

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes

1. [Notice](#)

This book was produced in EPUB format by the Internet Archive.

The book pages were scanned and converted to EPUB format automatically. This process relies on optical character recognition, and is somewhat susceptible to errors. The book may not offer the correct reading sequence, and there may be weird characters, non-words, and incorrect guesses at structure. Some page numbers and headers or footers may remain from the scanned page. The process which identifies images might have found stray marks on the page which are not actually images from the book. The hidden page numbering which may be available to your ereader corresponds to the numbered pages in the print edition, but is not an exact match; page numbers will increment at the same rate as the corresponding print edition, but we may have started numbering before the print book's visible page numbers. The Internet Archive is working to improve the scanning process and resulting books, but in the meantime, we hope that this book will be useful to you.

The Internet Archive was founded in 1996 to build an Internet library and to promote universal access to all knowledge. The Archive's purposes include offering permanent access for researchers, historians, scholars, people with disabilities, and the general public to historical collections that exist in digital format. The Internet Archive includes texts, audio, moving images, and software as well as archived web pages, and provides specialized services for information access for the blind and other persons with disabilities.

Created with hocr-to-epub (v.1.0.0)

Google This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online. It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover. Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you. Usage guidelines Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying. We also ask that you: + Make non-commercial use of the files We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for Personal, non-commercial purposes. + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's System: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help. + Maintain attribution The Google's "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it. + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe. About Google

Book Search Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

Google A propos de ce livre Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne. Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public. Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains. Consignes d'utilisation Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées. Nous vous demandons également de: + Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial. + Ne pas procéder à des requêtes automatisées N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter Nous encourageons pour la réalisation de ce type de

travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile. + Ne pas supprimer l'attribution Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas. + Rester dans la légalité Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère. A propos du service Google Recherche de Livres En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.co.il>

The text on this page is estimated to be only 10.33% accurate

Chemical Library 545

The text on this page is estimated to be only 17.84% accurate

5. ^^ / Ô" mkU TfLL K. mmn TET.-AKAD. HAHDLINIAB. ImI
s. N:o 13. RECHERCHES SUB u coMcinjil mmm m élegmttes PAB
SVANTE ARRHENIUS. MÉMOIBE PBÉSENTÉ A L'ACAD. B. DES
SCIENCES DE SUÈDE LE 6 JUIN 1883. PREMIERE PARTIE LA
CONDUCTIBILITÉ DES SOLUTIONS AQUEUSES EXTbÊHEUENT
DILUÉES DÉTEBUINÉE AU MOYEN DU DÉPOLABISATEUB. AVEC
UNE PLANCHE. STOCKHOLM, 1884. KONGL, BOKTBYCKEBIET. P.
A. NORSTBDT Si SÔNEB.

Lorsque l'hiver en 1882 — 3 nous allâmes entreprendre des expériences sur la conductibilité de solutions diluées, il nous sembla que pour la réussite de ces expériences, il était de la plus grande importance de connaître préalablement les rapports des solutions en eau, extrêmement diluées, comme conductrices de rélectricité. Or, sur ce point il y a jusqu'à présent une grande lacune dans la littérature physique. Les seules expériences sur des solutions diluées qui aient été publiées, sont par M. Lbnz*); mais outre que les matériaux, employés pour son travail, ont été bornés à des composés de potassium, de sodium, d'ammonium et d'hydrogène, l'atténuation de ces mêmes solutions n'a pas été poussée aussi loin que cela nous semble désirable. Des essais pour la solution de cette question nous semblent avoir été faits par M. F. Kohlbausch aussi, qui, dans cette branche, a tant mérité. Fréquemment il cite les rapports intéressants et curieux qu'il a observés dans des solutions extrêmement diluées, dont il se réserve de rendre compte dans un autre ouvrage*). En vain, nous avons cherché ce travail promis parmi les publications (Göttinger Nachrichten et les Annales de Wiedemann), où selon toute probabilité, il devrait être inséré en cas de publication. Les Beiblätter ne parlent pas non plus de l'existence d'un travail pareil. Six années s'étant écoulées depuis que ces réservations ont été faites, sans qu'un compte-rendu des expériences déjà faites ait été publié, nous ne nous sommes pas cru obligé de renoncer à la publication des recherches ci-dessous; d'autant moins ') R. Lekz. Ueber die Leitungsvermögen verdünnter Lösungen etc. Mémoires de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg Série yjl, Tome 26, N:o 3 (1878). *) Göttinger Nachrichten 1877 p. 184, Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen etc. Annales de Wiedemann Tome 6, p. 126 et 210 (1879).

4 ABRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. que M. KOHLBAUSCH dit que les résultats de ses expériences concordent avec ceux de M. Lenz, lorsque, au contraire, les conclusions auxquelles nous sommes arrivé, ont fort peu en commun avec celles exposées à l'ouvrage de M. Lenz. Une autre circonstance nous fait croire que le degré d'atténuation employé par M. Kohlrausch, ne dépasse pas de beaucoup celui des liquides examinés par M. Lenz, liquides qui ont toujours eu une concentration beaucoup plus grande que ceux que nous avons employés. Un peu plus loin ^), nous tâcherons de prouver que la méthode dont nous nous sommes servi, selon toute probabilité permettra de faire des expériences avec des solutions en eau beaucoup plus diluées, que cela ne serait possible d'après la méthode de M. Kohlrausch. Par ces raisons, nous n'avons pas hésité d'entreprendre l'examen du sujet en question, dont nous allons à présent exposer le résultat. Mais d'abord nous le considérons un devoir de reconnaître les grandes obligations que nous avons envers M. le Professeur Edlund, qui non seulement nous a accordé l'entrée à l'institution physique de l'Académie des Sciences à Stockholm, mais aussi procuré les instruments et les matériaux nécessaires. 0 Voir § 4t.

18. 5 CHAPITRE I. Description de la méthode employée aux expériences ci-dessous. § 1. Les instruments nécessaires^ Les instruments que nous avons employés dans nos recherches, sont les suivants: a) Un galvanomètre différentiel fabriqué par M. P. M. SÔRENSEN à Stockholm. La résistance de Tune des bobines du galvanomètre est de 310 ohms; de Tautre, de 294 ohms. La déviation a été appréciée, comme de coutume, moyennant une lunette et une règle divisée, placées à une distance de 2,5 mètres environ du miroir du galvanomètre. Pour donner une idée approximative de la sensibilité du galvanomètre, il suffira de dire qu'à une force électromotrice de 1 Daniell et à une résistance du circuit de 100,000 ohms, les deux bobines étant à la suite Tune de Tautre et coopérant, il a présenté une déviation de 5** 21'. b) Un dépolansateurj fabriqué par M. Sôbensen. L'instrument dont nous nous sommes servi, a déjà été décrit par M. Edluni)^). Cependant, la méthode par laquelle nous avons procédé, dépendant entièrement de l'emploi de cet appareil, nous allons en donner une courte description. Il consiste (iig. 1) d'une planche de buis, couverte des deux côtés de disques de métal B et C, soigneusement isolés l'un deTautre. Les disques de métal sont liés chacun à sa partie X et X' de Taxe de la planche de buis cylindrique, et contre chacune de ces parties de l'axe s'appuie l'un des ressorts / et f^ qui 0 EDL0iri>: Annales de Foggendoff. T. IM, p. 278 (1875).

