Influence de la grandeur des molécules sur l'activité

Autor(en): **Boissonnas, Ch.-G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **18 (1936)**

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-743085

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Ch.-G. Boissonnas. — *Influence de la grandeur des molécules sur l'activité.*

L'étude de l'activité des composants d'une solution paraît facilitée par la définition d'un certain nombre de cas particuliers.

Entre l'énergie libre de dilution, la chaleur et l'entropie de dilution, existe la relation

$$RT\ln a_1 = \overline{F}_1 - F_1^\circ = \overline{H}_1 - H_1^\circ - T(\overline{S}_1 - S_1^\circ)$$ [1]

où a_1 est l'activité du composant 1, rapportée au composant 1 pur.

La « solution idéale » et la « solution régulière » sont des cas particuliers de cette équation générale.

La solution « idéale » peut être définie par

$$\overline{H}_1 - H_1^\circ = 0 \qquad \text{et} \qquad \overline{S}_1 - S_1^\circ = - R\ln N_1$$

d'où

$$a_1 = N_1 ,$$

où N_1 est la fraction molaire (mole fraction) du composant 1.

Hildebrand[2] a défini la solution « régulière » (regular solution) par

$$\overline{H}_1 - H_1^\circ \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \overline{S}_1 - S_1^\circ = - R1nN_1$$

d'où

$$RT\ln a_1 = \overline{H}_1 - H_1^\circ + RT\ln N_1 .$$

Il a montré qu'un grand nombre de solutions réelles se comportent, en première approximation, comme une solution « régulière ».

Brönsted[3] a désigné sous le nom de substances « isochi-

[1] Les notations sont celles de Lewis et Randall: « Thermodynamics ».

[2] J. Am. Chem. Soc., 51, 66 (1929).

[3] Brönsted et Colmant, Z. f. phys. Chem., 168, 381 (1934).

miques » les séries de corps de propriétés physiques voisines, différant par la grandeur de la molécule. Il a cherché à montrer que les solutions de corps appartenant à une même série « isochimique » doivent être liées par des relations particulièrement simples.

Cette note démontre que le problème de l'activité des substances « isochimiques » paraît se simplifier, si on considère séparément la chaleur et l'entropie de dilution.

Les paraffines forment une série « isochimique » très simple qui peut se représenter par

$$G - g - g - g - \ldots - g - g - G \,.$$

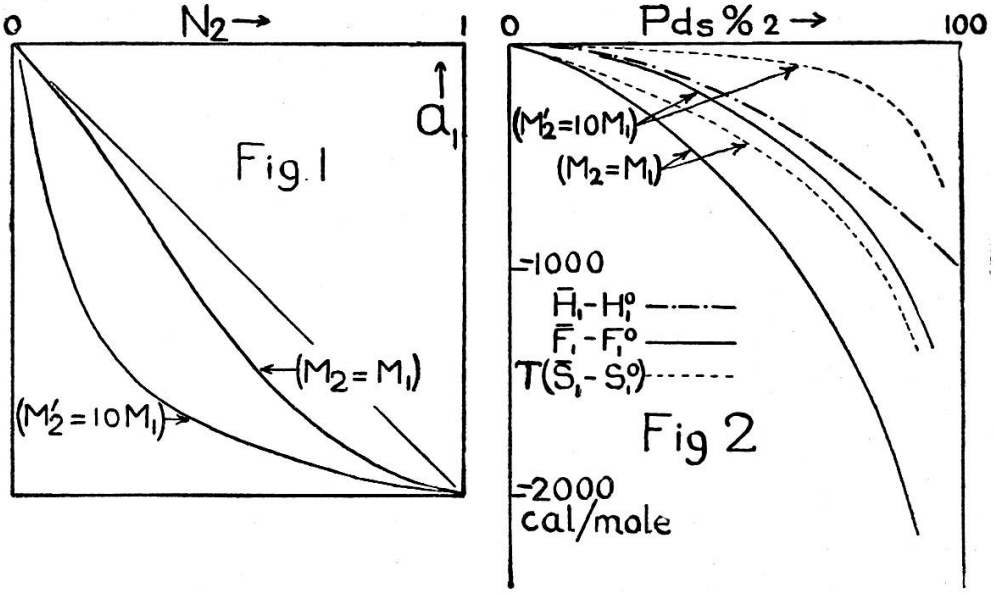
En solution, cette chaîne peut être droite ou enroulée sur elle-même, mais elle est accessible au solvant sur toute sa longueur. Si l'action du solvant sur une telle molécule entraîne une évolution de chaleur, chaque groupe g aura sa part dans cette évolution. Plus la chaîne est longue, plus l'influence des extrémités G diminue, comparée à celle des termes intermédiaires g. Par exemple, si nous comparons les solutions de deux composés « isochimiques » g_{20} et g_{100}, dans le même solvant, la chaleur de dilution d'une solution contenant 20 % en poids du composé g_{20} ne sera pas très différente de celle d'une solution contenant 20 % en poids du composé g_{100}. Ce raisonnement conduit à l'hypothèse suivante: *Si on compare entre elles des solutions de plusieurs substances appartenant à une même « série isochimique », dans le même solvant, la chaleur de dilution* (évolution de chaleur correspondant à l'addition d'une mole de solvant à une quantité très grande de solution) *est indépendante de la composition moléculaire*, mais ne dépend que de la composition en poids de la solution.

Il est intéressant d'appliquer cette hypothèse au cas particulier de la solution « régulière ». Choisissons un exemple numérique: Soit une solution « régulière » définie par

$$\overline{H}_1 - H_1^\circ = -10 \times \overline{(\text{poids } \%)}^2 \qquad \text{et} \qquad \overline{S}_1 - S_1^\circ = -R\ln N_1$$

où le « poids % » est rapporté aux substances isochimiques et

l'indice 1 au solvant. La figure 1 donne l'activité en fonction de la fraction molaire, pour les solutions de deux corps de poids moléculaires différents, M_2 et M_2', appartenant à la même série isochimique, dans un même solvant de poids moléculaire M_1. La figure 2 montre l'énergie libre, la chaleur et l'entropie moléculaire de dilution, en fonction de la composition en poids.



On constate, entre autres, que les déviations d'avec la solution « idéale » croissent régulièrement avec le poids moléculaire M_2 du corps dissous. Ce résultat est indépendant de la manière dont la chaleur de dilution est liée à la composition en poids, c'est-à-dire indépendant de la valeur numérique particulière, choisie ici pour faciliter l'exposé.

Ces considérations peuvent servir de base à l'étude expérimentale des solutions de substances « isochimiques ».

P. Balavoine. — *Sur la présence du manganèse dans le thé.*

On sait depuis longtemps que le thé extrait du sol retient dans ses feuilles une quantité notable de Mn, quantité qui s'élève à environ 0,05 %, soit 1 % des matières minérales. Ce phénomène n'est pas unique dans le règne végétal. Bertrand, qui a publié de nombreux travaux à ce sujet, arrive à la