



HAL
open science

Zeitschrift fur physikalische Chemie; t. LXXXIII; 1913
A. Sève

► **To cite this version:**

A. Sève. Zeitschrift fur physikalische Chemie; t. LXXXIII; 1913. J. Phys. Theor. Appl., 1914, 4 (1), pp.593-600. 10.1051/jphystap:019140040059301 . jpa-00241929

HAL Id: jpa-00241929

<https://hal.science/jpa-00241929>

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.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE;

T. LXXXIII; 1913.

HOENEN. — L'abaissement du point de congélation des dissolvants qui réagissent.
P. 513-545.

Ce travail fait suite à un autre ⁽¹⁾ dans lequel des équations générales ont été établies pour l'équilibre entre substances réagissantes. Le résultat théorique important est que, en général, le point de congélation du sel dissolvant n'est abaissé, par la présence d'un sel dissous, que grâce aux ions non communs avec ceux du dissolvant; l'ion commun, s'il existe, est sans action. En général, la dissociation du sel dissous n'est que partielle; c'est seulement quand le dissolvant est faiblement dissocié que le sel dissous peut l'être complètement en solution étendue. Ce résultat peut s'étendre à un dissolvant de complication quelconque. Enfin, cette loi peut se généraliser pour l'abaissement d'un point commun à $n + 1$ phases dans un système de n composantes.

Une seconde partie est réservée aux vérifications expérimentales, qui sont très bonnes; les dissolvants sont des sels alcalins.

⁽¹⁾ *Z. f. ph. Ch.*, t. LXXXII, p. 695.

NERNST. — Le diagramme d'équilibre des deux modifications du soufre.
P. 546-550.

Réponse à des critiques de Kruyt qui sont injustifiées.

WREWSKY. — La composition et la tension de la vapeur des mélanges
liquides binaires. — P. 551-586.

Ce second travail commence par une étude expérimentale complète de la vaporisation des mélanges d'eau et de divers alcools et, à partir des résultats, on cherche une relation entre la variation de composition des phases, d'une part, et les phénomènes calorifiques accompagnant la vaporisation, de l'autre.

La théorie de Kirchhoff conduit à une forme théorique de cette relation, d'où il résulte que, dans tous les cas où l'on chauffe à volume constant, la variation de composition des phases est complètement déterminée par le rapport des quantités de chaleur nécessaires à la vaporisation des composants séparés. En somme, tous les faits connus justifient cette loi qualitative que, quand on élève la température d'un mélange liquide, on augmente dans la vapeur la proportion du composant qui absorbe le plus de chaleur en se vaporisant. Cette loi n'est d'ailleurs qu'un cas particulier du principe du moindre travail. Appliqué à tout processus réversible, cet énoncé se généralise comme il suit :

Dans tous les cas où il y a équilibre entre des phases de compositions variables, une absorption de chaleur à volume constant entraîne pour la phase qui se forme une augmentation de la concentration du composant dont la chaleur de transformation est la plus grande.

Une dernière partie du travail donne des résultats incertains.

KANDIKOW. — Les phénomènes électrocapillaires à la surface de séparation
des liquides non miscibles. — P. 587-594.

A mesure que la différence de potentiel entre les deux liquides augmente, leur tension superficielle augmente aussi, mais moins vite, et tend vers une valeur limite.

ILJIN. — Une preuve de la validité des lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac pour les émulsions. — P. 592-598.

La théorie de Smoluchowski, pour le mouvement brownien, conduit à deux formules donnant : l'une la probabilité pour que, dans un volume donné, il y ait n particules (la moyenne étant n_0), l'autre la valeur moyenne de l'écart relatif $\delta = \frac{n - n_0}{n_0}$. Le présent travail est destiné à vérifier l'application de ces formules aux émulsions où la concentration des grains peut être rendue très faible. La première formule se vérifie très bien ; quant à la seconde, elle est à peu près identique, ici, à la loi de Mariotte.

VAN LAAR. — La théorie des tensions de vapeur des mélanges binaires.
P. 599-608.

Réponse aux critiques de Dolezalek.

WERNER MECKLENBURG. — La parenté des courbes d'absorption. — P. 609-624.

Les premières études se rapportent à l'absorption de l'acide phosphorique par l'acide stannique pour diverses températures. On construit pour chaque température une courbe dont les abscisses représentent les concentrations de la solution de P^2O^5 et les ordonnées la quantité de P^2O^5 absorbée. L'expérience a montré que, pour passer de l'une de ces courbes à une autre relative à une seconde température, il suffit de conserver les abscisses et de multiplier les ordonnées par un nombre constant. Il en est de même pour l'absorption de l'arsenic par l'hydrate ferrique. Il semble que la température influe seulement sur la surface de l'absorbant, le mécanisme de l'absorption restant le même.

BILTZ. — La pression osmotique des colloïdes. — P. 625-639.