The text on this page is estimated to be only 18.44% accurate

6 ARBHEN1C9, LA COHDUCTIBILITi: OALVANIQDE DES
ÉLECTROLYTEB. 1. de leur côté sont liés' aux poupées k et k'. De chacun
des disques B et C sortent 12 lames de métal m et m' alternatives, toutes de
la même largeur (ombrées à la fig.). Les ressorts (p et <p' s'appuient
alterDatiquement contre ces lames de métal et contre la planche de buis, qui
est isolante, cp et <■/)' terminent aux poupées l et i. Si une pile E est
introduite dans un circuit entre k et k', et que l et l soient rattachés à un autre
circuit, le courant dans la partie II changera nécessairement de direction 24
fois, pendant que le dépolarisateur ABC, moyennant la manivelle V, décrit
un tour. Nous reviendrons plus tard à un examen plus précis de la fonction
du dépolarisateur (voir § 3). c) Un gyrotrûpe de Pohl, un interrupteur, une
couple de Daniell et des fils conducteurs. d) Une boîte de résistance de
Elliot Brothers, allant de 1 jusqu'il 110,000 ohms. Elle est correcte à 18°, 33
Celsius. En conséquence du peu d'écart de cette température durant les
expériences et du changement insigniûant de ces résistances par la
température, les corrections pour la température ont été considérées
aupciâues. Un simple calcul nous montre qu'elles sont très-inférieures aux
erreurs d'expérience^). e) Bobines à résistance de Ruhmeorff k Paris, ainsi
qu'un rhéostat de sulfate de zinc entre des électrodes de zinc amalgamé,
dans six tubes de verre longs de l,a mètre. Moyennant ces divers
arrangements, il était possible de réaliser une résistance variant de 0,1 à
200,000 ohms. f) Des vaisseaux de verre, contenant le liquide examiné,
ainsi que des appareils nécessaires pour régler la température du liquide
examiné. § 2. Arrangement des expériencea. Les instruments, mentionnés
au § précédent, étaient combinés d'après le schème suivant (âg. 2). De la
source d'électricité E (consistant ordinairement d'une couple de Daniell)
sortent deux circuits / et //, dont parcourt la bobine A du galvanomètre
différentiel, et i, celle de B. Un interrupteur sert à ouvrir ou à fermer k
température de rattachement iie,it ordinairement de 1S° C, de >rte qae la
correction qu'en gi^nèTsl 11 faudra faire aax chiffres tés plas tard, sera de
0,07 jt environ (selon les exposés an Conrs > Physique de M. Jamin et de
M. Boutx, Tome IY, faac. 1, p. 108).

13« 7 à volonté le courant, qui, sortant de Ey est destiné à parcourir ces deux branclips. Comme de coutume, les deux branches sont arrangées de telle manière que l'effet de la bobine A sur l'aiguille du galvanomètre est* opposé à celui de la bobine B, La branche I contient à i? le dépolarisateur, décrit en b), dont les quatre poupées A:, k et Z, V sont liées de la manière indiquée par la figure. Dans la portion U\ qui constitue une partie de la branche //, se trouve le gyrotrope de Pohl P. En le plaçant d'un côté, on introduit un tube à résistance X, contenant 'le liquide examiné; en le plaçant du côté opposé^ X est remplacé par la résistance variable (>, décrite en d). Si maintenant on fait marcher la manivelle du dépolarisateur (par des raisons énoncées ci-dessous, en mesure avec le tic-tac d'un métronome) et que l'on ferme le courant moyennant l'interrupteur a, on obtiendra une déviation du galvanomètre. Si alors X se trouve dans la partie ir, on peut à volonté augmenter ou diminuer la résistance 22, jusqu'à ce que les courants qui traversent la branche II et qui constamment changent de direction dans la partie IXI\ exercent la même influence sur l'aiguille du galvanomètre, que le courant traversant la branche L Alors la déviation est égale à zéro. Si maintenant on fait basculer le gyrotrope, on rencontre facilement une résistance q, qui fait l'équilibre à la résistance i2, de sorte que la déviation devient de nouveau nulle. On prétend alors la résistance q égale à la résistance cherchée du liquide examiné dans le tube X, § 3. Analyse de la valeur de la méthode. Par ce qui précède, on comprendra facilement que la méthode, dont nous avons fait usage pour l'examen de la résistance des liquides, est une combinaison de la méthode de zéro, nommée après Becquerel^), et de celle employée par M. El)LUNI)2). Entre la manière dont M. Edlund et nous nous avons employé le dépolarisateur pour la mesure de la résistance des liquides, régneront exactement les mêmes rapports, qu'entre 0 Jamin et BouTY, Cours de Physique etc. Tome 4, fasc. 1, p. 87, 3:e édit. (1883). ') PoGG. Ann. Tome 5, p. 18. WiED. Ann. Tome I, p. 18.

The text on this page is estimated to be only 27.71% accurate

8 ARKHENIUS, hJL GOKSUGTIBIUTË GALYAHIQUS DES ÉLEGTROLTTES. I. la méthode de Lekz[^]) et celle de Bbgquivrsl pour la mesure ?e la rësistance des métaux. Dans quelques cas seulement, nous avons employé la méthode de M. Edlund, et les résultats obtenus ainsi seront désignés par un .astérisque. L'emploi du dépolarisateur ayant subi une critique fort détaillée par M. Dobn[^]), il est nécessaire d'examiner Vinfluence des causes éC erreurs qui y sont indiquées, sur les méthodes que nous avons employées; examen pour lequel nous nous servirons d'une part de la réponse de M. £i)LOND[^]) à la critique de M. DosN, de l'autre part, de quelques expériences que nous avons faites à ce dessein. M. DoRN lui-même fait la remarque*) qu'à l'emploi du dépolarisateur se présentent deux causes d'erreurs: »i2 s'ensuit [^]pourtant* d!une discussion sur ce sujets qu*à toutes les eœpérien-[^] ces, citées ici [^]), elles nont pas pu exercer Sinfluence fâcheuse,[^] M. DoKN fait observer qu'un dépolarisateur de buis n'isole pas complètement. M. Edlund au contraire remarque, que des eœpériences faites par lui prouvent Visclation bonne; observation constatée dans un de nos essais, où la force élec> tromotrice était deux couples de Daniell, et oii le circuit du courant, outre les deux bobines coopérantes du galvanomètre décrit ci'dessus, consistait de la planche de buis; pourtant le galvanomètre n'indiqua pas de déviation visible. Quant aux deux autres remarques (sur les causes d'erreurs proprement dites) savoir: sur l'influence des extra-courants et sur l'existence de phénomènes de charge, nous renvoyons aux épreuves de M. Edlund, décrites à l'endroit déjà mentionné, où il démontre que toutes les deux peuvent être évitées[^] si on fait marcher la manivelle assez lentement. Nous avons toujours employé la même vitesse que M. Edlund savoir: un tour du cylindre du dépolarisateur par seconde, par quelle vitesse les erreurs mentionnées deviennent insensibles. En ouvrant le circuit II* et la branche 7, nous nous sommes assuré que, même en tournant la manivelle fort rapidement, la déviation devient nulle, c'est-à-dire, que des phénomènes de charge de grandeur 0 Wollitbb, Lehrbach der Experimentalphysik. Tome IV, p. 472, 3:e édit. (1875). *) DoRN, Wied. Ann. Tome 9, p. 513 (1880) et Tome 10, p. 46 (1880). [^] Wied. Annales. Tome 12, p. 149 (1881). *) 1. c. p. 532. [^] ') C'est-à-dire, dans les cas, où M. Dobn a employé le dépolarisateur poor des mesures de rësistance.

