Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 9 (1927)

Artikel: Sur le paradoxe ébullioscopique
Autor: Briner, E. / Schidlof, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740915

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Parmi ces substances volatiles, l'acide acétique paraît prédominer. Il m'a donc semblé logique, de prime abord, de titrer l'acidité du distillat, puis de corriger l'indice de réfraction observé d'une valeur proportionnelle à cette acidité.

A l'expérience, ce procédé n'a pas donné de résultats suffisamment exacts. Une longue série de mesures ont amené à la conclusion que l'acide acétique est accompagné d'autres produits volatils, éthers, etc., dans une proportion qui n'est pas rigoureusement ascendante avec celui-ci. Ces observations ont fourni la valeur des facteurs de correction que doit subir l'indice de réfraction observé. Le résultat pratique de ces recherches, dont cette étude était le but, a été l'établissement d'une tabelle spéciale donnant le degré alcoolique des distillats des produits de fermentation, en fonction des indices de réfraction fournis par le réfractomètre de Zeiss et de l'acidité volatile de ces distillats. Les résultats sont en très bon accord avec ceux de la méthode pycnométrique qui est sensiblement plus longue et qui exige davantage de liquide. La tabelle paraîtra dans les «Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène».

E. Briner et A. Schidlof. — *Sur le paradoxe ébullioscopique.*

Depuis les recherches de Clément, Desormes et Champy, de Faraday et de Gay-Lussac [1], il est connu qu'en faisant traverser une solution par un courant de vapeur du dissolvant, pénétrant à la température d'ébullition de ce dernier T, la température de la solution s'élève jusqu'à son point d'ébullition T′, supérieur à T. Ce procédé de chauffage d'une solution, qui évite les surchauffes, a été mis à profit dans certains dispositifs de mesures ébullioscopiques, notamment dans l'appareil de Landsberger. Le phénomène apparaît au premier abord en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique, d'après lequel la chaleur ne peut passer d'une source froide à une source chaude sans consommer un travail extérieur dit travail compensateur; de là le nom de paradoxe ébullioscopique.

[1] *Annales de Chimie et de Physique* (2me série), t. 20, p. 320.

On trouve dans la plupart des manuels de Chimie physique, une explication proposée par Walker [1]. Cet auteur observe qu'une solution doit se trouver à sa température d'ébullition, pour être en équilibre avec la vapeur du dissolvant à la pression atmosphérique; dès lors, la vapeur traversant la solution, devra se condenser jusqu'à ce que la solution soit portée à son point d'ébullition, la chaleur d'échauffement étant fournie par la condensation.

Cette explication est incomplète: car, ce qui paraît paradoxal, ce n'est pas l'état d'équilibre de la solution dans les conditions spéciales où on la place, ce n'est pas non plus que la solution absorbe de la chaleur pour parvenir à cet état d'équilibre, c'est que cette chaleur lui soit précisément fournie par une source (la vapeur du dissolvant au point d'ébullition de ce dernier), de température inférieure à celle à laquelle elle est portée. Le deuxième principe de la thermodynamique conduit donc à rechercher le travail extérieur permettant ce passage.

En fait, un travail extérieur est effectué par la pression atmosphérique lors de la condensation de la vapeur, et le calcul ci-dessous montre que ce travail est de beaucoup supérieur au travail compensateur évalué sur la base d'une transformation réversible.

Désignant par w le travail compensateur, et calculant sa valeur pour une transformation réversible faisant passer la quantité de chaleur Q de la température T à T′, on a:

$$\frac{w}{Q} = \frac{T' - T}{T'} \qquad \text{ou} \qquad \frac{w}{Q} = \frac{e}{T},$$

si e est l'élévation ébullioscopique; Q représente la chaleur d'échauffement de la solution de poids M et de chaleur spécifique c, donc $Q = M\,c\,e$.

D'autre part, le travail extérieur W, accompli lors de la condensation d'un poids m de vapeur de chaleur latente l, poids déterminé par l'égalité $Q = ml$, est donné par :

$$W = \frac{m}{D} P$$

[1] *Introduction to Physical Chemistry*, p. 207.

soit par le produit du volume de vapeur disparu $\frac{m}{D}$ (D densité) par la pression atmosphérique P.

