 0,241.$$

(1) Voir page 309 de ce Volume.

La loi

$$\gamma = Ym^{\frac{1}{3}}$$

correspond à une variation très lente de  $\gamma$  avec la dilution. On aura, en effet, pour des valeurs de  $m$  de dix en dix fois plus petites, les valeurs suivantes de  $\gamma$  (1) :

$m$ .	$\gamma$ .
0,1.....	0,241
0,01.....	0,112
0,001.....	0,052

*c. Effet de la température.* — La conductibilité de l'acide sulfurique à 0<sup>69</sup>,1 varie proportionnellement au facteur

$$1 - 0,02129t - 0,000147t^2;$$

celle du sulfate neutre à 0<sup>69</sup>,1, proportionnellement à

$$1 + 0,0333t.$$

La conductibilité du mélange à volumes égaux fournit un facteur de variation presque identique à celui de l'acide sulfurique, c'est-à-dire très inférieur à celui que l'on calculerait par la loi des mélanges. Il en résulte que l'écart entre la valeur de  $x$ , calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, et la valeur de  $C$  croît à mesure que la température s'élève. Il en est de même de la

(1) On peut obtenir la valeur de  $\gamma$  d'une manière plus directe, en admettant que la conductibilité de 1<sup>mol</sup> de bisulfate de potasse en dissolution très étendue se confond avec celle d'une molécule de sulfate neutre. Cette égalité, qui doit subsister à la limite, ne peut s'écarter beaucoup d'être réalisée dans des liqueurs contenant en tout  $\frac{1}{10}$  d'équivalent par litre de substance ( $m = 0,1$ ) et qui, d'après les calculs ci-dessus, ne contiennent guère que  $\frac{1}{80}$  d'équivalent de bisulfate.

Cela posé, le mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à 0<sup>69</sup>,1 contient par litre

$$\frac{0,1}{2} \left\{ \begin{array}{l} (1-\gamma) \text{ KO, SO}^2 \\ \gamma \text{ KO, HO, } 2 \text{ SO}^2 \\ (1-\gamma) \text{ HO, SO}^2 \end{array} \right\} \text{ conduisant ensemble comme KO, SO}^2.$$

Pour calculer la conductibilité d'un tel mélange, on néglige d'abord les effets de dilution résultant de la diminution du nombre des molécules dans la liqueur et l'on obtient ainsi une valeur grossière de  $\gamma$  qui sert à en calculer de plus précises par une méthode d'approximations successives (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 87).

proportion de bisulfate. J'ai trouvé :

Température.	$\gamma$ .
0°	0,137
16	0,186
24,65	0,226

L'élévation de la température augmente donc la stabilité du bisulfate de potasse en dissolution, tout au moins entre les températures de 0° et de 35°, que je n'ai pas dépassées dans mes expériences. On remarquera que l'on fait déposer le bisulfate de potasse de liqueurs *chaudes et concentrées*.

*d. Effet d'un excès de sulfate neutre ou d'acide.* — Plusieurs séries d'expériences, ramenées à une même température de 16°, m'ont donné, en moyenne, les valeurs suivantes de  $\gamma$ , pour des mélanges en diverses proportions de sulfate neutre et d'acide à 0<sup>64</sup>, 1 :

Proportions du mélange.	$\gamma$ .
3 KO, SO <sup>3</sup> + HO, SO <sup>3</sup> .....	0,300
2 KO, SO <sup>3</sup> + HO, SO <sup>3</sup> .....	0,237
KO, SO <sup>3</sup> + HO, SO <sup>3</sup> .....	0,186
KO, SO <sup>3</sup> + 2 HO, SO <sup>3</sup> .....	0,227
KO, SO <sup>3</sup> + 3 HO, SO <sup>3</sup> .....	0,253
KO, SC <sup>3</sup> + 4 HO, SO <sup>3</sup> .....	0,280

On voit que la proportion de bisulfate croît avec l'excès de l'un ou de l'autre des corps réagissants. Il semblerait même qu'un excès de sulfate neutre est plus favorable qu'un excès d'acide.

Tous les résultats obtenus dans l'étude du bisulfate de potasse confirment, quant au sens général des phénomènes, les conclusions tirées par M. Berthelot (1) de l'étude calorimétrique de dissolutions plus concentrées ( $m = 1$ ). Un seul doit être considéré comme nouveau : c'est celui qui se rapporte à l'accroissement de la proportion de bisulfate par l'élévation de température; il ne pouvait aisément être mis en évidence à l'aide du calorimètre, dont l'emploi est restreint à la température de la salle où l'on opère.

---

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 319, 320 et 321.