Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 10 (1868-1870)

Heft: 64

Artikel: Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines : leur sursaturation et leur constitution chimique : et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0 C

Autor: Coppet, L.-C. de

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-256580

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: 14.07.2025

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

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles.
Vol. X. N° 64. 1870.

RECHERCHES

SUR LA

TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION

des dissolutions salines

leur sursaturation et leur constitution chimique,

et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C.[1]

PAR

L.-C. de COPPET, Dr.-Ph.

I

La température de la congélation des dissolutions aqueuses a fait dès l'an 1788 l'objet d'un important travail de Blagden[2].

Ses recherches supportent très bien la comparaison avec toutes celles de ses successeurs, tant par l'exactitude d'une grande partie des données expérimentales, que par la justesse des conclusions théoriques.

Blagden savait déjà que le point de congélation d'une dissolution aqueuse est plus bas que celui de l'eau pure. Il rechercha

[1] Les expériences originelles décrites dans ce mémoire ont été exécutées dans le laboratoire de M. le professeur Frankland, à Londres, et dans celui de M. le baron de Liebig, à Munich.

[2] *Experiments on the Effect of various substances in lowering the Point of Congelation in Water.* By Charles Blagden, Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London, vol. 78, p. 277.

d'abord une relation entre cet abaissement et le degré de concentration de la dissolution, et trouva pour les dissolutions de plusieurs substances salines (chlorure de sodium, azotate de potasse, chlorure d'ammonium, etc.), que l'*abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute.*

Si nous désignons par E l'abaissement du point de congélation mesuré en degrés centigrades, et par M la proportion de substance dissoute pour 100 grammes d'eau, nous dirons que, d'après les recherches de Blagden et pour les substances en question, le quotient $\frac{E}{M}$ est *constant* pour chaque substance, quel que soit le degré de concentration de la dissolution.

Pour les dissolutions d'autres substances (carbonate de potasse, acide sulfurique, ammoniaque, alcool, etc.), il ne trouva pas la relation simple dont nous venons de parler. L'abaissement du point de congélation est plus considérable pour certaines substances, moins considérables pour d'autres[3] que ne l'exige la simple proportionalité avec la quantité de substance dissoute. Il en résulte que les valeurs successives du quotient $\frac{E}{M}$, qui correspondent aux valeurs croissantes de M, forment une progression tantôt croissante, tantôt décroissante.

Blagden observa que les dissolutions aqueuses, tout comme l'eau pure, peuvent demeurer liquides au-dessous de leur point de congélation. Il remarqua en outre que certaines dissolutions salines peuvent être refroidies au-dessous de leur point de congélation et au-dessous de leur point de saturation normale, c'est-à-dire au-dessous de la température à laquelle, d'après la solubilité normale, la précipitation de sel devrait commencer, sans qu'il y ait formation de glace ni précipitation de sel à l'état solide.

Pour nous servir d'expressions modernes, ces dissolutions étaient à la fois à l'état correspondant à la *surfusion* et à l'état de *sursaturation*. Il trouva que le contact d'une parcelle de glace avec une dissolution saline refroidie au-dessous de son point de congélation entraine *toujours* la formation de la glace, mais que le contact d'une parcelle solide du sel en dissolution ne provoque pas la congélation. Il n'eut pas l'idée d'essayer l'effet du sel solide sur la dissolution sursaturée, mais il dit que si pour une raison quelconque la précipitation de l'excès du sel a une fois commencé, la présence à l'état solide d'une partie de ce sel « semble beaucoup hâter la précipitation du restant.[4] »

---

[3] Blagden n'admet ce dernier cas qu'avec réserve.

[4] M. Frankenheim est dans l'erreur cependant lorsqu'il attribue à Blagden

Blagden fit aussi des expériences sur la température de congélation des dissolutions salines *saturées*, et sur le degré de froid que l'on peut obtenir en mélangeant un sel avec de la neige (mélanges réfrigérants). Il trouva que pour un seul et même sel, ces deux températures sont sensiblement égales. Sa théorie des mélanges réfrigérants est la même que celle de M. Rüdorff[5], et il en tire comme conséquence la proposition déjà énoncée par De Luc et confirmée par ses propres expériences, à savoir que « *le plus grand froid qu'on puisse obtenir par le mélange d'un sel avec de la glace ou de la neige doit être celui auquel la dissolution saturée de ce même sel se congèle*)[6]. »

Depuis Blagden la question de la température de la congélation des dissolutions aqueuses a été reprise par Despretz[7], par M. L. Dufour[8] et par M. Rüdorff[9]. Ces auteurs ne semblent avoir eu qu'une connaissance imparfaite du travail de Blagden. M. Rüdorff paraît même l'avoir ignoré complétement, car il n'y a point fait allusion dans ses mémoires.

A l'occasion de son travail sur le « Maximum de densité des dissolutions aqueuses » [10], Despretz a observé la température de congélation des diverses dissolutions, dont il avait étudié les variations de volume. Malheureusement il n'a indiqué le plus souvent que ce qu'il appelle « la température de la congélation à l'état d'agitation, » c'est-à-dire la température à laquelle la dissolution refroidie au-dessous de son véritable point de congélation peut, par l'agitation au libre contact de l'air, être amenée à geler spontanément. Or cette température de congélation à l'état d'agitation n'est point fixe ; elle peut varier d'une expérience à l'autre de plusieurs degrés pour une seule et même dissolution. La véritable

---

la découverte de la sursaturation (Pog. Ann., Bd. 39, S. 378). Longtemps auparavant la sursaturation de la dissolution de sel de Glauber avait été observée et décrite par Romieu, de la Société royale des sciences de Montpellier, et il existe d'autres observations encore plus anciennes sur la « cristallisation subite, » etc.

[5] Pogg. Ann , Bd. 122, S. 388.

[6] « According to this explanation the greatest cold to be produced with » any salt and ice or snow should be that with which a saturated solu- » tion of the same salt freezes; which was formerly established by M. De » Luc as a fact and is in general conformable to the preceding experiments.» (Blagden, l c., p. 296).

[7] Comptes-rendus, t. 5, p. 19 (1837).