lS« 9 observaMe n'arrivent pas. Ayant souvent employé aux mesures une résistance moindre que M. EPLUNPy en quel cas ri&âuence des extia-courants augmente, nous nous sommes vu contraint de rechercher l'effet des extra-courants à la résistance plus petite (100,000 ohms environ) que nous avons déterminée conformément à la méthode de M. Edlund. A ce dessein, nous avons introduit 100,000 ohms dans la résistance Q, et la déviation du galvanomètre (la branche / étant ouverte) fut observée, lorsque, la première fois, le dépolarisateur tourna avec la vitesse 1 (un tour par seconde), l'autre fois, avec la vitesse 2,5. L'influence des extra-courants dépendrait de ce que Textrarcouraïkt de fermeture, que Ton obtient 24 fois à chaque tour de la manivelle, ait le temps de se développer, mais que Textra-courant d'ouverture, au contraire, n'ait pas l'occasion de se former. Il est évident que pur la vitesse 2,5, la somme des courants de fermeture sera à peu près 2,5 fois plus grande que par la vitesse 1. Si les extra-courants n'existaient pas, le résultat serait égal dans les deux cas* A cette expérience (exécutée dans l'ordre abc) nous obtînmes: Vitesse 1 \ i c, ^i Mo venue 21, 05 le) » 21,2) » 2,5, b) » 21,1. Evidemment les résultats peuvent être considérés égaux dans ces deux cas. De sorte que la déviation b étant un peu plus grande que le médium de a et c (puisque, si l'extra-courant avait de l'influence, elle aurait dû être moindre), l'influence des extra-courants peut être complètement négligée. Cette déduction prouve clairement que les qudqties cas pour lesquels nous avons employé la méthode de M. Ei)Lijnd> ont été parfaitement à tabri de perturbations sensibles. Quant à la méthode principale, employée de préférence à la plupart des mesures, elle est complètement exempte des objections de M. Dobn. Car, si la planche du dépolarisateur n'isole pas d'une manière complète, si les extra-courants exercent de l'influence, ou que des phénomènes de charge aient lieu, ces causes d'erreurs (ou plutôt ces extra-courants, car les autres sont nuls dans ce eas-ci comme ci-devant) influent de la même manière, soit que le liquide à résistance X se trouve dans le circuit U\ ou que q en occupe la place. TJune de ces résistances a remplacé Vautre^ et tous les autres •ê 'à

10 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. I. phénomènes[^] au-delà de Q et de X, se passent dans les deux cas d'une manière parfaitement conforme. Il nous reste à examiner[^] si la polarisation des électrodes ' dans le tube à résistance X, peut exercer de fâcheuse influence. Il est facile à comprendre que la polarisation (dans ce cas comme toujours lorsque le galvanomètre est employé) aura pour effet que la résistance, calculée d'après les observations, deviendra un peu plus grande qu'elle ne le soit en réalité. Par la même raison, on comprendra que plus la polarisation sera grande, plus la résistance observée le sera aussi. Or, la polarisation [^]) est à peu près proportionnelle à la quantité d'électricité qui a passé par l'électrode (pourvu que la quantité soit assez petite, ce qui est toujours le cas ici), et cette quantité (dans la même supposition) est proportionnelle au temps [^]) que chaque courant partiel met à parcourir Xy c'est à dire, le temps pendant lequel li est continuellement fermé. A son tour, ce temps est en proportion inverse avec la vitesse de la manivelle. Ainsi la grandeur de la polarisation est à peu près en proportion inverse avec la vitesse de rotation de la manivelle, C'est pourquoi[^] si une mesure de résistance se fait avec deux vitesses de manivelle différentes[^] et que le résultat pourtant soit le même dans les deux cas y dest une preuve que la polarisation[^] u exerce pas dInfluence[^]) sensible. De pareilles expériences ont déjà été faites auparavant par M. Dorn (1. c.) avec un résultat satisfaisant. Mais ces expériences n'ayant pas été arrangées en conformité parfaite avec les essais ci-dessous, nous avons fait une mesure, valable pour la combinaison décrite du § 2. Nous avons constaté alors qu'une solution de sel, à trois expériences consécutives, a donné les résultats suivants: avec une vitesse de une résistance de 1 tour par seconde 705 ohms. 2,5 tours 706 » 1 tour 706 » Les différences sont évidemment si petites qtià peine on les observe, petitesse qui devient encore plus manifeste, quand ') Vablby, Phil. Trans. Tome 61 (1871). Kohlbausch, Pogo. Ann. Tome 148 (1873) et le tome jubilaire (1874) et Becquebel, Comptes Rendus. Tome 22, p. 381 (1846). 2) Hebwio, Wied. Ann. Tome 6, p. 317—20 (1878). [^]) En effet M. Kohlbausch a examiné après cette même méthode, si à ses mesures de résistance la polarisation a pu être négligée. • V _ •

18« 11 on réfléchit que g ne pourrait être déterminé de plus près qu'à un ohm. Il semble qu'il faudra attribuer cette variation insignifiante plutôt à quelque changement de température imperceptible qu'à l'influence de la polarisation. Une autre circonstance, à laquelle on pourrait attribuer une influence fâcheuse, est que les lames de métal du dépolarisateur m et m' (fig. 1) ne sont pas toutes de la même largeur. Il est facile d'en voir l'influence. Si l'on se représente chaque deuxième lame coupée par le milieu, par ex. les lames sortant de B , comme cela est indiqué à la fig. 3, alors, si B est le pôle positif, tous les courants de la direction II' pourront passer, lorsque au contraire tous ceux de la direction opposée seront interrompus, c'est-à-dire, ils ne se développeront pas. Se représente-t-on au contraire, que quelques-unes des lames sortant de B ne soient pas coupées par le milieu, mais que la largeur du côté droit en soit un peu diminuée, tandis que celles, sortant de ζ , soient normales, alors les courants, traversant le circuit dans la direction II seront fermés plus longtemps que ceux qui passent dans la direction VI ; ce qui évidemment peut causer des irrégularités. En général, celles-ci seront causées par la construction irrégulière des lames de métal. Les suites d'une pareille irrégularité se montrent, si, dans le circuit II au lieu de la colonne de liquide X , on introduit une couple de Daniell et que a s'ouvre (fig. 2). Alors les deux bobines du galvanomètre agissent dans le même sens sur l'aiguille du galvanomètre. Les courants dans chaque partie du circuit, excepté U seront renversés chaque fois qu'une nouvelle paire de lames de métal sera en contact avec les ressorts cp et (f) . Si alors le temps de fermeture est de longueur différente pour les deux séries des courants alternatifs qui traversent le galvanomètre en sens contraire, celui-ci donnera une déviation, sinon, il n'y en aura point. Une épreuve faite de cette manière indiqua une grande différence entre l'intensité des deux courants. On peut aussi imaginer une autre cause de ce phénomène que celle de la construction irrégulière. Par le déchet du dépolarisateur naissent des inégalités qui changent un peu la forme cylindrique primitive de la planche de buis, les parties en buis s'usant plus vite que les lames métalliques par la pression des ressorts de métal (f) et (p) II

