



**HAL**  
open science

## Recherches expérimentales sur les tensions de vapeur des dissolutions

F.-M. Raoult

► **To cite this version:**

F.-M. Raoult. Recherches expérimentales sur les tensions de vapeur des dissolutions. J. Phys. Theor. Appl., 1889, 8 (1), pp.5-20. 10.1051/jphystap:0188900800500 . jpa-00239032

**HAL Id: jpa-00239032**

**<https://hal.science/jpa-00239032>**

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.

# JOURNAL DE PHYSIQUE

## THÉORIQUE ET APPLIQUÉE.

---

### RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS ;

PAR M. F.-M. RAOULT.

J'ai entrepris de rechercher comment varie la tension de vapeur des liquides volatils, quand on y dissout des substances fixes, de différentes natures. Les quantités qu'il faut déterminer dans ce genre de recherches sont la tension de vapeur  $f$  d'un dissolvant volatil pur et la tension de vapeur  $f'$  du même dissolvant, tenant en dissolution un poids connu de substance fixe, la température restant la même. Je les ai mesurées par la méthode statique ou par la méthode dynamique suivant les cas.

*Méthode statique.* — Cette méthode, dite aussi *méthode de Dalton*, est celle que j'ai toujours employée dans les recherches qui réclamaient le plus de précision. Elle est fondée sur la mesure de la dépression du mercure, produite dans des tubes barométriques par les liquides purs et par les dissolutions dont on compare les tensions de vapeur. Réduit à son plus grand état de simplicité, mon appareil se compose de trois tubes A, B, C, contenant du mercure et communiquant ensemble par leur partie inférieure, au moyen d'un canal en fer, sur lequel ils sont fixés par des bouchons de caoutchouc noyés dans du mercure. Le tube A, qui a un diamètre de 2<sup>cm</sup> et une longueur de 1<sup>m</sup>, communique avec une atmo-

sphère naturelle ou artificielle, dont la pression est exactement connue.

Les tubes B et C ont un diamètre de 1<sup>cm</sup> et une longueur de 80<sup>cm</sup>. Ils sont fermés dans le haut et vides d'air. Dans le tube B, se trouve une hauteur d'environ 3<sup>cm</sup> d'un liquide volatil pur, qui surnage le mercure. Dans le tube C, se trouve une hauteur à peu près égale du même liquide volatil, tenant en dissolution un corps fixe. Le tout est dans un bain d'eau, fermé en avant par une glace mobile, constamment agité par un agitateur automatique et chauffé à volonté. La différence de hauteur du mercure dans les tubes B et C, relevée au cathétomètre et corrigée de la dépression due au liquide superposé et à la capillarité, mesure la différence  $f - f'$  des tensions de vapeur du liquide pur et de la dissolution. La différence des hauteurs du mercure dans les tubes A et B, mesurée de la même manière et également corrigée, donne l'excès de la pression de l'atmosphère sur la tension de vapeur du dissolvant pur. On a ainsi tout ce qu'il faut pour calculer les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution à la même température.

Un réservoir de mercure, qu'on peut descendre et monter à volonté, communique par un long tube de caoutchouc avec la partie inférieure des tubes A, B, C; de sorte que l'on peut, à son gré, faire monter ou descendre le mercure dans ces trois tubes par une manœuvre toute pareille à celle qui est usitée pour les pompes à mercure.

C'est toujours par la partie supérieure qu'on fait pénétrer, dans les tubes B et C, les liquides dont on veut mesurer les tensions de vapeur et ceux qui doivent simplement servir au nettoyage; et c'est par la même voie qu'on les en fait sortir.

A cet effet, les tubes B et C sont terminés, à leur partie supérieure, par un tube demi-capillaire rodé, de 1<sup>cm</sup> de longueur, surmonté d'un entonnoir et bouché avec une tige d'ivoire conique, qu'on peut enlever à volonté. Du mercure placé dans l'entonnoir rend la fermeture tout à fait hermétique.

Pour faire pénétrer dans le tube C la dissolution dont on veut mesurer la tension de vapeur et pour en chasser toute trace de gaz, on opère comme il suit : on commence par laver le tube C avec une certaine quantité de cette dissolution, qu'on enlève ensuite et qu'on rejette. Après quoi, la tige d'ivoire étant enlevée et le mer-

cure étant amené à la base de l'entonnoir, on emplit celui-ci avec une nouvelle quantité de la même dissolution fraîche. En faisant baisser lentement le mercure dans le tube, on oblige cette dissolution à y descendre. Lorsqu'elle y occupe une hauteur de 3<sup>cm</sup> environ, et avant que l'air y ait pénétré, on bouche le tube avec la tige d'ivoire et l'on assure la fermeture par un peu de mercure qu'on met dans l'entonnoir.