[8] Bulletin de la Soc. vaudoise des sc. naturelles, n° 47 (1860).

[9] Pogg. Ann., Bd. 114, S. 63, Bd. 116, S. 55, Bd. 122, S. 337 (1861-1864).

[10] Ann. de chim. et de phys, t. 70, p. 49.

température de congélation, ainsi que Despretz lui-même la définit dans un autre mémoire [11], est la « *température stationnaire et* » *constante pour le même corps, marquée par le thermomètre,* » *quand le passage à l'état solide commence, ou plutôt est com-* » *mencé..... Défini ainsi, le point de congélation est le même que* » *celui de fusion ; c'est le point correspondant au zéro de la glace* » *et de l'eau.....* Quel que soit l'abaissement au-dessous de » la température de la congélation, la température revient tou- » jours la même au moment de la congélation à quelques cen- » tièmes près. » Ce véritable point de congélation, il ne l'a indiqué que pour les dissolutions de carbonate de potasse, de carbonate de soude, de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. De ces expériences sur les dissolutions de ces sels, et d'expériences dont les résultats numériques n'ont pas été publiés, il conclut que l'abaissement du point de congélation est « *à peu près* » proportionnel à la quantité de matière dissoute. Un examen attentif des chiffres fournis par Despretz fait voir cependant, que pour le chlorure de calcium, le point de congélation de la dissolution de plus en plus concentrée est sensiblement *plus bas* que ne l'exige la simple proportionnalité avec la quantité de matière dissoute.

Les recherches de M. Dufour avaient essentiellement pour but de déterminer si, dans la congélation d'une dissolution aqueuse de matière solide, il y a séparation complète ou non de l'eau et de la matière solide. Il a fait aussi quelques observations sur la température de la congélation, et en a conclu, que « l'abaissement » du point de congélation pour des dissolutions à doses inégales » d'une même substance est souvent sensiblement proportionnel » à la quantité de substance dissoute. Il y a toutefois des excep- » tions à cette loi. »

Le travail le plus complet sur le sujet qui nous occupe est celui de M. Rüdorff. D'après lui, les substances salines et autres qui sont en dissolution dans l'eau s'y trouvent, les unes à l'état *anhydre*, les autres combinées avec un certain nombre d'équivalents d'*eau de cristallisation*. Si l'on considère cette eau de cristallisation comme faisant partie intégrante de la substance dissoute, on trouve alors, d'une manière générale, pour toutes les dissolutions aqueuses, que l'*abaissement de leur point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute*.

M. Rüdorff a employé pour ses expériences des substances anhydres et des substances contenant un nombre déterminé d'équivalents d'eau de cristallisation. Il a désigné par E l'abaissement du point de congélation produit par une quantité M de substance

[11] Comptes-rendus, t. 5, p. 19.

dissoute dans 100 grammes d'eau, et il a toujours trouvé que les valeurs successives du quotient $\frac{E}{M}$ qui correspondent à des valeurs croissantes de M sont, ou *constantes*, c'est-à-dire E est proportionnel à M, ou bien elles forment une progression *croissante*. Dans ce dernier cas M. Rüdorff admet que la substance au moment d'entrer en dissolution, se combine avec un certain nombre r d'équivalents d'eau de cristallisation. Pour la recherche de r, il a développé la formule suivante :

$$r = \frac{100\,A\,(M'E'' - M''E')}{9\,M'M''\,(E'' - E')}$$

dans laquelle A désigne le poids atomique de la substance employée pour préparer la dissolution; M' et M'', deux valeurs particulières de M pour lesquelles on a déterminé par l'expérience les abaissements respectifs du point de congélation E' et E''. A l'aide de cette formule on peut calculer le nombre d'équivalents d'eau qu'il faut supposer chimiquement combinés avec le corps employé à préparer la dissolution, pour que, en appelant M_r la proportion pour 100 d'eau de cette nouvelle combinaison hydratée on obtienne un quotient $\frac{E}{M_r}$ qui soit constant pour toutes les valeurs de M, ou ce qui revient au même pour que l'abaissement du point de congélation soit proportionnel à la quantité en poids de la combinaison hydratée (hypothétique) en dissolution.

M. Rüdorff exprime la relation entre E et M par une équation de la forme

$$E = a\,M$$

dans laquelle a est une constante (coefficient de proportionnalité) qu'on détermine pour chaque substance en particulier, en prenant la moyenne des valeurs du quotient $\frac{E}{M}$ fournies par les expériences. Suivant la nature de la substance, M se rapporte tantôt à une combinaison anhydre, tantôt à une combinaison avec eau de cristallisation.

Pour le chlorure de sodium, M. Rüdorff donne deux formules. La première.

$$E = 0{,}600\,M$$

dans laquelle M exprime la proportion de sel anhydre NaCl pour 100 d'eau, est valable pour les dissolutions dont la concentration ne dépasse pas M = 14. Pour les dissolutions plus concentrées on ne retrouve plus la rélation $\frac{E}{M} = 0{,}600$, mais les valeurs de ce

rapport deviennent de plus en plus considérables à mesure que la dissolution se concentre.

M. Rüdorff admet qu'à partir de M = 14, il s'opère un changement dans la constitution du sel en dissolution par suite de l'abaissement de la température, que, dans ces dissolutions plus concentrées, le sel se trouve combiné avec une partie du dissolvant, à l'état de NaCl + 4 HO [12].

Si on désigne par M, non plus la proportion de sel anhydre, mais la proportion correspondante de sel à 4 équivalents d'eau, on retrouve alors $\frac{E}{M}$ = const. Pour les dissolutions contenant plus de 14 parties de sel anhydre, M. Rüdorff donne la formule

$$E = 0{,}342\ M$$

dans laquelle M se rapporte, ainsi qu'il a été dit, à la proportion de NaCl + 4 HO pour 100 d'eau.

Le cas le plus intéressant étudié par M. Rüdorff est celui du chlorure cuprique. On sait que la couleur bleue de la dissolution peu concentrée de ce sel passe au vert dès que la concentration a dépassé une certaine limite. D'après M. Rüdorff, cela tient à un changement dans la constitution du sel; la dissolution bleue contient la combinaison CuCl + 12 HO et la dissolution verte la combinaison CuCl + 4 HO. Comme cet exemple est le plus frappant de tous ceux qu'il a cités à l'appui de sa théorie, nous voulons reproduire ici, les données expérimentales sur lesquelles il a basé ses conclusions.