The text on this page is estimated to be only 24.42% accurate

12 AABHENIUS^LA CONDUGIIBILITÉ OALVANIUUK DES
ÉLBCTROLYTES. I. 8*en8uit que eea reâsoris n appuient pas
continuellement contre la planche, mais sautent tant soit peu aux inégalité.
(Le tremblement, qui en résulte, peut facilement être entendu ou senti, si
Von appuie le doigt contre $<p$ ou $(p'$ en faisant tourner la planche du
dépolarisateur avec une vitesse moyenne). Par I_k , le temps de fermeture
diminue pour les deux séries du courant. Si le déchet est irrégulier, un effet
analogue se manifestera nécessairement comme par la largeur inégale des
lames de métal. Que dans le cas actuel, il faut en chercher la cause dans le
déchet irrégulier, est facile à comprendre, puisque, si ledit tremblement était
diminué par l'application de la main aux ressorts (p et q' , la déviation dans
l'expérience mentionnée diminuait jusqu'à un tiers de la valeur obtenue
lorsque les ressorts étaient libres. De même la déviation augmenta, lorsque la
tension des ressorts $<p$ et $(p'$ fut diminuée. En revenant à l'arrangement
primitif, on comprendra aisément qu'une pareille inégalité des courants
alternatifs dans la partie II peut occasionner des inégalités dans la
polarisation des électrodes du liquide examiné, d'où pourrait résulter de
l'inexactitude dans les mesures de résistance, les observations donnant des
valeurs plus élevées que la réalité. C'est pourquoi nous avons essayé de
certifier que cette inexactitude ne soit que d'une importance insignifiante. A
ce dessein, nous avons, dans des circonstances défavorables (les ressorts (p
et q' appuyant légèrement), déterminé la même résistance, d'abord en
appuyant la main fortement contre les ressorts, et puis, la deuxième fois, en
laissant les ressorts intacts. (Evidemment cette expérience correspond
parfaitement avec celle sur l'influence de la polarisation, mentionnée aux
pages précédentes). Nous avons obtenu les résultats ci-dessous: la main
reposant sur les ressorts, la résistance 704 ohms les ressorts étant libres » »
 $705 > 0$ Par cette cause, c'est nécessaire qu'aux expériences, les ressorts p et
 q' ne reposent pas trop légèrement contre la planche de bois. Si, au
contraire, ils appuient trop fort, le déchet devient plus considérable, et la
planche du dépolarisateur perd sa forme cylindrique. Un des points les plus
difficiles aux épreuves avec le dépolarisateur, est de trouver la tension
voulue des ressorts $q >$ et $< q'$.

BIHAN6 TILL K. 8V. TBT.-AKAS. HAISDL. BAVD. 8. N:0 IS.

13 Une autre fois dans des circonstances encore plus défavorables, nous avons obtenu: la main reposant sur les ressorts, la résistance 726 ohms les. ressorts étant libres » > 727 » la main reposant sur les ressorts :» » 726 » les ressorts étant libres •» :» 727 » Ainsi^ ces expériences prouvent que les résistances^ déterminées de cette manière^ ne présentent qu'une variation insignifiante^ la cause d'erreurs étant environ trois fois plus grande dans ces cas-ci que dans ceux-là. De là, la conclusion, que, puisque la cause d^ erreurs en général s est trouvée au même degré qv£ lorsque aux expériences ci-dessus, la main appuyait contre les ressorts, on puisse négliger l'influence de l'irrégularité mentionnée. Pour des résistances plus considérables, ces mêmes deux causes d'erreurs ont encore moins d'importance, la polarisation causée par chaque courant alternatif étant en proportion inverse avec la résistance (voir ci-dessus); d'où suit qu'une augmentation de la résistance (si la force électromotrice est tenue constante) correspond parfaitement avec une vitesse de rotation proportionnellement agrandie de la planche du dépolarisateur. Il y a aussi une autre propriété chez le dépolarisateur qui mérite d'être citée. C'est qu'il arrive souvent aux expériences que le soi-disant * facteur^ du dépolarisateur $9 s^*$ altère. Cette altération dépend en grande partie de ce que les ressorts f et f ne se trouvent pas en contact perpétuel avec les axes, mais que ce contact s'altère peu à peu, de l'une part par de l'huile qui des coussinets voisins grimpe sur les axes, de l'autre part par l'oxydation des ressorts et des axes (ce dernier changement se fait moins vite, observation qui regarde les ressorts ^ et $g >$ aussi, quoiqu'à un degré moindre). C'est pourquoi, il faut de temps à autre nettoyer les parties du dépolarisateur qui se touchent, avant tout les axes (avec de la poudre d'émeri ou d'une autre manière), pour atteindre le but désiré. De même, c'est nécessaire de faire les expériences de telle manière que, immédiatement après qu'on a trouvé R, faisant l'équilibre à la résistance dans X, ç, dont on a trouvé auparavant la gran^ Selon M. DoRK, le fauteur du dépolarisateur est le rapport entre le temps pendant lequel la branche II est fermée durant un tour de rotation du dépolarisateur, et tout le temps d'un tour de rotation. (Wibd. Ann. Tome 9, p. 530).

14 AERHENIUS, LA. CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. détermination approximative par le tâtonnement, est intercalé dans IV au lieu de X et rapidement changé, jusqu'à ce que le galvanomètre ne donne plus de déviation; alors un renversement du gyrotrope montre que X continue à faire l'équilibre à R. En cas de mauvaise réussite, il faut renouveler les essais jusqu'à ce qu'ils soient couronnés de succès, ce qui arrivera bientôt avec un peu de routine. Au § 2 est dit que la planche du dépolarisateur fait des rotations de vitesse constante en mesure avec le tic-tac d'un métronome. Si l'on néglige cette précaution, l'influence des extra-courants différera d'une mesure à l'autre. Dans ce cas, on ne pourrait pas prétendre $X = q$. La polarisation des électrodes dans X ne s'efface jamais complètement; il y a toujours quelque différence entre elles. Pour diminuer autant que possible cette inégalité, on a fait l'arrangement que, lorsque q se trouve dans le circuit II où il se trouve toujours dans les intervalles de deux observations, X est fermé en lui-même moyennant un court circuit de métal, ce qui se laisse facilement faire à l'aide du gyrotrope. Nous croyons avoir démontré, par ce qui précède, que des mesures de résistance se fassent par la méthode en question avec la même exactitude que par toutes les autres méthodes connues. La meilleure est, sans contredit, celle moyennant le dynamomètre (ou téléphone) imaginée par MM. Kohlbausch et Nippoldt à laquelle M. Kohlbausch lui-même n'attribue pas plus d'un pour cent d'exactitude, bien que, selon toute probabilité, elle en ait de plus grand. A peu près le même degré d'exactitude semble naturel à la méthode décrite ci-dessus, vu la grande similitude qui règne entre elles. Dans les deux cas, une méthode de zéro a été employée; la première fois, le pont de Wheatstone, la deuxième fois, le galvanomètre différentiel; de même, des courants alternatifs de courte durée et à peu près de la même intensité totale sont caractéristiques pour toutes les deux. Certes, le nombre des courants alternatifs par seconde est au premier cas six fois aussi grand environ qu'au dernier; mais cette différence a *) Kohlbausch et Nippoldt. Pogg. Ann. Tome 138, p. 280 et 370 (1869), 154, p. 2 (1875). 159, p. 235 (1876). Wied. Ann. Tome 11, p. 653 (1881). 2) Kohlbausch, Wied. Ann. Tome 6, p. 7 (1879).