Il faut maintenant expulser du liquide les gaz qu'il peut renfermer. Pour cela, on fait baisser le mercure jusque vers le bas du tube C et, au moyen de deux fers chauds qu'on applique contre le tube, au niveau du liquide volatil, on porte celui-ci à l'ébullition. Au bout de quelques minutes, on fait remonter le mercure, avec le liquide surnageant, jusqu'en haut du tube. Si alors on aperçoit une bulle de gaz à l'entrée du tube capillaire, on la fait sortir en soulevant la tige d'ivoire avec précaution, et l'on referme aussitôt.

On opère exactement de la même manière pour introduire le dissolvant pur dans le tube B.

Le système des tubes A, B, C est logé dans une grande caisse en métal, fermée en avant par une glace et contenant environ 50<sup>lit</sup> d'eau distillée. Cette eau peut être chauffée, au moyen de trois tubes verticaux en cuivre, qui traversent la caisse et dans chacun desquels est un brûleur de Bunsen. Un agitateur automatique, mù par une turbine et produisant trente oscillations par minute, agite le bain d'une manière énergique et continue. Un régulateur y maintient une température constante. Toute la surface extérieure de la caisse, à l'exception de la partie de la glace utilisée comme regard, est recouverte de plusieurs doubles de carton d'amiante, destinés à empêcher le refroidissement.

Grâce à ces dispositions, la température du bain, même au voisinage de 100°, peut rester uniforme et fixe, à  $\frac{1}{10}$  de degré près, pendant des heures entières. La glace qui ferme la partie antérieure de la cuve est scellée avec du mastic au minium, dans un cadre en fer maintenu en place par des boulons et qu'on peut enlever à volonté.

Primitivement, je me bornai à serrer cette glace entre deux cadres en fer, après interposition de bandes de carton, comme faisait Regnault; mais j'ai dû y renoncer, parce que les glaces, ainsi

comprimées et inégalement chauffées au milieu et sur les bords, se cassaient toutes, dès que l'eau du bain approchait de  $100^{\circ}$ . Avec la nouvelle disposition, cet accident ne se produit plus.

Toutes les hauteurs sont observées au moyen du cathétomètre. Cet instrument est solidement installé sur une colonne en maçonnerie, recouverte d'une plaque de fonte. La caisse portant les tubes barométriques est elle-même solidement établie sur une colonne semblable, de sorte que ces deux instruments sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position invariable.

Pour distinguer et viser exactement le sommet du ménisque dans les différents tubes, on suspend immédiatement derrière eux de petits miroirs qu'on dispose chaque fois à des hauteurs convenables. Lorsqu'on a atteint la température à laquelle on veut faire les observations et qu'on en a reconnu la parfaite fixité, on amène les liquides au sommet des tubes B et C, et on les fait descendre et remonter plusieurs fois de suite, en vue de les bien mélanger. Des fils de platine pliés en zigzag, qu'on a introduits dans la partie supérieure des tubes, rendent cette agitation plus complète. Les liquides ayant été ainsi bien mélangés, on les amène dans des positions telles que la vapeur formée y occupe une longueur de  $20^{\text{cm}}$  au moins, et, cinq minutes après, on procède aux observations. Les mesures se font alternativement dans le tube B et dans le tube C plusieurs fois de suite et de minute en minute, jusqu'à ce que les hauteurs, successivement relevées dans un même tube, se confondent à  $\frac{1}{10}$  de millimètre près. Les trois derniers résultats obtenus pour chaque tube sont seuls retenus et l'on en prend la moyenne. Immédiatement après, on observe la différence des niveaux du mercure dans les tubes B et A, et l'on mesure la pression de l'atmosphère naturelle ou artificielle, avec laquelle le tube A est en communication.