TABLEAU I *(Rüdorff)*.

M proportion de CuCl pour 100 d'eau.

M_4 proportion de CuCl + 4 HO pour 100 d'eau correspondante à M.

M_{12} proportion de CuCl + 12 HO pour 100 d'eau correspondante à M.

E abaissement du point de congélation.

Les quotients $\frac{E}{M_4}$ et $\frac{E}{M_{12}}$ font voir jusqu'à quel point il y a proportionnalité.

---

[12] Nous rapporterons plus tard les différents arguments avancés par M. Rüdorff à l'appui de cette hypothèse.

Dissolution bleue.

M	M_4	M_{12}	E	$\frac{E}{M_4}$	$\frac{E}{M_{12}}$
2,39	3,718	6,795	0°85 C.	0,229	0,125
4,91	7,745	13,899	1,8	0,232	0,129
11,04	17,862	34,991	4,6	0,257	0,131
14,94	24,940	51,260	6,6	0,264	0,128
16,43	27,667	58,204	7,4	0,267	0,127
16,53	27,851	58,688	7,5	0,269	0,127
Dissolution verte.					
20,70	35,754	80,872	10°,0	0,280	0,124
22,45	39,190	91,568	10,95	0,280	0,118
24,04	42,376	102,137	12,05	0,284	0,118
25,46	45,274	112,348	12,85	0,284	0,114
26,04	46,272	119,309	13,1	0,282	0,110
28,46	51,566	138,380	14,55	0,282	0,105
33,00	61,561	183,19	17,4	0,282	0,095
33,88	63,570	193,919	18,15	0,285	0,093

A la fin de son premier mémoire M. Rüdorff rappelle que les recherches de M. Wüllner « *Ueber die Verminderung der Spann-* » *kraft der Dæmpfe aus Læsungen* [13] » ont fait voir que la dimi-

[13] Pogg. Ann., Bd. 103 u Bd 110.

nution de la tension des vapeurs émises par les dissolutions salines est proportionnelle à la quantité de sel dissous. Pour que cette proportionnalité existe dans tous les cas, il est indispensable d'admettre que, dans quelques dissolutions salines, le sel se trouve à l'état anhydre, et que, dans d'autres il est combiné avec une quantité d'eau déterminée. Aussi loin que s'étendent les recherches faites jusqu'à présent, les expériences sur la diminution de la force élastique de la vapeur, et celles sur l'abaissement du point de congélation ont abouti aux mêmes résultats quant à la constitution des dissolutions salines. M. Rüdorff croit donc que ces deux genres d'expériences offrent un moyen de reconnaître si un sel se trouve dans une dissolution à l'état anhydre, ou combiné avec une quantité d'eau déterminée.

II

Mon but en commençant le travail actuel était de rechercher si les expériences sur l'abaissement de la température de congélation, pourraient donner quelque renseignement sur la constitution des dissolutions salines dites *sursaturées*.

Tout d'abord il était nécessaire de s'assurer si la température de congélation d'une dissolution sursaturée est un terme *fixe*. Quelques expériences préalables m'ont bientôt convaincu qu'il en est réellement ainsi. *Les dissolutions salines sursaturées tout comme les dissolutions ordinaires, ont un point de congélation fixe qui dépend de la nature du sel et du degré de concentration de la dissolution.*

Une expérience de M. Rüdorff semblait cependant indiquer le contraire. Cette expérience il la décrit comme suit : « Trois dis-
» solutions de carbonate de soude saturées à environ + 2° C fu-
» rent refroidies jusqu'à — 3° C, et sans qu'il y eut précipitation
» de sel, furent amenées à se congeler en projetant dans le li-
» quide une parcelle de glace. Le thermomètre marqua dans une
» de ces dissolutions — 2°,1, dans une autre — 2°,2, et dans la
» troisième — 2°,3 C. — [14].

La dissolution de $NaO\ CO_2 + 10\ HO$ saturée à + 2° C contient un peu moins de 8 parties de carbonate de soude anhydre pour 100 d'eau (Mulder). La dissolution à 8 parties de sel anhydre se congèle, d'après mes expériences, à — 2°,8 C. [15]. Au-dessus de cette température, du moins dans les conditions de

[14] Pogg. Ann., Bd. 122 S. 342.

[15] Comp. ci-après les données sur le carbonate de soude.

cette expérience, il est *impossible* de faire congeler cette dissolution. La dissolution dont le point de congélation est — 2°,2 C doit contenir, à peu de chose près, 6 parties de sel anhydre pour 100 d'eau, et elle représente une dissolution saturée de $NaO\ CO_2 + 10\ HO$ à environ — 1°, 3. — Je ne puis expliquer ces divergences qu'en supposant que les trois dissolutions dont parle M. Rüdorff n'étaient pas d'égale concentration, et qu'aucune d'entr'elles n'était entièrement saturée à + 2°, C.