16 été plus que compensée[^]) par les grandes résistances qui ont lieu dans ce cas-ci. § 4. Avantages de la méthode. Après avoir essayé de prouver, au § précédent, que, pour l'exactitude, la méthode décrite ne soit pas inférieure à aucune des autres, il nous reste à faire valoir les propriétés qui la rendent supérieure (au moins pour de grandes résistances) aux anciennes. D'abord, dans cette méthode, on se sert du galvanomètre[^] le plus sensible et le plus facile à manier de tous les instruments galvaniques. C'est pourquoi, M. Kohlraijisch ayant proposé des mesures de grandes résistances (eau de pluie) aux observations météorologiques, cette méthode-ci doit être préférable (hormis les raisons exposées ci-dessous), parce qu'il faut une attention plus assidue et beaucoup plus de routine pour obtenir des résultats justes avec le dynamomètre (le téléphone n'est pas aussi sensible) qu'avec le galvanomètre. Puis, les instruments nécessaires pour la méthode que nous venons de décrire, sont plus faciles à se procurer que ceux employés pour la méthode de M. Kohlrausch. Car, contre son assertion que sa méthode puisse se réaliser à chaque institution de physique, parle la déclaration*) de M. Dorn: «Les instruments de l'institution de physique ici ne suffisent pas pour l'emploi de la méthode de M. Kohlrausch». C'est pourquoi, M. Dorn s'est procuré un dépolarisateur, qui est facile à construire et non pas trop coûteux. De même, M. E. Lbnz*) dit: »Les résistances des solutions ne pouvaient pas être mesurées avec des courants alternatifs, selon la méthode de M. Kohlrausch, à défaut d'instruments convenables.> Puisque, sans aucun doute, des mesures de résistance se feront, à l'avenir, sur une plus grande échelle que jusqu'à maintenant, la méthode décrite ci-dessus pourra être recommandée comme relativement facile à réaliser. Ensuite, le dynamomètre, en conséquence de la particularité que les déviations en sont proportionnelles avec le carré de l'intensité du courant, est moins convenable pour mesu*) Selon ce qui a été prouvé ci-dessus. *) DoBN, WiBD. Ann. Tome 9, p. 530 (1880). ^ Lbnz, Pooo. Ann. Tome 160, p. 426 (1877).

16 AERHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUB DES ÉLECTROLYTES. J. rer des courants très faibles ^), (ou ce qui revient au même, de fort grandes résistances). Certainement, on p  ut se figurer que, par Temploi de machines d'induction, les résistances même de très grandes puissent se mesurer, mais en ce cas, le dynamomètre court constamment le risque d'être g  t  , si, par un contact ou une imprudence quelconque, tout le courant viendrait à passer par lui avant d'avoir travers   les grandes résistances. Cela a été constaté à l'ouvrage récent de M; Lenz^), où il fait observer que i^des résistances aussi grandes que 10J)00 unités de Siemens^ ne peuvent pas être mesurées avec de Vexa/stitude par la méthode de M. Kohlrausch:»). Pour mesurer la résistance spécifique des liquides qui en ont de grande, il lui fallut placer de fort grands électrodes à peu de distance les unes des autres; mais en ce cas, le moindre déplacement cause de grosses erreurs, ce qui parfois est impossible à éviter. Par la méthode, décrite ici, on parvient à mesurer, avec une exactitude su  ffisante, des résistances de 100fi00 ohms sans employer plus de deux couples de Daniell comme générateurs du courant. Si on désire mesurer des résistances encore plus grandes avec la même exactitude, on n'a qu'a augmenter la force électromotrice ^) de la source d'électricité en proportion avec la résistance, lorsque évidemment les déviations du galvanomètre conserveront leur grandeur et leur sensibilité. La polarisation qui naît sur les électrodes par suite des courants alternatifs, se maintient évidemment inaltérable (voir à 3) en ce cas, et, comme elle est la cause d'erreurs essentielle, la méthode causera, dans tous les deux cas, à peu près la même erreur probable (un pour cent) de la valeur de la résistance. Par- le précédent est prouvé que, sans de grande changements, la tn  thode peut servir à mesurer des résistances de liquide d*une grandeur quelconque, ce qui est un avantage important sur les méthodes anciennes, surtout comme les autres solutions ont une résistance, de beaucoup plus grande que les solutions en eau. De sorte, que cette méthode est fort convenable pour mesurer les grandes résistances. Veut-on examiner des liquides 0 Voir KOHLBAUSCH et NiPPOLDT. POGG. Ann. 138, p. 370 (1869). 2) Lenz, Ueber das galvanische Leitungsvermögen alcoholischer Lösungen. Mém. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg VIUre Série, Tome 30, N:   9 (1882). Les citations se retrouvent p. 15, 19, 20 et 29. *) A quoi quelques couples de Daniell su  flissent.

17 t d*une petite résistance spécifique, il est facile de rendre la résistance absolue de la colonne liquide grande, en transportant le liquide dans des tubes étroits, même capillaires. Donc, la méthode est d'une utilité générale, § 5. Vaisseaux à résistance. Les vaisseaux à résistance, dont nous nous sommes servis, ont été d'un modèle comparativement simple et d'une grande utilité. Le vaisseau même se compose d'un tube en verre, ayant la forme d'une éprouvette ordinaire, mais en verre épais, haute de 150 mm. à peu près, et le diamètre de 25 mm. environ. Les électrodes A et 5, qui occupaient presque toute la section du tube, étaient des lames de platine épaisses (de Yy mm.) et platinées. L'électrode inférieure A était en son milieu rivée à un gros fil de platine <, inséré dans un tube de verre t étroit (au centre du vaisseau à résistance), qui traversait en son milieu le bouchon conique D (en liège ou en caoutchouc), fermant le vaisseau à résistance à son extrémité supérieure. Entre l'électrode A et le tube de verre était introduite une petite plaque en caoutchouc i, destinée à fermer hermétiquement le vaisseau r en bas. Le fil t était, en haut à /, fortement attaché au tube r, solidement fixé au bouchon D, L'électrode supérieure B se composait d'une plaque de platine platinée, pareille à celle de A^ et percée au milieu pour faire passer le tube r. Moyennant deux gros fils de platine, rivés à la plaque B^ celle-ci est, au point <?, attachée au tube r. L'un de ces fils traverse le bouchon D et forme avec t les bornes, par lesquelles les courants alternatifs sont introduits dans un liquide, supposé de remplir le vaisseau à résistance jusqu'à un point situé quelque part au-dessus de ^. (Pour cela, il fallait près de 30 à 40 ce.) Les électrodes A et B^ auxquelles sont fixés les fils de platine, le tube r et le bouchon i^, forment ensemble un système fort solidement lié. Si ce ^système interne» est introduit dans le vaisseau à résistance presque cylindrique, alors le système s'arrête toujours au même point (déterminé par la position du bouchon U) dans la colonne liquide, conductrice 'd'électricité, qui ainsi, d'une expérience à une autre, présente précisément les mêmes dimensions. 2