Quand toutes les observations sont terminées, on s'occupe de mesurer la valeur de la dépression, causée dans les tubes B et C par la capillarité et par le poids du liquide qui surnage le mercure. Pour cela, après avoir soutiré l'eau de la cuve en quantité suffisante pour faire émerger les entonnoirs des tubes B et C, on vide ces entonnoirs et on les sèche. D'autre part, on met l'ouverture du tube A en communication avec l'atmosphère. Cela fait, on enlève les tiges d'ivoire qui bouchent les tubes B et C et l'on amène les

liquides qui y surnagent le mercure à peu près dans les mêmes positions que tout à l'heure. Enfin, on détermine soigneusement les différences de hauteur du mercure dans le tube A et dans les tubes B et C. Comme le tube A est très large, l'effet capillaire y est nul. Les différences de niveau observées mesurent donc exactement la somme des effets dus à la capillarité et à la pression du liquide superposé, dans le tube B et dans le tube C. Soient

$f$  la tension de vapeur du dissolvant pur, placé dans le tube B ;  
 $h$  la hauteur du mercure dans le tube B au-dessus du mercure dans le tube A, qui communique avec l'atmosphère ;  
 $d$  la hauteur mercurielle équivalente à la dissolution superposée au mercure dans le tube B et à la capillarité ;  
 $H$  la pression de l'atmosphère en communication avec A.

Soient aussi  $f'$ ,  $h'$ ,  $d'$  les quantités correspondantes relatives au tube C qui contient la dissolution. On a, pour la tension de vapeur du dissolvant pur,

$$f = H - h - d,$$

et pour la tension de vapeur de la dissolution

$$f' = H - h' - d'.$$

Les dissolutions sur lesquelles portent les expériences sont, nous l'avons dit, préparées d'avance et leur composition est établie par synthèse. Cette composition n'est plus rigoureusement la même, au moment où l'on détermine leurs tensions de vapeur, puisque alors une certaine quantité du dissolvant en est séparée sous forme de vapeur ; mais il est toujours aisé de rétablir, par le calcul, leur degré de concentration véritable. Dans la plupart des cas, d'ailleurs, cette correction n'atteint pas un centième et l'on peut la négliger.

Quand on opère sur des dissolutions faites avec des liquides très volatils, tels que l'éther, il n'est plus indispensable de les chauffer. On peut alors opérer avec un appareil très simple, formé de deux tubes barométriques reposant sur la même cuve à mercure et ren-

fermant les liquides dont on veut comparer les tensions de vapeur. J'ai moi-même tiré un parti avantageux de cette disposition (1).

*Méthode dynamique.* — On peut appliquer cette méthode dynamique d'une manière très simple, quand on connaît la loi suivant laquelle la tension du dissolvant pur varie avec la température. Il suffit alors de faire bouillir, successivement, le dissolvant et la dissolution dans un même appareil à reflux et de noter exactement leurs températures d'ébullition sous la pression atmosphérique.

Dans ces conditions, en effet, la tension de vapeur, pour la dissolution bouillante, est donnée par le baromètre, et celle du dissolvant pur, à la même température, est donnée par une table dressée d'avance. Toute la difficulté est d'obtenir une ébullition *régulière*; mais j'ai trouvé un moyen sûr d'y parvenir : il consiste à introduire dans les liquides un fil de PALLADIUM HYDROGÉNÉ, roulé en forme de ressort à boudin. L'appareil, fort peu compliqué, se compose d'un petit ballon de verre communiquant, par une tubulure latérale, avec un réfrigérant ascendant.

L'ouverture du ballon est munie d'un bouchon qui livre passage à la tige d'un thermomètre divisé en dixièmes de degré, dont le réservoir plonge tout entier dans le liquide où il est entouré d'un fil de palladium hydrogéné, roulé en hélice. Cette spirale se prépare avec un fil de palladium de 1<sup>mm</sup> de diamètre et de 50<sup>cm</sup> de long, et on la charge d'hydrogène en l'employant comme électrode négative dans un voltamètre à eau acidulée, jusqu'à ce que l'hydrogène se dégage abondamment à sa surface. Quand son action est épuisée, ce qui peut arriver après vingt minutes d'ébullition, on la recharge d'hydrogène par le même procédé. Elle ne s'use pas et peut servir indéfiniment (2).

La méthode dynamique, ainsi pratiquée, est surtout convenable pour étudier l'influence de la concentration sur la diminution de tension de vapeur des dissolutions. La méthode statique doit être

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 décembre 1886 et 4 avril 1887; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XV; 1888.