Dans le but de démontrer que lors de la congélation des dissolutions salines, il y a séparation complète entre le sel et l'eau, M. Rüdorff décrit, entr'autres, l'expérience suivante : Une fiole contenant une dissolution de sulfate de soude saturée à + 5° C, par le col de laquelle passait un thermomètre dont la boule plongeait dans le liquide fut bouchée avec du coton et agitée dans un mélange réfrigérant. La température de la dissolution, dit M. Rüdorff, « baissa au-dessous du point de congélation de la dissolu-
» tion saturée de sulfate de soude (— 1°,2 C) jusqu'à environ
» — 4 ou — 5° C. Le tampon de coton fut alors soulevé avec pré-
» caution et une parcelle de glace projetée dans la dissolution.
» Il se sépara immédiatement une abondante quantité de glace,
» et le thermomètre, remonta de 2 ou 3° ainsi que je l'ai observé
» pour les autres dissolutions salines. Il n'y eut pas alors de pré-
» cipitation de sel, mais cette précipitation eut lieu immédiate-
» ment dès qu'on introduisit dans la dissolution en partie gelée
» la plus petite trace de sulfate de soude solide. Cette circons-
» tance parle très décidément en faveur de l'opinion que, lors de
» la congélation d'une dissolution saline, il se sépare de celle-ci
» de la glace pure, et que la petite quantité de sel qu'on y trouve
» provient d'une partie de la dissolution qui y est mécaniquement
» renfermée, et non pas, comme le croit M. Dufour, de cristaux
» de sel. Car si, en même temps que la glace, il se séparait de
» la dissolution la plus petite trace de sel à l'état solide sa pré-
» sence entrainerait la précipitation de tout l'excès de sel dont
» la dissolution est surchargée. Si on projette un cristal de sul-
» fate de soude dans la dissolution sursaturée de ce sel, qui se
» trouve en même temps refroidie au-dessous de la température
» de congélation, il se sépare du sel, mais non pas de la glace ;
» d'où l'on voit que l'eau de cristallisation du sel est sans in-
» fluence pour faire geler l'eau de la dissolution[16]. »

Cette expérience, quoique très intéressante et importante au point de vue de la théorie de la sursaturation, ne peut servir, comme le croit M. Rüdorff, à prouver que la glace qui se sépare

[16] Pogg. Ann., Bd. 116, S. 58.

d'une dissolution saline ne contient pas de sel à l'état solide. La congélation d'une dissolution sursaturée a lieu de la même manière que celle d'une dissolution non saturée, et ne peut en aucune façon en être distinguée. Une dissolution saturée de $NaO\ SO_3 + 10\ HO$ à $+ 5^o$ C contient, d'après M. Mulder, environ 6,4 parties de sel anhydre pour 100 d'eau. Sa température de congélation doit être d'après mes expériences à peu près $- 1^o,85$ C [17]. Dans l'expérience de M. Rüdorff, il a pu y avoir formation de glace sans précipitation de sel, uniquement parce que la température a baissé au-dessous du point de congélation de la dissolution sursaturée qu'il avait employée, et nullement, comme il semble le croire, parce que cette température était inférieure à celle de la congélation de la dissolution simplement *saturée* de $NaO\ SO_3 + 10\ HO$. De la dissolution dite sursaturée de sel de Glauber, il peut se séparer, comme on sait, des cristaux de $NaO\ SO_3 + 7\ HO$, sans que pour cela l'état de sursaturation cesse. Il serait donc possible —quoique cela soit il est vrai peu probable — que la glace qui se sépare d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude contint des cristaux de $NaO\ SO_3 + 7\ HO$ ou de toute autre modification à l'exception du sel de Glauber. L'expérience de M. Rüdorff prouve seulement que la glace qui se sépare de la dissolution sursaturée de sulfate de soude ne contient certainement pas des cristaux de sel de Glauber $NaO\ SO_3 + 10\ HO$ [18].

Quant aux résultats de mes expériences sur la température de congélation des dissolutions sursaturées, ils ne sont conciliables avec la théorie de M. Rüdorff qu'à la condition d'introduire dans celle-ci une ou deux hypothèses nouvelles. Pour les dissolutions sursaturées de sulfate et de carbonate de soude, j'ai trouvé $\frac{E}{M}$ *décroissant* avec M croissant. Ce cas ne peut être expliqué qu'en admettant que les dissolutions contiennent un mélange d'au moins deux modifications de ces sels, mélange dont les proportions relatives varient avec la température et le degré de concentration de la dissolution. Dans le double but de controler mes expériences

---

[17] Comp. ci-après les données sur le sulfate de soude.

[18] Nous ne voulons pas aborder ici la question, si souvent débattue, à savoir, si la congélation d'une dissolution saline entraîne une séparation complète ou non entre le sel et le dissolvant. Que la glace qui se forme dans ces conditions est douce dans un grand nombre de cas, et que le sel qu'elle paraît contenir ne provient que d'une portion de la dissolution mécaniquement interposée, c'est ce que je crois très probable. — En est-il *toujours* ainsi ? Quelques observations que j'ai faites, mais qui ne sont pas assez précises pour pouvoir être décrites ici, m'ont inspiré des doutes à cet égard.

et de rechercher si ce troisième cas ($\frac{E}{M}$ décroissant) ne se présenterait pas pour certaines dissolutions non saturées, j'ai répété une partie des expériences de M. Rüdorff, et je me suis assuré que pour deux sels au moins, — azotate de soude et azotate d'ammonium — pour lesquels il a admis que le quotient $\frac{E}{M}$ est invariable, les valeurs de ce quotient qui correspondent aux valeurs croissantes de M forment en réalité une progression décroissante.

III

Despretz, en résumant les résultats de ses expériences sur le maximum de densité des dissolutions aqueuses, dit, « que l'abais-
» sement de la température du maximum au-dessous de + 4° C.,
» qui est le point maximum de l'eau pure, croît proportionnelle-
» ment à la quantité de matière ajoutée à l'eau. » [19]

Si on examine de près les données numériques de Despretz, on trouve que pour certaines substances seulement l'abaissement du maximum de densité peut être considéré comme sensiblement proportionnel à la quantité de substance en dissolution. Si on désigne par D l'abaissement du maximum de densité au-dessous de + 4° C produit par une quantité de substance M dissoute dans 100 parties d'eau, on trouve $\frac{D}{M}$ tantôt *constant* et tantôt *croissant* ou *décroissant* avec M croissant. En comparant pour une seule et même substance les variations de $\frac{D}{M}$ à celles de $\frac{E}{M}$, on trouve que, pour M croissant, elles ont toujours lieu dans le même sens, c'est-à-dire que les substances donnant $\frac{D}{M}$ croissant donnent aussi $\frac{E}{M}$ croissant et ainsi de suite. J'en conclus, qu'au même titre que les expériences sur l'abaissement du point de congélation et celles sur la diminution de la tension des vapeurs, *les expériences sur l'abaissement du maximum de densité fournissent un moyen de reconnaître si un sel se trouve dans une dissolution à l'état anhydre ou combiné avec une quantité déterminée d'eau.*

[19] Ann. de chim. et phys., t. 70, p. 78.