18 AARUENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. 1. Afin d'obtenir une température constante et déterminée de la masse liquide examinée, elle fut échauffée, de la manière indiquée ci-dessous, à peu près jusqu'à cette température, puis, elle fut plongée (avec le vaisseau à résistance) dans un grand bain-marie de la température voulue, notée à l'aide d'un thermomètre gradué par dixièmes de degrés centigrades. Il est clair que, dans un espace de temps relativement court, la température du liquide examiné peut, sans erreur sensible, être supposée égale à celle du bain-marie. Les avantages de cet arrangement sont: 1^o. Les différentes parties du vaisseau à résistance sont très faciles à nettoyer. Si on fait sortir le système interne, on peut laver fort soigneusement le vaisseau à résistance et l'essuyer parfaitement, sans perte de temps notable. De même, on peut laver le système interne et l'essuyer à l'aide de papier Joseph. A nos travaux, cette précaution a été indispensable, parce que la moindre impureté aurait causé de grandes altérations, la quantité de la substance diluée ne s'élevant parfois qu'à 0,1 milligrammes. 2^o. On peut facilement donner au liquide une température quelconque en le plaçant au-dessus d'une lampe, ou en le tenant entre les mains. Par là, on gagne du temps, et l'exactitude des observations augmente. 3^o. Les diverses couches du fluide contenu dans le tube peuvent sans peine être entremêlées, La nécessité de cette opération sera traitée plus loin. 4^o. Les deux fils t et u permettent d'accrocher directement le vaisseau sur le fléau d'une balance ce qui vous le rend possible de déterminer sans peine les quantités du liquide renfermé dans le tube. Sans ces deux dernières propriétés, il nous aurait été presque impossible de faire les expériences, relatées ci-dessous. 5^o. La forme même du vaisseau à résistance le rend sous tous les rapports fort maniable en même temps qu'elle offre un maximum de solidité.

19 CHAPITEE IL Résultats des observations. § 6. Marche d'une série d'observations. Le but d'une série d'observations est (d'examiner la conductibilité de plusieurs dilutions différentes d'un même sel (préparation). En cette vue, on procède ainsi: D'abord, on pèse (si c'est possible) une quantité déterminée de la préparation, que l'on verse ensuite dans le vaisseau à résistance. Puis on y ajoute environ 35 cc. d'eau distillée et pèse le vaisseau h, résistance avec son contenu, par quel moyen on arrive à connaître le poids de l'eau, et conséquemment la concentration. Puis on accélère la solution de la préparation en élevant et abaissant plusieurs fois le système interne dans le vaisseau à résistance, et ensuite, on fait remuer le liquide de la même manière. (Au premier essai nous crûmes ce remuage suffire.) La résistance de la colonne liquide, placée entre les électrodes, fut ensuite déterminée de la manière, décrite ci-dessus. Pour effectuer un nouveau degré de concentration de la solution saline, on en répandit une certaine quantité et pesa le reste. Ensuite on y ajouta de l'eau distillée et pesa de nouveau le tube à résistance avec son contenu. Le rapport entre le poids du liquide dans ce dernier cas et celui du premier indique la mesure de la dilution pour chaque cas spécial. Le remuage se renouvela comme auparavant, puis une nouvelle mesure de résistance s'obtint. Cette opération fut répétée, jusqu'à ce que l'on arriva à des dilutions si considérables que la teneur en sel du liquide se rapprochait à celle de l'eau distillée, lorsque l'opération fut interrompue, à cause de la difficulté d'éviter.

20 ARRHENinS, LA CONDUCTIBILITE GALVANiaUE DES ÉLECTROLYTES. I. dans de pareilles circonstances, l'influence d'impuretés fortuites, presque toujours inévitables malgré les précautions ordinaires. La première mesure, faite ainsi (d'une solution de NaCl), fut déterminée d'après la méthode, mentionnée au § 4. Les nombres, obtenus alors, étaient fort irréguliers, ce qui nous fit penser que la manière d'opérer avait été vicieuse. Ce vice ne pouvait guère provenir que (d'un remuage défectueux. Car, d'abord, après un essai préalable, on retient une certaine quantité du liquide, elle séjournera au fond du vaisseau à résistance, tandis que l'eau distillée, qui y est ajoutée, se tiendra dans les parties supérieures. Ainsi, l'inégalité de la teneur en sel du liquide examiné, qui toujours cause une augmentation de la résistance, ne serait pas effacée par le remuage rapporté ci-dessus. Pour effectuer un remuage aussi rapidement et aussi soigneusement que possible, nous avons eu recours à la méthode suivante. Une pipette ordinaire, contenant 5 cc, fut, durant le remuage, conduite en toute hâte au fond du vaisseau à résistance, où elle se remplit du liquide des couches en bas, plus riches en sel, puis, avec la même rapidité, elle fut ramenée à la surface du liquide, et le contenu versé dans les couches supérieures, plus pauvres en sel. Cette opération se renouvela 20 fois environ, lorsque nous jugeâmes le liquide suffisamment mêlé. Le mélange s'était effectué, pour ainsi dire, en ligne verticale^ lorsque au contraire un remuage avec une baguette en verre, à la manière ordinaire, agit plutôt en ligne horizontale^ ce qui naturellement ne peut pas être aussi efficace par ce que les couches supérieures, bien que remuées après cette dernière méthode, resteront de nécessité relativement pauvres en sel. Après emploi de la méthode de remuage^ décrite ci-dessus^ les nombres calculés ont montré une régularité remarquable, La pipette en usage est lavée avec de l'eau distillée et séchée après chaque emploi. § 7. Facteurs de réduction et une mesure absolue. Les deux plaques d'électrodes dans un des vaisseaux à résistance, décrits ci-dessus, étaient à une distance de 46,9 mm. l'une de l'autre. Le diamètre de la plaque d'électrode supérieure était 25,1 mm., et celui de la plaque inférieure 24,6 mm.