(2) Ce moyen, nouveau et très efficace, de régulariser l'ébullition pourrait être avantageusement appliqué aux distillations dans le vide.

préférée quand il s'agit d'étudier l'influence de la température. Il est parfois bon de les contrôler l'une par l'autre.

*Influence de la température sur la tension de vapeur des dissolutions.* — Il résulte des expériences de von Babo (1) et de Wüllner (2) que le rapport  $\frac{f'}{f}$ , qui existe entre la tension de vapeur  $f'$  d'une dissolution d'un sel dans l'eau et la tension de vapeur  $f$  de l'eau pure, est sensiblement indépendant de la température. Il résulte également des nombreuses expériences de M. Tammann (3) que, si le rapport  $\frac{f'}{f}$  varie avec la température pour quelques dissolutions, il en est sensiblement indépendant pour la plupart des autres et, en particulier, pour les dissolutions de chlorure, de bromure, d'iodure, de sulfocyanure de potassium, de chlorure de sodium, d'azotate de soude, de sulfate de magnésie, de sulfate d'alumine, etc. Le même fait ressort des expériences de M. Emden (4). C'est évidemment là la règle générale pour les dissolutions aqueuses, et, s'il y a des exceptions, elles résultent vraisemblablement d'un commencement de dissociation des sels dissous.

La question n'ayant jamais été abordée pour les dissolutions faites dans d'autres dissolvants que l'eau, j'ai dû m'en occuper. J'ai d'abord cherché ce que devient le rapport  $\frac{f'}{f}$ , pour les dissolutions faites dans l'éther, quand on fait varier la température, et j'ai trouvé qu'il reste constant à  $\frac{1}{200}$  près, de 0° à 21° (5). Les substances dissoutes dans l'éther étaient l'essence de térébenthine, l'aniline, le sesquichlorure de carbone et l'acide benzoïque. Plus tard, j'ai constaté que, pour la naphthaline et pour la diphenylamine en dissolution dans la benzine, et pour la diphenylamine en dissolution dans l'alcool, le rapport  $\frac{f'}{f}$  reste le même, à  $\frac{1}{100}$  près, entre 60° et 78°.

(1) *Jahresber. f. Chem.*, Bd. 1, 1847, et Bd. 10, 1857.

(2) *Pogg. Ann.*, Bd. 103 et Bd. 110, 1860.

(3) *Wied. Ann.*, t. XXIV, 1885; *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 489.

(4) *Wied. Ann.*, t. XXXI, 1887; *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VII, p. 574.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 décembre 1886; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XV, 1888.

Il me paraît donc démontré, par l'ensemble des observations, que le rapport  $\frac{f'}{f}$ , entre la tension de vapeur d'une dissolution et celle du dissolvant est, en principe, indépendant de la température. S'il varie parfois, c'est que la constitution de la dissolution varie elle-même; mais ce cas est rare, surtout pour les dissolutions des matières organiques.

La même conclusion s'applique nécessairement au rapport  $\frac{f-f'}{f}$ , c'est-à-dire à la *différence relative de tension de vapeur* des dissolutions.

*Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions.* — Il résulte des expériences de von Babo et de Wüllner (1) que, lorsque dans 100<sup>gr</sup> d'eau on dissout un certain poids de sel, la tension de vapeur subit une diminution qui, à une température déterminée, est proportionnelle au poids de sel dissous; c'est-à-dire que, si l'on désigne par N le nombre de molécules de substance fixe dissoutes dans 100 molécules de dissolvant, par K une constante dépendant de la nature du sel, on a

$$(1) \quad \frac{f-f'}{fN} = K.$$

D'après Wüllner, cette loi ne se vérifie d'une manière satisfaisante que pour les dissolutions étendues. Toutefois, on voit par les expériences de M. Tammann (2) qu'elle s'observe à peu près exactement pour la plupart des dissolutions salines, même quand elles renferment jusqu'à 100 molécules de sel pour 100 molécules d'eau. Passé cette limite, le rapport  $\frac{f-f'}{fN}$  diminue à mesure que la concentration devient plus grande. La formule ci-dessus cesse donc d'être exacte à partir d'un certain degré de concentration; et il faut bien qu'il en soit ainsi, autrement le rapport  $\frac{f'}{f}$  prendrait des valeurs négatives, dès que N serait plus grand que  $\frac{1}{k}$ : ce qui ne s'est jamais vu.

