Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 18 (1936)

Artikel: Influence de la grandeur des molécules sur l'activité
Autor: Boissonnas, Ch.-G.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743085

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: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://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

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

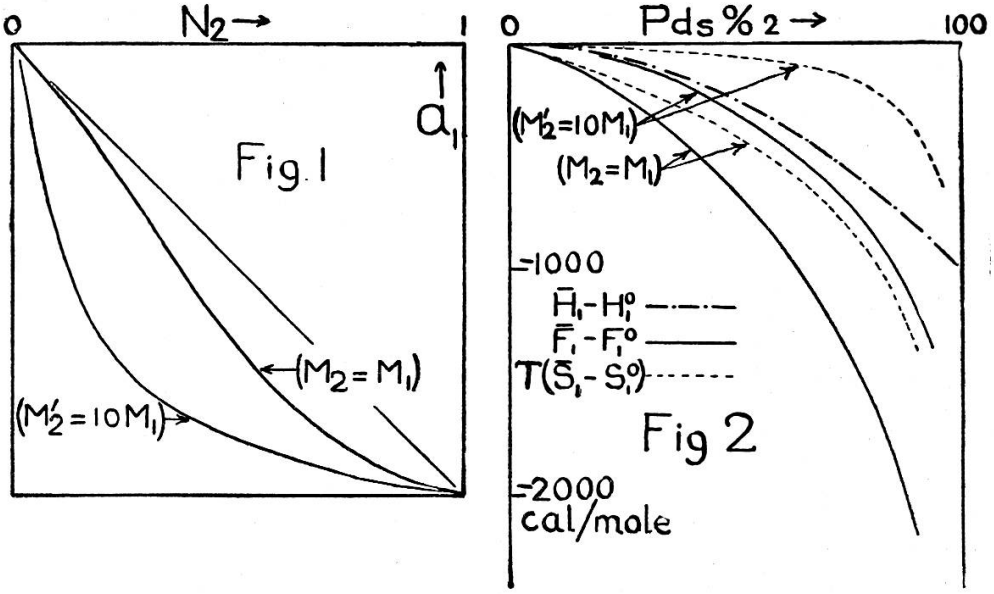
En solution, cette chaîne peut être droite ou enroulée sur elle-même, mais elle est accessible au solvant sur toute sa longueur. Si l'action du solvant sur une telle molécule entraîne une évolution de chaleur, chaque groupe g aura sa part dans cette évolution. Plus la chaîne est longue, plus l'influence 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