18* 21 Le tube* de verre r central avait un diamètre de 5,8 mm. La plaque en caoutchouc avait un diamètre de 9 mm. et une épaisseur de 2 mm. Une colonne de mercure qui remplirait l'espace entre les électrodes, offrirait conséquemment une résistance d'environ 0,0001028 unités de Siemens. Un autre vaisseau à résistance donna un nombre correspondant de 0,0000966 unités de Siemens environ. Les mesures mentionnées ci-dessous, sont (à moins d'observation contraire) faites avec ce vaisseau à résistance. 1 ohm (Unité de l'Association Britannique) étant égal à 1,047 unités de Siemens, la résistance spécifique (s) de la solution (lorsqu'on a pris pour unité celle du mercure et que w est la résistance observée en ohms): est $\frac{w}{1,047}$ 0,0000966 V / l et la conductibilité spécifique {k} est où l est la conductibilité observée, qui a été posée = i, lorsque la colonne de liquide, dans le tube à résistance, présente une résistance de 10,000 ohms, La conductibilité moléculaire (^), introduite par M. KohlRAUSCH, s'obtient aussi des nombres ci-dessus en posant $A = \frac{p}{\rho}$ (3), où a est le poids spécifique de la solution (ici toujours supposé = 1 à cause de la dilution considérable), A le nombre équivalent de la préparation dissoute et — exprimée le nombre de grammes dissous dans 1 litre du liquide examiné, - est nommé le nombre moléculaire de la solution. . Pour mettre à l'épreuve la valeur de la méthode nous avons fait une expérience avec une solution de Na Cl contenant 0,0437 grammes de Na Cl dans 40,88 gr. d'eau, Nous nous servîmes du premier des vaisseaux à résistance ci-dessus. Ainsi le nombre moléculaire de ladite solution (— 1 est

22 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. (quand $A = 58,5$) — Par ces nombres et la résistance observée 589 ohms à 16°C , on calcule selon les formules (2) et (3) pour 18° être $l = 955$. (Le coefficient de la température a été égalé à celui déterminé par M. Kohlrausch). Pour une solution de NaCl dont le nombre moléculaire est 0,5, M. Kohlrausch [^]) a trouvé $X = 760 \cdot 10$. Par les tableaux de M. Lenz [^]), on voit que les conductibilités moléculaires dans ces deux cas doivent avoir un rapport de $29,51:23,7 = 1,247:1$. En réalité, ces deux nombres sont $1,257:1$; une conformité avec le nombre précédent, qui est parfaitement satisfaisante, surtout si l'on sait que le nombre 1,247 est trouvé par une extrapolation légère, et que le nombre 1,257 est fondé sur les mesures, citées ci-dessus, de la surface et de la distance des électrodes. Donc il nous semble que la valeur de la méthode a été prouvée par cette expérience.

§ 8. Eau distillée, employée aux expériences. D'abord, nous avons employé une eau qui, à juger de sa résistance insignifiante, semble avoir contenu une quantité relativement grande de sels dissous, puisqu'elle ne présentait qu'une résistance de 20,000 ohms. Ensuite nous nous sommes procuré une eau beaucoup plus pure de la pharmacie d'instruction Nordstjernan. Cette eau ne donna d'abord qu'une résistance de 190,000 ohms, résistance qui augmentait tant par la suite qu'après avoir été conservée quatre jours dans un vaisseau de verre fermé, d'un volume de 7 litres environ, elle se porta jusqu'à plus de 200,000 ohms. Au bout d'une semaine et demie, la résistance s'éleva jusqu'à 260,000 ohms, valeur qu'elle retenait ensuite sans s'en beaucoup écarter. Comparée à la première eau distillée, celle-ci a dû être au moins 13 fois plus pure (voir § 15), ce qui montre à quel degré les eaux distillées peuvent être inégales. Si, d'après la formule (2) du § précédent, on calcule la conductibilité spécifique de la dernière eau, on la trouve être $3,51 \cdot 10$, en conséquence considérablement plus grande que celle ($0,72 \cdot 10$) de l'eau distillée la plus pure, préparée par M. [^]) KOHLBAUSCH, Wied. Ann. 6 (1879). 2) R. Lenz. Mémoires de l'Académie Imp. de St. Pétersbourg. Série 7, Tome 26, N:o 3 (1878).

BIHANG TILL K. SV. VET.-AKA). HANDL. BAND 8* N:0 18* 28 KoLHKAXTSCH ^) et conséquemment renfermant une certaine quantité d'hydrate ou de sel. C'est singulier que pendant le temps de la conservation, la résistance a augmenté, lorsque les auteurs se plaignent presque toujours du cas contraire, circonstance qu'ils attribuent à une dissolution continue des parties en verre des parois du vaisseau à conservation. Il est difficile d'expliquer le phénomène que nous venons de rapporter, à moins de supposer que la faible végétation d'algues au fond du vaisseau à conservation n'ait absorbé les particules salines de l'eau les plus proches. (L'eau servant aux expériences a toujours été prise à la surface moyennant une pipette). Cette supposition est corroborée jusqu'à un certain point, de ce que l'eau commençant à manquer, il fallait en puiser du fond du vaisseau, lorsque la résistance diminua considérablement (jusqu'à 100,000 ohms). Ensuite, on procura une nouvelle portion d'eau distillée, ayant à peu près les mêmes propriétés que celle-là. Toutes les séries suivantes ont été faites avec de Veau distillée de la dernière espèce^ à Texception de quelques-unes (dont mention sera faite), qui ont été exécutées avec de l'eau distillée d'une résistance de 20,000 ohms. A cause de la discussion suivante (voir § 17) sur la valeur des nombres obtenus aux expériences, il sera nécessaire de se rendre compte de la nature des sels, qui peuvent exister dans l'eau distillée. Les sels, causant des impuretés, peuvent être classés en deux groupes principaux: 1:o ceux contenus dans les particules d'eau qui, en forme de gouttes^ passent de la cornue au récipient, 2:o les sels, qui à la distillation ont été de fait transformés en gaz et transportés ensemble avec la vapeur de l'eau. Quant aux sels du premier groupe, on n'a pas de raison d'en soupçonner la présence à un degré considérable dans l'eau . mentionnée ci-dessus. Elle s'était distillée d'un grand alambic à col de rétorte relativement étroit, ce qui a causé les gouttes, par des raisons faciles à comprendre, à retomber pour la plupart, soit dans l'alambic même ou sur les parois, de sorte q'une fraction fort minime est arrivée au récipient^). 0 Eohlbausch: Berichte der Akad. der Wissenschaften zu MUnchen 1875. 3. math. phys. Classe, p. 287. ^) Comparer Wurtz: Dictionnaire de Chimie pure et appliquée art. Distillation (1872).

24 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. Quant aux sels du deuxième groupe, on ne saurait les écarter du récipient par des moyens mécaniques. Selon M. Berthelot ¹⁾, si l'un (ou tous les deux) produits de décomposition d'un sel dissous, dissocié par l'eau, est volatil, on peut l'éloigner par la distillation. Cette observation s'applique spécialement aux sels ammoniacaux. Cependant, pour faire distiller une partie tant soit peu considérable du sel, il faut que les deux produits de décomposition soient volatils, car si l'un d'eux reste dans la cornue, il empêche, par des relations bien connues, une décomposition continue du sel en question, ce qui limite le procédé (plus le sel est stable à l'égard de l'eau, plus vite ce procédé s'effectuera). Puis, des sels volatils peuvent s'évaporer avec l'eau. Ainsi on peut supposer, comme cause principale d'impureté chez de l'eau distillée, les sels, dont les produits de décomposition (acide ou base) par la présence de l'eau sont volatils, ou qui le sont eux-mêmes sans être décomposés. Parmi les sels inhérents à l'eau ordinaire (la matière brute pour la fabrication de l'eau distillée), ces deux caractères ne se présentent que chez les sels ammoniacaux; le dernier seul chez l'azotate, le carbonate et le chlorure d'ammoniaque. Surtout, le sel AzH^+AzO^- est distillable ²⁾ (volatile). Voilà la raison de le supposer exister à un degré relativement considérable dans l'eau distillée. Le carbonate doit aussi se trouver en plus grande quantité dans de l'eau distillée que les autres sels ammoniacaux (excepté peut-être l'azotate), en raison de sa propriété d'être décomposé à un degré plus haut que les autres sels. § 9. Calcul des données observées aux expériences. Après que, par des expériences, on a trouvé la résistance d'une certaine solution être w ohms, et la résistance du dissolvant être cu ohms à la même température, on calcule la conductibilité (en une unité arbitraire, que l'on peut réduire selon §7) selon la formule , $\frac{10000}{w} \cdot \frac{1}{cu} = k$ (4). ¹⁾ Ici les résistances sont toujours déterminées dans le même vaisseau à résistance (voir § 7), c'est pourquoi elles sont par $\frac{w}{cu}$ Berthelot: Essai de mécanique chimique II, p. 219 (1879). 2) Berthelot: 1. c.