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

J'ai exécuté sur des dissolutions faites dans des liquides autres que l'eau, et particulièrement dans l'éther et le sulfure de carbone, des expériences analogues, mais dans lesquelles j'ai pu pousser la concentration beaucoup plus loin; j'ai, en effet, plus d'une fois, dissous jusqu'à 600 molécules de substance fixe dans 100 molécules de liquide volatil. Il résulte de ces expériences que la formule de Wüllner<sup>(1)</sup> est applicable à ces dissolutions, si elles sont très étendues, mais qu'elle cesse absolument de l'être dès que les dissolutions sont concentrées. Dans ce cas, la formule (1) doit être remplacée par la suivante

$$(2) \quad \frac{f-f'}{fN'} = K,$$

dans laquelle  $N'$  est le nombre de molécules de substance fixe contenues dans 100 molécules de *mélange* (1).

La valeur de  $N'$  est d'ailleurs donnée par la relation

$$N' = \frac{100N}{100 + N}.$$

Le rapport  $\frac{f-f'}{f}$  étant ce que l'on appelle la *diminution relative de tension* de vapeur de la dissolution considérée, la formule (2) peut se traduire ainsi, en langage ordinaire : *Pour toute les dissolutions de même nature, la diminution relative de tension de vapeur est proportionnelle au nombre de molécules de substance fixe dissoutes dans 100 molécules de mélange.*

Pour mettre ce fait en évidence, je citerai ceux de mes résultats qui se rapportent aux dissolutions de benzoate d'éthyle dans l'éther. Dans le Tableau ci-après, la première colonne donne la composition centésimale des mélanges; la deuxième donne les valeurs de  $\frac{f'}{f}$  trouvées par l'expérience; la troisième renferme les valeurs de  $\frac{f'}{f}$  déduites de la formule (2) en y faisant  $k = 0,009$ ; la quatrième contient les valeurs de  $\frac{f'}{f}$  déduites de la formule (1), en y faisant également  $k = 0,009$ .

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XV; 1888.

Poids de benzoate d'éthyle dans 100 <sup>es</sup> de mélange.	Valeurs de $\frac{f'}{f}$		
	observées.	calculées par la formule (2).	calculées par la formule (1).
9,4 .....	94,9	95,6	95,4
17,7 .....	90,9	91,4	90,4
43,0 .....	75,2	75,6	66,6
69,6 .....	52,9	52,3	— 1,4
86,2 .....	30,0	32,1	— 177,0
97,1 .....	12,4	15,0	— 1517,0

Les résultats observés se rapprochent donc beaucoup des résultats calculés par la formule (1), si les dissolutions sont étendues; mais ils s'en écartent absolument et ils n'ont plus avec eux le moindre rapport, dès que les dissolutions sont concentrées. Par contre, ils s'accordent constamment avec les résultats déduits de la formule (2), quel que soit le degré de concentration. Cette dernière formule est donc la seule exacte; néanmoins, tant qu'il s'agit de dissolutions étendues, la formule (1) peut être employée sans inconvénient, et nous le ferons à l'avenir, parce qu'elle est plus commode pour certaines comparaisons.

*Relation entre la diminution relative de tension de vapeur et l'abaissement du point de congélation des dissolutions.* — Des considérations théoriques m'ayant fait supposer qu'il devait y avoir un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur d'une même dissolution, j'ai entrepris de vérifier cette conjecture par l'observation. J'ai d'abord expérimenté sur les dissolutions aqueuses de dix-neuf sels anhydres (1). Plus tard, j'ai fait d'autres expériences sur des dissolutions de matières organiques fixes telles que l'acide tartrique, l'acide citrique, le glucose, le sucre de canne, l'urée (2) et de l'ensemble des résultats, j'ai tiré la conclusion suivante : *Pour les dissolutions aqueuses étendues de même nature et de même concentration, le nombre qui exprime la diminution re-*

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 167; 1878.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII; 1887.

*lative de tension de vapeur est toujours à peu près la centième partie de celui qui exprime l'abaissement du point de congélation.* Ce résultat remarquable a été vérifié par M. Tammann (1) qui a pris la peine de mesurer les diminutions relatives de tension d'une foule de dissolutions aqueuses et qui les a comparées aux abaissements du point de congélation trouvés par M. Rudorff, par M. de Coppet et par moi-même.