IV

J'ai dit à la fin du § II que, sans abandonner l'hypothèse de M. Rüdorff, à savoir que l'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline est proportionnel à la quantité de substance anhydre ou hydratée dissoute dans 100 parties d'eau — on peut expliquer le cas de dissolutions dont le point de congélation s'abaisse plus lentement que ne l'exige la simple proportionnalité avec la quantité de substance (anhydre) dissoute, en supposant que ces dissolutions contiennent un sel hydraté partiellement décomposé. Les dissolutions moins concentrées, dont le point de congélation est le plus élevé, contiendraient alors une proportion plus grande de la combinaison hydratée que les dissolutions plus concentrées dont le point de congélation est plus bas. Or cette décomposition ne peut pas être l'effet de l'abaissement de la température, parce qu'elle se ferait alors en sens inverse, et ce seraient les dissolutions plus concentrées, dont le point de congélation est plus bas, qui devraient être relativement les plus riches en sel hydraté. Resterait donc à attriber la décomposition graduelle du sel hydraté, dans le cas qui nous occupe, à l'influence de la quantité relative du dissolvant, c'est-à-dire à l'accroissement du degré de concentration. Nous avons vu que, d'après M. Rüdorff, la dissolution bleue peu concentrée de chlorure cuprique contient l'hydrate $CuCl + 12\ HO$, et la dissolution verte concentrée l'hydrate $CuCl + 4\ HO$. La transformation de $CuCl + 12\ HO$ en $CuCl + 4\ HO$, ou inversément, est manifestée par le changement de couleur, et ce changement de couleur a lieu lorsqu'on fait varier la concencentration de la dissolution sans en changer la température. Comme le changement de couleur ne se fait pas brusquement, et qu'on ne saurait se représenter comment l'addition ou la soustraction à la dissolution d'une très petite quantité d'eau amènerait la transformation subite d'une modification dans l'autre, il faut admettre entre la dissolution peu concentrée contenant uniquement $CuCl + 12\ HO$ et la dissolution concentrée contenant uniquement $CuCl + 4\ HO$ des dissolutions de concentration intermédiaire contenant soit un mélange des deux hydrates à 12 et à 4 équivalents d'eau, soit des hydrates intermédiaires à ceux-ci.

Les recherches récentes sur la dissociation ont établi que la proportion d'une combinaison qui peut être décomposée à une température donnée dépend, dans certains cas, de la quantité des produits de la décomposition en présence desquels elle se trouve. Les expériences de M. H. Debray[20] ont fait reconnaître que le

[20] Comptes-rendus, t. 64, p. 603.

carbonate de chaux a une tension de dissociation invariable à une température donnée, qui croît avec la température et qui est indépendante de la proportion de carbonate de chaux décomposé. Si l'on chauffe le carbonate de chaux dans un espace vide et limité à la température de 860°, il se dégage du gaz acide carbonique jusqu'à ce que la pression dans l'espace limité ait atteint 85^{mm}. Cette pression de 85^{mm} *mesure* la tension de dissociation du carbonate de chaux à la température de 860°? Si l'on diminue ou que l'on augmente la quantité de gaz acide carbonique contenu dans l'espace limité, le sel dégage ou réabsorbe de l'acide carbonique jusqu'à ce que la pression de l'atmosphère de ce gaz ait de nouveau atteint 85^{mm}. Sans changer la température, on peut complétement décomposer tout le sel qui se trouve dans l'espace limité en diminuant suffisamment la quantité d'acide carbonique en présence duquel il se trouve.

A la température de 1040° la décomposition du carbonate de chaux cesse seulement lorsqu'il est en présence d'une atmosphère d'acide carbonique dont la pression est de 510 à 520^{mm}. Tant que la pression de l'atmosphère de ce gaz est inférieure à 510^{mm} le sel continue de se décomposer; mais si, avant d'introduire le sel, on remplit l'espace limité d'une quantité de gaz acide carbonique, telle que sa pression à la température de 1040° soit égale à 510^{mm} on empêche complétement le sel de se décomposer.

De même que le carbonate de chaux, les combinaisons de sels avec eau de cristallisation ont, d'après les recherches de M. Debray, une tension de dissociation invariable pour chaque température, tension qui est mesurée par la force élastique de la vapeur d'eau qu'ils émettent à cette température. Si un sel est susceptible de former deux ou plusieurs hydrates déterminés, chacun de ces hydrates parait avoir une tension de dissociation qui lui est propre, mais qui, pour chaque hydrate et pour chaque température, est invariable et indépendante de l'état d'efflorescence du sel, et qui croît avec la température. Ainsi, la tension de dissociation du phosphate de soude du commerce 2 NaO HO PO_5 + 24 HO à la température de 12°,3 est de 7,4^{mm}; celle de l'hydrate 2 NaO HO PO_5 + 14 HO (que l'on obtient en faisant cristalliser le sel au-dessus de 30°) à cette température de 12,°3 est de 4,8^{mm}. A la température de 20°,7 les tensions de dissociation respectives de ces deux hydrates sont 14^{mm},1 et 9^{mm},4. Dans la première phase de sa décomposition, le phosphate de soude du commerce se comporte comme une combinaison de 2 NaO HO PO_5 + 14 HO avec 10 équivalents d'eau de cristallisation. « Cette com-
» binaison, dit M. Debray [21], se dissocie de la même manière que
» le carbonate de chaux, c'est-à-dire en émettant de la vapeur

[21] Comptes-rendus, t. 66, p. 196.