En raison des constantes spécifiques figurant dans les formules, le mieux est de considérer un exemple concret tel qu'il se présente dans une mesure ébullioscopique. Soit 10 grammes d'une solution de résorcine dans l'eau, à la concentration de 5 % moléculaire; l'élévation ébullioscopique de cette solution est de 0°,26; la quantité de chaleur nécessaire pour la porter de 100° à 100,26°, est de 2,6 petites calories. Les formules ci-dessus donnent alors

$$Q = 2{,}6 \text{ cal.} \qquad w = 0{,}0014 \text{ cal.} \qquad W = 0{,}2 \text{ cal.}$$

Plus généralement, si l'on considère une dilution très grande, le travail compensateur sera donné par :

$$w = \frac{Q\,d\,T}{T} = \frac{M\,c\,d\,T^2}{T}$$

et comme $M\,c\,d\,t = ml$, le travail extérieur accompli lors de la condensation, sera

$$W = \frac{m\,p}{D} = \frac{M\,c\,p}{D\,l}\,dT\ .$$

On constate alors que le travail compensateur est un infiniment petit par rapport au travail accompli lors de la condensation.

La considération du travail extérieur fait donc disparaître l'apparence paradoxale du phénomène.

Les élévations de température réalisées dans les mesures ébullioscopiques sont toujours relativement faibles, du fait de la dilution des solutions étudiées. En se servant de solutions très concentrées, comme l'avait déjà constaté Faraday, des élévations de température de plusieurs dizaines de degrés peuvent être atteintes. C'est ainsi qu'une solution aqueuse très concentrée de nitrate d'ammonium, placée dans un récipient Dewar pour éviter les déperditions de chaleur, nous a donné une élévation de 20°, la vapeur entrant dans le système à 100°, et en ressortant à 120°.

D'une façon générale, lorsqu'une solution est traversée par de la vapeur du dissolvant, sa température commence par s'éle-

ver, pour les raisons ci-dessus, passe par un maximum, puis diminue par suite de la dilution croissante. Cet accroissement de la dilution, qui peut être très lent si le système est bien isolé thermiquement, s'explique par le fait que le véritable état d'équilibre est l'état où la dilution de la solution est infinie et la température uniforme dans tout le système, solution-dissolvant pur. Mais, en raison même de la lenteur avec laquelle le système passe d'un état à l'autre, on peut considérer chacun de ces états comme très voisins d'un équilibre.

S. C. Guha. — *De la conductibilité électrique préférentielle du style de quelques plantes.*

Dans un travail antérieur sur « la Pollinisation et les réponses électriques du pistil » [1]. Nous avions fait allusion à une conductibilité favorisée dans un sens défini dans le style. On y a donc remarqué une espèce de polarité. Dans ce travail-ci nous voulons exposer cette particularité plus en détails et en donner des mesures.

Je dois, en cette occasion, remercier M. le Prof. Chodat pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Nous avions, dans le travail précédent, exprimé la conductibilité en ohms : pour une meilleure compréhension, on a employé dans ce mémoire-ci, la valeur réciproque de l'unité de mesure, représentée par une déflexion de 1 mm à une distance d'un mètre produite par une F. E. M. de $\frac{1}{3.325}$ microvolt passant par une résistance d'un mégohm.

La résistance est mesurée par la méthode directe. Des aiguilles de platine non-polarisables [2] sont enfoncées dans l'ovaire et le stigmate et elles sont réunies à l'autre bout à un circuit comprenant un accumulateur de 2 volts, une clef de rupture, et le galvanomètre (sensibilité $6{,}2 \times 10^{-10}$). Le courant (qui est rare-

[1] Chodat, R., et Guha, S. C. *La pollinisation et les réponses électriques du pistil.* Archives des Sciences Physiques et Naturelles, 1926, p. 105.

[2] Bose, J. C. and Guha, S. C. *Reponse of the shoot.* Trans. Bose Research Institute, Vol. 2 (1919), Calcutta.