J'ai aussi comparé l'abaissement du point de congélation et la diminution relative des tensions de vapeur pour des dissolutions faites dans la *benzine*. Le Tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus :

Corps dissous dans la benzine.	Poids de substance dans 100 <sup>gr</sup> de benzine.	Rapport entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur.
Naphtaline.....	10,21	64
Nitrobenzine.....	11,82	62
Benzoate d'éthyle....	9,55	63
Acide benzoïque.....	4,62	64

Il résulte évidemment de là qu'il y a entre ces deux valeurs un rapport sensiblement constant, et toujours voisin de 63, pour toutes les dissolutions faites dans la benzine.

Plus généralement, *il y a un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur, pour toutes les dissolutions faites dans un même dissolvant.*

*Influence de la nature du corps dissous et du dissolvant sur la tension de vapeur des dissolutions.* — La recherche des lois relatives à l'influence, que la nature du corps dissous et du dissolvant exerce sur la tension de vapeur des dissolutions, est fort simplifiée par l'observation qui précède. Tout se réduit, en effet, à vérifier que ces lois sont les mêmes que celles qui régissent le point de congélation et que j'ai fait connaître depuis plusieurs

---

(1) *Loc. cit.*

années (1). C'est ce que j'ai fait, en expérimentant sur des dissolutions faites dans treize dissolvants volatils différents, savoir l'eau, le chlorure phosphoreux, le sulfure de carbone, le bichlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ), le chloroforme, l'amylène, la benzine, l'iode de méthyle, le bromure d'éthyle, l'éther ordinaire, l'acétone, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique.

Dans l'eau, ainsi que je l'ai déjà dit, j'ai dissous des sels et des substances organiques fixes. Dans les dissolvants autres que l'eau, j'ai dissous des substances aussi peu volatiles que possible, et généralement choisies parmi les suivantes : essence de térébenthine, naphthaline, anthracène, sesquichlorure de carbone ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ), salicylate de méthyle, benzoate d'éthyle, chlorure antimonieux, mercure-éthyle; acides benzoïque, valérianique, trichloracétique; thymol, nitrobenzine, aniline, diphénylamine. L'erreur due à la tension de vapeur des composés dissous est inférieure au rapport qui existe entre les tensions de vapeur du dissolvant et du corps dissous, à la même température; et, comme je l'ai observé, il suffit qu'il y ait une différence de  $140^\circ$  entre les points d'ébullition des corps mélangés, pour que ce rapport soit inférieur à  $\frac{1}{100}$  et, par conséquent, négligeable.

Nous avons vu que la relation (1) peut, sans inconvénient, être appliquée aux dissolutions étendues. Dans cette formule, le terme  $\frac{f-f'}{fN}$  représente, d'après la loi de Wüllner, la diminution relative de tension produite par 1 molécule dans 100 molécules de dissolvant volatil. Pour abrégé, nous dirons qu'il représente la *diminution moléculaire de tension* de vapeur de la substance dissoute. Cela dit, les résultats de mes expériences (2) peuvent s'énoncer de la manière suivante :

1° Tout corps fixe, qui se dissout dans un liquide volatil, diminue la tension de vapeur de ce liquide.

2° Dans tous les dissolvants volatils, les diminutions molécu-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV à CI; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXVIII, 1883; 6<sup>e</sup> série, t. II, 1884, et t. IV, 1885; *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. III, p. 16, 1884, et t. V, p. 64, 1886.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 décembre 1886, 23 mai 1887, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XV; 1888.

lares de tension de vapeur, dues aux différents composés dissous, se rapprochent de deux valeurs moyennes, variables suivant la nature du dissolvant et dont l'une, que j'appelle *normale*, est double de l'autre.

3° La diminution moléculaire normale de tension est celle qui se produit le plus souvent. Dans la benzine, le chloroforme, et généralement dans les hydrocarbures simples ou substitués, elle est déterminée par tous les composés qui ne renferment point d'hydroxyle. Dans l'éther, l'acétone, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, la diminution moléculaire normale est produite par presque tous les corps, tant de nature organique que de nature minérale.