» d'eau de tension constanteà une température donnée, quelle que
» soit d'ailleurs la proportion d'eau et de phosphate à 14 équiva-
» lents d'eau existant dans le sel effleuri. Cette première phase
» terminée, le sel à 14 équivalents d'eau se dissocie à son tour,
» mais avec une tension moindre. — La différence existant entre
» la décomposition des sels hydratés et celle du carbonate de
» chaux tient donc à ce qu'il n'existe pas de combinaisons inter-
» médiaires entre la chaux et le carbonate de chaux, comme il en
» existe entre le sel anhydre et le composé le plus hydraté. On
» voit aussi qu'une étude approfondie de la tension des vapeurs
» des sels hydratés permettrait de reconnaître les divers hydrates
» qu'un même sel est susceptible de former. »

M. Gernez a trouvé[22] que si l'on fait passer un courant d'air ou de tout autre gaz indifférent (azote, hydrogène) dans la dissolution aqueuse de bicarbonate de chaux, de baryte ou de potasse, le gaz indifférent, entraine de l'acide carbonique, et, dans les deux premiers cas, il se précipite du carbonate neutre de chaux ou de baryte. Comme le courant de gaz n'exerce pas d'action chimique sur les sels en dissolution, M. Gernez a admis que ces sels doivent avoir une tension de dissociation variable avec la température.

Si certaines combinaisons de sels avec eau d'hydratation peuvent préexister comme telles en dissolution aqueuse, ce qui, dans l'état actuel de nos connaissances est extrêmement probable, il est permis de supposer, d'après ce qui précède, qu'elles ont une tension de dissociation déterminée pour chaque température. On ne peut, il est vrai, en donner la mesure, comme pour la tension de dissociation des hydrates solides, mais il est naturel d'admettre, qu'elle aussi *est invariable pour chaque température, qu'elle croît avec la température et qu'elle est indépendante de la proportion d'hydrate décomposé*[23].

Je crois que la marche de la dissociation d'un sel hydraté en dissolution aqueuse peut-être comparée à celle de la dissociation d'un sel hydraté solide dans un espace limité rempli d'une certaine quantité de vapeur d'eau. Représentons-nous un poids M de sel complétement effleuri (anhydre) susceptible de se combiner avec une quantité déterminée d'eau de cristallisation et placé dans un espace limité en présence d'un poids W de vapeur d'eau. Soit s la tension de dissociation du sel hydraté, S la force élastique de

---

[22] Comptes-rendus, t. 64 p. 606.

[23] L'hypothèse qu'un sel hydraté peut préexister en dissolution à l'état partiellement décomposé n'est du reste pas nouvelle. Elle forme la base de la meilleure explication donnée jusqu'à présent de la solubilité anormale du sulfate de soude, etc. — Comp. H. Kopp. Theoret. chemie 1863, p. 33, et L. Dossios « Zür theorie der Lœsungen, » Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zurich. Bd. 13, s. 18.

l'atmosphère de vapeur, et t la température au commencement de l'expérience. — s est indépendant de la quantité de sel hydraté, mais S est d'autant plus grand que la quantité de vapeur d'eau, W est plus grande, et il diminue quand W diminue. Si $s < S$ à la température t, la quantité M de sel anhydre absorbera toute son eau d'hydration, ou bien, si la quantité W de vapeur n'est pas suffisante, M absorbera de l'eau jusqu'à ce que $S = s$.

s et S croissent avec la température et d'après les observations expérimentales, ainsi que d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur, on doit admettre que $\frac{s}{S}$ croît aussi avec la température. Si donc dans notre expérience nous élevons la température au-dessus de t, nous aurons $s > S$, et conséquemment le sel partiellement hydraté abandonnera une partie de son eau d'hydratation. En continuant à élever la température, nous atteindrons une certaine température que nous appellerons t'' ($t'' > t$) à laquelle toute la quantité d'eau d'hydratation absorbée par le sel M à la température t passera à l'état de vapeur. Si, au contraire, nous abaissons la température, le sel s'hydratera de plus en plus complétement, et il arrivera une certaine température t' ($t' < t$) à laquelle et au-dessous de laquelle le sel M pourra rester en combinaison avec toute son eau de cristallisation. Telle doit être la marche de la dissociation si $\frac{s}{S}$ croît avec la température. Mais quelque hypothèse qu'on fasse sur le sens des variations de $\frac{s}{S}$, il est facile de voir que, si à une température quelconque t une décomposition partielle de la quantité de sel hydraté $(M + r)$ en présence de la quantité de vapeur d'eau $(W - r)$ [24], dans un espace limité est possible, une proportion d'autant plus grande du sel hydraté sera décomposée à cette température t, que le rapport $\frac{M}{W}$ sera plus grand.

Pour appliquer ce raisonnement à la dissociation des hydrates en dissolution, il faut admettre que, lorsqu'une certaine quantité de sel anhydre M susceptible de se combiner avec de l'eau d'hydratation, est dissous dans une certaine quantité W d'eau, et que le sel s'est combiné avec une portion r du dissolvant, la quantité de dissolvant $(W - r)$ oppose une certaine résistance, que nous désignerons par S, à la dissolution du sel hydraté. Nous ne connaissons pas de mesure pour S, pas plus que pour s; mais il est naturel d'admettre que S croît avec la température et avec la quantité relative de dissolvant.

[24] Nous désignons par r le poids de l'eau absorbé par le sel M.

Nous voulons aussi admettre que le rapport $\frac{s}{S}$ croît d'une manière continue avec la température [25]. Mais quel que soit du reste le sens des variations de $\frac{s}{S}$, il ressort d'une manière tout-à-fait générale des définitions que nous venons de donner, que :

1° *De deux dissolutions d'un même sel de concentration différente, mais de température égale, la moins concentrée pourra contenir une proportion égale ou plus grande de son sel à l'état hydraté, que la plus concentrée, mais jamais une proportion moins grande.*

2° *Si deux dissolutions d'un même sel de concentration différente, mais de température égale, contiennent un sel hydraté partiellement décomposé, la dissolution la moins concentrée contiendra toujours une proportion plus grande de son sel, à l'état hydraté, que la dissolution la plus concentrée* [26].

---

[25] Il n'y aurait de solution de continuité de $\frac{s}{S}$ que dans le cas où un sel est susceptible de former deux ou plusieurs hydrates, comme le phosphate de soude dont il a été question plus haut. s doit alors changer brusquement de valeur.

