Sur la détermination du degré de dissociation d'un électrolyte par l'étude de la conductibilité

Autor(en): **Cherbuliez, Emile**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **4 (1922)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742045

cinétique à la paroi, elle rebondit avec une vitesse moindre et l'impulsion des forces développées au moment du choc est plus petite. Si la molécule choquante cédait la totalité de son énergie cinétique, il faudrait que la composante normale de la vitesse de choc fût égale à $2v_0$ pour que le choc restât dissociant. En introduisant cette condition dans les formules (3) et (4), on obtient

$$\frac{\nu_0'}{\nu_0} = \frac{[M']}{[M]} e^{2hmv_0^2} .$$

On verrait alors, en substituant les valeurs numériques, que les actions de volume l'emportent de beaucoup sur celles de surface.

En résumé, lorsque les chocs moléculaires pariétaux sont élastiques, les actions de surface l'emportent sur celles de volume; lorsque les chocs sont plus ou moins mous, ce sont, au contraire, les actions de volume qui prédomineront. Enfin, dans les deux cas, les vitesses de dissociation suivent approximativement la règle de van t'Hoff à condition que ces vitesses soient de l'ordre expérimental; cette règle se trouve ainsi justifiée par des considérations purement cinétiques.

Emile CHERBULIEZ. — *Sur la détermination du degré de dissociation d'un électrolyte par l'étude de la conductibilité.*

Jusqu'à présent, l'étude de la conductibilité d'un électrolyte en solution n'a permis de déterminer le degré de sa dissociation que lorsqu'on connaissait la conductibilité moléculaire limite à dissociation complète, λ_∞. Le degré de dissociation est alors donné par l'équation (1):

$$\lambda = \alpha . \lambda_\infty \qquad (1) \; ; \qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

où on a

α degré de dissociation en fractions de l'unité,

λ conductibilité moléculaire observée pour une concentration donnée,

λ_∞ conductibilité moléculaire limite.

Pour les électrolytes forts, λ_∞ peut être déterminé par des mesures de conductibilité de solutions de plus en plus diluées qui permettent une extrapolation à dilution infinie. Dans le cas des électrolytes faibles, on a recours à des méthodes indirectes pour la détermination de λ_∞.

Les électrolytes faibles obéissent à la loi de dilution. On peut tirer de cette loi une expression du degré de dissociation α d'un électrolyte binaire ne renfermant que des grandeurs déterminées par la variation de λ en fonction de la dilution, variation donnée par l'expérience.

Pour un électrolyte binaire, la loi de dilution prend la forme:

$$k = \frac{\alpha^2}{v(1 - \alpha)}$$

où on a, à côté de α, les symboles

k constante de dissociation de l'électrolyte,

v volume en litres contenant 1 gr mol. de l'électrolyte.

En prenant le logarithme de cette équation, on a

$$\ln k = 2 \ln \alpha - \ln(1 - \alpha) - \ln v \qquad (2)$$

Par différentiation on en tire

$$0 = 2\,\frac{1}{\alpha}\,d\alpha + \frac{1}{1-\alpha}\,d\alpha - \frac{1}{v}\,dv$$

ce qui donne

$$\alpha = \frac{1 - 2\dfrac{v\,.\,d\alpha}{\alpha\,.\,dv}}{1 - \dfrac{v\,.\,d\alpha}{\alpha\,.\,dv}} \qquad (3)$$

En dérivant (1) par rapport à v et en divisant membre à membre par l'équation primitive, on a

$$\frac{d\lambda}{\lambda\,.\,dv} = \frac{d\alpha}{\alpha\,.\,dv}\,. \qquad (4)$$

A l'aide de (4), on peut transformer le coefficient $\frac{v\,.\,d\alpha}{\alpha\,.\,dv}$ de (3) comme suit:

$$\frac{v\,.\,d\alpha}{\alpha\,.\,dv} = \frac{v\,.\,d\lambda}{\lambda\,.\,dv} = \frac{d\ln\lambda}{d\ln v} = \frac{d\lg\lambda}{d\lg v} = \operatorname{tg}\varphi \qquad (5)$$

De (3) et de (5) nous aurons finalement

$$\alpha = \frac{1 - 2\operatorname{tg}\varphi}{1 - \operatorname{tg}\varphi}\,; \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{d\lg\lambda}{d\lg v} \qquad (6)$$

Dans le cas d'électrolytes binaires obéissant à la loi de dilution, il suffira de représenter graphiquement $\lg \lambda$ en fonction de $\lg v$ et de dessiner la tangente en un point pour obtenir α pour ce point et par là λ_∞. Lorsqu'on connaît la conductibilité jusqu'à environ 35%, on peut déterminer λ_∞ à quelques unités pour cent près.

Lorsqu'on représente λ en fonction de $\lg v$, on obtient des courbes concaves à dissociation faible, convexes à dissociation élevée. L'examen de cette fonction montre d'abord que le point d'inflexion correspond à une dissociation de 58,6%, indépendamment de la constante de dissociation de l'électrolyte binaire, pourvu qu'il obéisse à la loi de dilution. On peut montrer ensuite que la tangente au point d'inflexion, $\frac{d\lambda_i}{d\lg v_i}$, permet de déterminer λ_∞ d'après l'équation (7):

$$\lambda_\infty = \frac{3 + 2\sqrt{2}}{\ln 10} \cdot \frac{d\lambda_i}{d\lg v_i} = 2{,}531 \cdot \frac{d\lambda_i}{d\lg v_i} \tag{7}$$

Pour arriver à ce résultat, on introduit dans l'équation (2), $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ et $\ln v = t$, ce qui nous donne

$$\ln k = 2\ln\lambda - \ln(\lambda_\infty - \lambda) - \ln\lambda_\infty - t\ ,$$

et par différentiation

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{(\lambda_\infty - \lambda)\lambda}{2\lambda_\infty - \lambda}\ , \tag{8}$$

puis

$$\frac{d^2\lambda}{dt^2} = 0 \qquad \text{pour} \qquad \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha = 2 - \sqrt{2} = 0.586 \tag{9}$$

En tenant compte du fait que nous avons représenté λ en fonction du logarithme vulgaire de v, nous arrivons pour λ_∞ à la relation (7) mentionnée plus haut, à partir des équations (8) et (9).

P. Castan. — *Sur un disaccharide de synthèse.*

Pour fixer la constitution de l'α-glucosido-glucose [1], obtenu à partir du chlorure de glucosyle et de la glucosane potassique,

[1] Helv. *4*. 319 (1921).