Ces faits d'expérience peuvent s'expliquer en admettant que dans un volume constant de dissolution étendue toutes les molécules physiques, de quelque nature qu'elles soient, produisent la même diminution moléculaire de tension de vapeur. Cette diminution est *maxima* ou *normale*, si le corps dissous n'est point condensé et si chaque molécule physique ne renferme qu'une seule molécule chimique. C'est donc dans la comparaison des diminutions moléculaires normales de tension qu'il faut chercher la loi générale qui régit le phénomène. Pour permettre cette comparaison, nous rapporterons dans le Tableau ci-après celles de ces valeurs qui ont été trouvées pour des dissolutions étendues, renfermant de 3 à 5 molécules de substance fixe pour 100 molécules de dissolvant volatil, et à des températures voisines de leur point d'ébullition.

Dissolvant.	Poids moléculaire du dissolvant.	Diminution moléculaire normale de tension $\frac{f-f'}{fN} = K.$
Eau.....	18	0,0102
Chlorure phosphoreux .....	137,5	0,0108
Sulfure de carbone.....	76	0,0105
Bichlorure de carbone (CCl <sub>2</sub> )...	154	0,0105
Chloroforme.....	119,5	0,0109
Amylène .....	70	0,0106
Benzine.....	78	0,0106
Iodure de méthyle.....	142	0,0105
Bromure d'éthyle .....	109	0,0109
Éther.....	74	0,0096
Acétone.....	58	0,0101
Alcool méthylique.....	32	0,0103
Alcool éthylique .....	46	0,0101
Moyenne.....		0,0104

Les valeurs de  $K$ , consignées dans la dernière colonne, varient fort peu, bien que la valeur des poids moléculaires des dissolvants varie dans le rapport de 1 à 9, et elles restent toujours voisines de la moyenne 0,0104. On peut donc dire :

*1 molécule de substance fixe, en se dissolvant dans 100 molécules d'un liquide volatil quelconque, diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction à peu près constante de sa valeur, et voisine de 0,0104.*

Cette loi est tout à fait analogue à celle que j'ai énoncée en 1882, relativement à l'abaissement du point de congélation des dissolvants. Les anomalies qu'elle présente sont les mêmes et s'expliquent de la même manière : dans certaines dissolutions, les molécules physiques peuvent être formées de deux molécules chimiques et alors la diminution moléculaire de tension est moitié de la valeur normale ; dans d'autres, les molécules chimiques se dédoublent et, alors, la diminution moléculaire de tension est plus grande qu'il ne le faudrait d'après la loi. En fait, ces anomalies ne sont point absolues et elles peuvent toutes disparaître lorsque les corps qui les présentent sont placés dans des dissolvants convenables ; c'est ainsi que l'anomalie si remarquable que

tous les sels présentent, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, disparaît complètement lorsqu'ils sont dissous dans l'alcool (1).

M. Van t'Hoff, dans un Mémoire magistral intitulé : *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen* (2), a montré que cette loi se déduit rigoureusement des principes de la Thermodynamique. MM. Planck et Duhem sont depuis lors arrivés, par d'autres moyens, à la même conclusion.

*Détermination des poids moléculaires.* — Nous venons de voir que, pour les dissolutions étendues, on a

$$(3) \quad \frac{f - f'}{f \lambda} = 0,0104,$$

quelle que soit la nature du corps dissous et celle du dissolvant.

Cette relation peut être mise à profit pour déterminer les poids moléculaires des corps fixes ou volatils. Soient

P le poids d'une substance, relativement fixe, dissoute dans 100<sup>gr</sup> d'un liquide volatil ;

M' le poids moléculaire du dissolvant volatil ;

M le poids moléculaire du corps dissous.

On a

$$N = \frac{PM'}{M}.$$

Introduisant cette valeur dans (3), il vient

$$(4) \quad \frac{M}{M'} = 0,0104 \times \frac{fP}{f - f'}.$$

Il est donc possible de calculer M quand on connaît M' et réciproquement.

Cette nouvelle méthode pour déterminer les poids moléculaires est assurément plus difficile à pratiquer et moins exacte que la méthode *cryoscopique*, qui repose sur la mesure des abaissements

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 20 août 1883.

(2) *Zeitschrift für Physik Chem.*, Bd.1, octobre 1887.

du point de congélation des dissolutions (1); mais elle peut rendre de grands services, lorsque la substance sur laquelle on opère refuse de se dissoudre ou s'altère dans tous les dissolvants solidifiables. C'est ainsi, par exemple, qu'elle m'a permis de déterminer les poids moléculaires d'un certain nombre de sels, en employant l'alcool comme dissolvant; et, en particulier, de prouver que le poids moléculaire du calcium est réellement double de son équivalent.

---