[26] On sait que d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur on se représente que la force vive de chaque molécule qui fait partie d'un corps liquide est suffisamment grande pour vaincre l'attraction d'une seule molécule voisine, mais non la somme des attractions de toutes les autres molécules. Dans une dissolution comme dans un liquide composé de molécules de même espèce, les molécules changent incessamment leur position relative, sans cependant qu'aucune d'entr'elles puisse sortir complétement de la sphère d'attraction des autres. Outre le mouvement des molécules, on se représente que les atomes dont chaque molécule se compose sont aussi en mouvement relatif. La force vive de ces deux mouvements croît avec la température. A une température donnée, la force vive du mouvement intérieur et celle du mouvement extérieur de chaque molécule varient continuellement entre certaines limites, mais la *somme* des forces vives du mouvement intérieur et la somme des forces vives du mouvement extérieur de toutes les molécules sont invariables, ainsi que le rapport de ces deux sommes entr'elles. Il pourra donc arriver qu'à une température suffisamment élevée, et à un moment donné, la force vive du mouvement intérieur d'une ou de plusieurs molécules soit assez grande pour vaincre l'attraction de leurs parties constituantes. A cette température ces molécules se décomposeront, et dans la suite, chaque fois que la force vive du mouvement intérieur d'une molécule quelconque atteindra le maximum nécessaire pour vaincre l'attraction de ses parties constituantes, cette molécule se décomposera. Pendant ce temps un certain nombre des parties constituantes de ces molécules décomposées pourront par suite de leur mouvement extérieur, se rencontrer de nouveau, et si le mouvement relatif résultant de leur choc n'est pas de nature à vaincre leur attraction réciproque, elles se réuniront de nouveau pour former une molécule de la

Considérons maintenant quelle doit être la marche de la décomposition lorsqu'on fait varier la température et la concentration.

Soit une dissolution D préparée en dissolvant dans W parties d'eau, M parties de sel anhydre. Supposons que cette quantité de sel anhydre M soit susceptible de se combiner avec r parties d'eau pour former un hydrate liquide. Soit s la tension de dissociation de cet hydrate, S la résistance à la dissociation offerte par le dissolvant et t la température. Soit t suffisamment bas (ou W suffisamment grand) pour que tout le sel M puisse se combiner avec r, tout en laissant $S > s$. — A la température t la dissolution

---

combinaison primitive. Après un certain temps, le nombre des molécules décomposées s'étant suffisamment accru, il y aura équilibre entre la décomposition et la recomposition, c'est-à-dire que dans l'unité de temps il se recombinera un nombre de molécules égal à celui qui se décompose. Aussi longtemps que la température et les quantités relatives des parties constituantes des molécules restent les mêmes, le rapport entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules non décomposées ne changera plus. Si l'on élève la température, l'équilibre ne se rétablit que lorsque la proportion de molécules décomposées s'est augmentée. D'un autre côté, il est évident que le rapport entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules non décomposées devra changer, lorsque, sans faire varier la température, on vient à changer les quantités relatives des parties constituantes des molécules décomposées. Ainsi, supposons qu'il s'agisse de la dissociation d'une combinaison binaire A B. Comme nous l'avons dit, après un certain temps, le rapport entre le nombre de molécules non décomposées A B et le nombre de molécules libres A ou B ne varie plus, tant que la température et les quantités relatives de molécules A et B restent les mêmes. Mais si on change les quantités relatives des produits de la décomposition en enlevant par exemple au liquide un certain nombre de molécules B, les molécules A ne pourront plus rencontrer aussi souvent des molécules B dans des conditions favorables à leur combinaison.

Quand donc, dans ces circonstances, l'équilibre entre le nombre de molécules décomposées et le nombre de molécules recomposées dans l'unité de temps sera rétabli, le rapport entre le nombre de molécules non décomposées A B et le nombre de molécules libres A sera *plus petit* qu'avant l'enlèvement des molécules B. Si au lieu d'enlever au liquide des molécules B, on en ajoute, sans changer la température, les molécules libres A pourront rencontrer plus souvent des molécules B dans des conditions favorables à leur réunion. Il arrivera donc après le rétablissement de l'équilibre, que le rapport entre le nombre de molécules non décomposées A B et le nombre de molécules libres A sera *plus grand* qu'avant l'addition des molécules B.

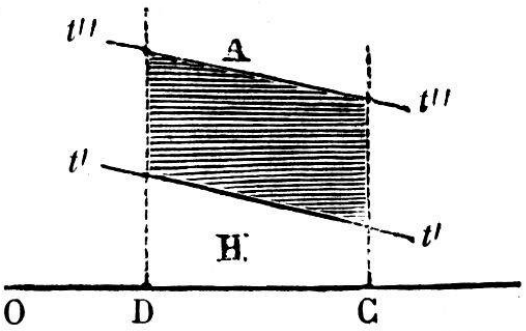
Si une combinaison de molécules A et B est en dissolution dans un liquide composé de molécules B, et que la température soit assez élevée pour que la décomposition des molécules A B soit possible, on voit, qu'à température égale il se décomposera *une proportion d'autant plus grande de molécules A B que la dissolution est plus concentrée.* — Comp. Dossios, l. c; L. Pfaundler, Pogg. Ann., Bd. 131, S. 55; A. Naumann, « Grundriss der Thermochemie, 1869. »

contiendra donc une quantité $(M + r)$ de sel hydraté dans une quantité $(W - r)$ d'eau. En élevant graduellement la température au-dessus de t on atteindra une température t' à laquelle $s = S$. A partir de cette température t' la dissociation du sel hydraté sera possible. En continuant à élever la température au-dessus de t' le sel hydraté se dissociera de plus en plus, et il arrivera une température t'' à laquelle et au-dessus de laquelle la dissolution sera composée d'une quantité M de sel anhydre dissous dans une quantité W d'eau. Si nous appelons r' la quantité d'eau d'hydratation abandonnée par le sel hydraté $(M + r)$ à une température quelconque comprise entre t' et t'', la dissolution à cette température se composera d'un mélange de $(M\frac{r'}{r})$ parties de sel anhydre avec $\left((M + r)\frac{r - r'}{r}\right)$ parties de sel hydraté dissous dans $(W - (r - r'))$ parties d'eau.

Soit C une dissolution plus concentrée que D. D'après la règle 2 p. 550, la température t' à laquelle la dissociation du sel hydraté dans C commence, et la température t'' à laquelle elle finit devront être toutes deux plus basses que les températures correspondantes pour D. Elles seront d'autant plus basses que C est plus concentré par rapport à D.