Ce quatrième travail de Biltz se rapporte aux électrolytes colloïdaux et consiste surtout en une revue critique des résultats connus. Les solutions aqueuses d'un grand nombre de matières colorantes, par exemple le rouge Congo, conduisent le courant et aussi peu sus-

ceptibles de dialyse que les colloïdes minéraux. Elles ont été étudiées par Donnan (1).

Les faits nouveaux étudiés par Biltz justifient les conclusions de Donnan.

BINGHAM, WHITE, THOMAS et CADWELL. — La fluidité et la théorie des hydrates. — P. 641-673.

La partie expérimentale qui sert de base à ce travail est la détermination des fluidités à diverses températures d'une dizaine de mélanges binaires d'eau, d'alcool méthylique ou éthylique, d'acide formique ou acétique et même de deux mélanges ternaires. On a construit des courbes donnant dans chaque cas la fluidité en fonction de la composition du mélange, celle-ci étant exprimée en volumes et non en poids.

Théoriquement, chaque isotherme des fluidités doit être une ligne droite; mais, en pratique, il en est rarement ainsi, et ces écarts sont significatifs au point de vue de la théorie des hydrates. Tous les faits connus paraissent s'expliquer convenablement en admettant la formation dans le mélange d'une combinaison partielle en équilibre avec les composants; la loi d'action des masses serait applicable à cet équilibre. Quand on mélange un acide et un alcool, il y a d'abord simplement addition, et ce n'est qu'au bout d'un certain temps que l'éthérification commence.

Enfin, dans les courbes connues exprimant la viscosité du mélange en fonction de sa composition en poids, l'existence d'un maximum n'implique pas forcément celle d'un hydrate.

SCHMIDT. — L'absorption. — P. 674-682.

Il s'agit d'un nouveau perfectionnement apporté aux formules déjà proposées par Schmidt pour représenter les isothermes d'adsorption; l'auteur adopte définitivement la suivante :

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = Kxe^{A\left(\frac{S-x}{S}\right)},$$

où a désigne la quantité initiale de substance absorbante, x la quan-

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. XCIX, p. 1554.

tité absorbée, v le volume, S la saturation, K et A deux constantes.

En second lieu, plus un gaz est absorbable, mieux sa présence empêche la fluorescence des vapeurs d'iode et de mercure.

BILTZ. — La pression osmotique des colloïdes. — P. 683-707.

Ce cinquième travail se rapporte aux dextrines, dont les grandeurs moléculaires ont déjà été déterminées par la cryoscopie. Les expériences ont porté sur dix-sept dextrines différentes dont on a déterminé la pression osmotique ; la paroi de l'osmomètre est une membrane de collodion dans laquelle existe un précipité de gélatine et de tanin. Dans quelques cas seulement la pression osmotique est proportionnelle à la concentration et donne un poids moléculaire constant ; le plus souvent on trouve que le poids moléculaire augmente avec la concentration, et la représentation graphique de la relation donne la courbe d'association des dextrines ; ces courbes diffèrent d'un corps à l'autre. On a en outre déterminé leurs valeurs en tant que supports colloïdaux et leurs viscosités.

WAHL. — Recherches optiques aux pressions élevées. — P. 708-722.

Description de l'appareil destiné à ces recherches et qui a été monté à la Royal Institution de Londres.

VORLANDER et HUTH. — Les phénomènes d'interférence produits par les cristaux liquides pléochroïques en lumière polarisée convergente. — P. 723-727.

Photographies des colorations obtenues entre nicols croisés.

TAMMANN. — A propos de la nouvelle théorie de l'allotropie de Smits. P. 728-731.

Suite de la discussion entre les deux auteurs.

LOCKEMANN et LUCIUS. — L'absorption de l'arsenic par l'hydrate ferrique. P. 735-758.

Il s'agit d'un travail presque exclusivement expérimental dont voici les principaux résultats :

Les sels ferriques précipités par l'ammoniaque peuvent donner des sels basiques ; la présence des sels d'ammonium et de sodium et surtout celle de $\text{SO}^4 (\text{NH}^1)^2$ favorise cette formation. L'hydrate ferrique précipité en même temps absorbe l'arsenic colloïdal et le phénomène n'est pas troublé par la présence de sels alcalins. L'absorption se fait bien mieux aux basses températures et d'autant mieux que la solution arsenicale est plus étendue. Elle suit la loi $E = \beta A^p$, où E et A désignent les poids d'hydrate ferrique et d'arsenic, β et p étant variables avec la température.

T.LXXXIV;1913.

BLEYER et PACZUSKI. — Les combinaisons complexes et optiquement actives du glucinium et des sucres. — P. 1-14.

Les solutions de mannite dans l'eau, inactives à l'état ordinaire, deviennent lévogyres quand on leur ajoute une solution alcaline d'un sel de glucinium. Cette solution agit en réalité par le glucinate alcalin qu'elle contient et qui donne avec la mannite une combinaison complexe très stable, ne subissant pas l'hydrolyse.