La figure 1 représente graphiquement la marche de la dissociation. Sur l'axe des abscisses sont portées des longueurs O D jusqu'à O C proportionnelles aux quantités de sel anhydre dissous dans W parties d'eau pour une série de dissolutions dont la concentration augmente de D jusqu'à C; les longueurs des ordonnées correspondantes sont supposées proportionnelles aux températures t' et t''. En reliant entr'eux les points t' d'une part et les points t'' de l'autre, on obtient deux courbes de forme inconnue, mais qui vont toutes deux se rapprochant de l'axe des abscisses. Elles sont représentées dans la figure par des lignes droites.

Fig. 1.



Soit une dissolution N de température t et de concentration comprise entre celles de D et de C. Portons sur l'axe des abscisses une longueur O N proportionnelle à la quantité de sel anhydre employée avec W parties d'eau pour préparer la dissolution. Sur l'ordonnée correspondante portons une longueur Nt proportionnelle à la température de la dissolution t. Si le point t tombe au-dessous de la courbe des t' dans l'espace marqué H dans la figure

c'est que tout le sel en dissolution y préexiste à l'état hydraté; s'il tombe au-dessous de la courbe des t'' dans l'espace A, c'est que tout le sel en dissolution est privé de son eau d'hydratation; s'il tombe enfin entre les courbes t' et t'', dans l'espace marqué dans la figure par des hachures, le sel préexiste dans la dissolution en partie à l'état anhydre, en partie à l'état hydraté.

Si le sel est susceptible de former deux hydrates déterminés, et si la tension de dissociation de l'hydrate inférieur est plus petite que la tension de dissociation de l'hydrate supérieur, la dissociation du second hydrate ne commencera pas immédiatement dès qu'on élève la température au-dessus de t''. Entre t'' et la température plus élevée à laquelle la dissociation du second hydrate peut commencer, la dissolution contiendra tout le sel sous forme du second hydrate.

V

D'après la théorie que nous venons de développer on voit que le changement de couleur de la dissolution de chlorure cuprique doit avoir lieu, non-seutement lorsqu'on fait varier la concentration, mais aussi lorsque, sans changer la concentration, on élève ou on abaisse suffisamment la température. Je me suis assuré par quelques expériences, qu'il en est réellement ainsi [27].

Une dissolution à 60 parties de chlorure cuprique cristallisé (hydraté) pour 100 d'eau, a été préparée, sans chauffer, à la température de 21,5° C. A cette température elle était d'un vert pur. Une portion a été refroidie jusqu'à 0°, puis jusqu'à — 23° C, et sa couleur a été comparée à celle de la portion non refroidie (température + 21,5° C). A 0° la teinte était légèrement bleuâtre, et à — 23° la teinte bleuâtre était très sensible, surtout au bout de 10 à 15 minutes.

Une dissolution à 40 parties environ de sel cristallisé, préparée de même à 21,5° C était verte à cette température. Refroidie jusqu'à 0°, elle est devenue bleu-vert, et à — 14,5° C elle s'est congelée, la couleur étant bleu-verdâtre.

Une dissolution moins concentrée que la précédente [28] préparée

---

[27] J'ai trouvé plus tard dans le « Jahresbericht für chemie » 1855, p. 415, que M. Gladstone a observé qu'une dissolution bleu pâle de chlorure cuprique est devenue verte, lorsqu'on l'a portée à l'ébulition; et, une dissolution verte, placée dans un mélange réfrigérant, est devenue bleue.

[28] Elle s'est congelée à — 6, 4° C. J'en conclus d'après la table de M. Rüdorff (voir p. 541) qu'elle contenait environ 14,5 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

sans chauffer, était bleue à la température de + 10,5° C ainsi qu'à la température de sa congélation. Chauffée d'abord jusqu'à 24° C, puis jusqu'à 50° C, elle est devenue verdâtre, puis tout-à-fait verte.

Une dissolution qui s'est congelée à — 2,8° C était d'un bleu pur à + 5°. Chauffée lentement elle a pris une teinte verdâtre à 35°. A 45° elle est devenue bleu-vert et à 65° verte.

Une dissolution bleu-pâle très peu concentrée qui s'est congelée à — 0,25° C est devenue sensiblement verdâtre, lorsqu'elle a été portée à l'ébullition.

Un fait que j'ai observé constamment et auquel j'ai déjà fait allusion, c'est que, lorsque par suite d'un changement de température la couleur de la dissolution passe du vert au bleu ou inversément, il faut attendre un certain *temps* pour que le changement de couleur soit complet ou qu'il ait atteint son maximum. Cela est surtout sensible pour les dissolutions peu concentrées. Ainsi j'ai vu des dissolutions bleu-verdâtre placées dans un mélange réfrigérant dont elles avaient pris la température devenir tout-à-fait bleues au bout de quelque temps, sans que, en attendant, la température ait varié sensiblement. Si l'on divise une dissolution bleu-vert en deux portions, qu'on chauffe l'une pendant quelque temps à une température supérieure, puis qu'on la refroidisse rapidement à la température de la portion non chauffée, elle reste, pendant quelque temps, sensiblement plus verte que la portion qui n'a pas été chauffée.

Cette observation sur l'influence du temps est, du reste, parfaitement d'accord avec la théorie. (Comp. la note p. 550).

Les dissolutions même les plus concentrées, de chlorure cuprique, que j'ai placées dans un mélange réfrigérant ont pris une teinte bleuâtre très sensible lorsque leur température s'est abaissée au-dessous de 0°. J'en conclus que les dissolutions vertes employées par M. Rüdorff, dont la plus concentrée s'est congelée à — 18, 15° C, ne contiennent pas, *à la température de leur congélation*, l'hydrate CuCl + 4 HO, mais probablement un mélange de deux hydrates ou d'un hydrate et du sel anhydre Il est par contre très possible que les dissolutions de couleur bleu pur contiennent uniquement l'hydrate CuCl + 12 HO [29].

(A suivre.)

---

[29] Le chlorure cuprique cristallisé a, d'après Graham, la composition CuCl + 2 HO.