TITOW. — La loi d'hydrodiffusion du mélange $\text{KCl} + \text{NaCl}$. — P. 15-31.

La diffusion de ce mélange suit exactement la loi de Fick, et les différences observées ne dépassent jamais les erreurs d'expériences. De plus, le coefficient de diffusion est relié à la composition initiale du mélange par une loi rigoureusement linéaire, sauf pour le mélange $40\text{KCl} + 60\text{NaCl}$, qui donne un faible écart.

COHEN et DE BOER. — Études piézochimiques. — P. 32-40.

Description d'un appareil permettant de maintenir constantes longtemps et à 1/0 près des pressions allant jus qu'à 1 500 atmosphères.

COHEN et DE BOER. — Études piézochimiques. — P. 41-90.

Les travaux suivants ont été faits avec l'appareil précédent.
Le premier se rapporte à l'influence de la pression sur la vitesse

de réaction dans les systèmes condensés, la vitesse étant mesurée avec la même exactitude que sous la pression atmosphérique. L'exemple choisi est l'inversion des solutions de saccharose par l'acide chlorhydrique, à la température de 25°. L'élévation de pression diminue très sensiblement la vitesse (de 26 0/0 pour 1 500 atmosphères). Entre les limites utilisées et pour des concentrations constantes en sucre et en acide, la constante des vitesses est donnée par une formule linéaire $K_p = a + bp$, dans laquelle la constante b est en général négative.

Le second se rapporte à la valeur de la première loi de l'électrolyse aux pressions élevées. On mesure les quantités d'électricité employées à l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent et les quantités de métal libérées.

On constate qu'à $\frac{1}{17\ 000}$ près la pression est sans influence.

BOHDAN VON SZYSZKOWSKI. — Recherches colorimétriques sur l'action des sels neutres. — P. 91-97.

Ce court travail se rapporte à l'influence des bromures sur la sensibilité du méthylorange à l'égard des ions H de l'acide bromhydrique. Cette sensibilité est augmentée par KBr de même façon que les chlorures à l'égard de HCl; mais, avec NaBr, les résultats sont moins nets.

EPHRAÏM. — La tension des combinaisons ammoniaco-métalliques. — P. 98-100.

Suite de la discussion avec Biltz.

WAHL. — Etude optique de l'azote, de l'argon et du méthane cristallisés et de quelques-unes des plus simples combinaisons organiques à bas point de fusion. — P. 101-111.

L'azote, l'argon et le méthane cristallisent dans le système cubique l'oxyde d'éthyle est rhomboédrique, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone et le sulfure de carbone sont monocliniques ou tricliniques; l'alcool méthylique existe sous deux formes cristallines à transformation réversible.

WAHL. — Etude optique des gaz solidifiés. — P. 112-122.

Ce second travail se rapporte à l'hydrogène et à l'oxygène dont on étudie les propriétés cristallographiques.

Pour le premier, la vitesse de développement des cristaux dans le liquide refroidi est considérable et ses cristaux appartiennent au système cubique.

Quant à l'oxygène, le fait le plus important est que, comme le soufre, il existe sous deux variétés cristallines, l'une appartient au système hexagonal, l'autre à un système encore non déterminé, à cause de la petitesse des cristaux. La deuxième variété est la plus dense; la transformation se produit à une température peu inférieure au point de solidification de l'oxygène liquide.

VON HALBAN. — Le rôle du dissolvant dans la cinétique chimique. — P. 129-159.

On sait que, d'après une hypothèse de van't Hoff, le rôle du dissolvant se ramènerait à un simple déplacement de l'équilibre. Le présent travail a été entrepris pour contrôler cette hypothèse. Le matériel expérimental est considérable. On a déterminé la solubilité du chlorure de paranitrobenzyle dans 26 dissolvants, celle de la tryméthylamine dans 18 et celle de la triéthylamine dans 2. D'autre part, on a déterminé les courbes de tension de vapeur des mélanges iodure d'éthyle-hexane et iodure d'éthyle-nitrométhane; on en a déduit les tensions partielles des composantes et par suite la solubilité de l'iodure d'éthyle dans les deux autres. Enfin, on a déterminé la vitesse de réaction du chlorure de paranitrobenzyle et de la triméthylamine dans 18 dissolvants. La réaction s'est toujours montrée du second ordre. Le produit des solubilités des deux corps varie peu avec le dissolvant, et les constantes de van't Hoff obtenues en multipliant le produit précédent par les constantes des vitesses de la réaction varient avec le dissolvant de la même façon que ces dernières; on a trouvé comme valeurs extrêmes des constantes de van't Hoff 400 000 et 9 300.

En somme, on doit rejeter l'hypothèse du début et admettre une action catalytique prononcée du dissolvant.

A. SÈVE.