25 faiblement comparables. Afin d'éliminer, autant que possible, l'inexactitude (insignifiante) de la conductibilité, que Ton peut supposer provenir par le remuage, décrit au § 6, w a été déterminé comme la résistance de Teau distillée, après que Teau a été remuée de la même manière que les solutions examinées. Les raisons pour ce mode de calculer l sont: 1:o. Dans la proposition 3 (§ 15), basée sur des recherches indépendantes des observations ci-dessous, il a été prouvé: que »la conductibilité d'une solution de sel diluée (ci dessus) est égale à la somme de la conductibilité du sel dissous (ci-dessus l) et de la conductibilité du dissolvant» (dans la formule (4) égale à $\frac{1}{n}$). 2 :o. Quelques séries sur de solutions d'un même sel ont été faites avec des eaux distillées de pureté différente (c'est-à-dire où 0), pour Tune des eaux, est 0,5, pour l'autre, 0,04 environ). Les valeurs qui en ont été calculées (selon la formule 4), correspondent bien les uns avec les autres, 3:o. La régularité des séries des solutions salines, calculées ainsi (selon la formule 4), est une vérification (à posteriori) de la justesse de la formule (voiries tableaux A et B § 11). Le tableau A a été calculé de la manière décrite. 11 montre que lorsque une solution saline est diluée dans une certaine relation, la conductibilité diminue (ou la résistance augmente) dans une certaine autre relation. Pour rendre ces nombres comparables les uns aux autres (dans les séries diverses), une récalculation h été faite par laquelle toutes les dilutions sont réduites à la proportion de 1 : J2, Ce calcul se fait de la manière suivante. Si l:tt est la proportion entre les dilutions de deux solutions du même sel, examinées consécutivement, (c'est-à-dire, l'une des solutions est u fois plus diluée que l'autre), la proportion entre les résistances est, selon le tableau A, dans les deux cas = l:m (c'est-à-dire, l'une des solutions a une conductibilité m fois moindre que celle de l'autre). Si ensuite 1 : x est la proportion entre la résistance de deux solutions, quand les dilutions sont en proportion de 1:2, la relation suivante aura lieu. Si la dilution est = 1 : 2" le rapport des résistances (si le procédé s'effectue d'une manière égale dans toute son étendue) doit être 1 :of. En conséquence, nous avons:

26 ARBHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. $1 : 2^n = 1 : \kappa^*$ et $1 : \kappa^* = 1 : m$ ce qui donne lieu au calcul des x^n par la formule suivante : $\log \log X = \log \log m - \log \log u + \log \log 2$. (5.) Les X calculés d'après cette formule, qui, selon ce qui vient d'être dit, signifient la proportion, dans laquelle la conductibilité d'une solution de sel diminue lorsqu'elle est diluée avec de l'eau à son volume double, sont exposés au tableau B (§ 11). Quant aux acides, aux bases et aux sels instables, la proposition 3 (§ 15) n'est pas applicable, en conséquence ni la formule (4) non plus (voir §§ 17 et 19). Cependant, pour pouvoir tirer quelques conclusions des valeurs observées, afin de faire des comparaisons entre les relations de ces corps et celles des sels proprement dits, ces valeurs aussi ont été calculées selon les formules (4) et (5) ci-dessus, et les nombres qui en ont résulté se retrouvent aussi aux tableaux A et B. § 10. Corps examinés. Toutes les préparations qui ont servi aux expériences en question, ont été fournies par la pharmacie d'instruction Nordstjernan à Stockholm. Ainsi, elles ne peuvent pas prétendre à une pureté absolue. Mais dans ce cas-ci, une petite quantité d'impuretés ne saurait exercer une influence aussi grande et nuisible que lorsqu'il s'agit d'examiner la résistance des métaux. Car, selon la proposition 2 (§ 15), basée sur les recherches de M. HITTORF, la somme des conductibilités de deux sels dans une même solution (chaque sel étant pris à part) est égale à la conductibilité de la solution des sels mêlés. Ainsi, si une préparation se compose de 99 % d'un sel et de 1 % d'un autre, la solution diluée possédera, sous le rapport de la conductibilité galvanique, des propriétés, qui, pour ainsi dire, sont composées de 99 % des propriétés de la solution du sel premier, et 1 % de celles de la solution du sel dernier. Les propriétés des divers sels ne diffèrent pas sous ce rapport que d'une manière assez médiocre les uns des autres, c'est pourquoi les impuretés fortuites n'exercent pas une influence assez considérable pour qu'on ne puisse juger les nombres calculés approximativement justes. Ce qui est confirmé par la régularité avec laquelle les

BIHANG TILL K. SV. VBT. AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 18.

27 solutions de préparations analogues se groupent entre elles (voir §§ 12-14). Les préparations, que nous avons examinées, sont résumées au tableau ci-joint. H K Na AZH4 Ag VîCa VîBa VîMg VîZn V2CC1 V,KH

VsNaH[^]..VaNaH[^]Az. O w Q O Q O Q w fia O o o Q Q QD O O o w w O
03 O 1 1 1 1 1 1 1 1 — 1 1 1 — 1 1 — 1 1 1 — — — 1 1 1 1 1 1 1 1 •—
1 ^~— — 1 1 1 1 1 1 1 1 — 1 1 — — — 1 1 1 — — — 1 — 1 1 1 — —
X — X — — X 1 1 1 1 En conséquence, ils sont, en tout, 47 de nombre.

Les préparations rapportées aux formules AzH[^]OH, IP/[^]iB[^]O[^]) et Na[^]l[^]{SiO[^]) sont l'ammoniaque, Tacide borique et le silicate de sodium, qui, en effet, n'ont pas ces formules, mais y ont été rapportés pour diminuer les dimensions du tableau. § 11. Mesures relatives. Au tableau A sont réunies les séries d'observations, ainsi que les nombres calculés selon la formule (4). La première colonne du tableau . contient les résistances observées, la deuxième la température, la troisième la proportion entre les dilutions de deux solutions consécutives de la même préparation. La quatrième fait voir les rapports correspondants entre les résistances de deux solutions consécutives (les valeurs inverses des conductibilités l calculées après la formule (4),

28 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLBCTROLYTEb I. réduites à la même température, au, moyen de coefficients de température énoncés plus loin (§ 14). Où ceux-là ont manqué, les nombres correspondants ont été tirés des travaux de M. Kohlrausch). En général, les différences de température ont été, si insignifiantes que le même coefficient de température a pu servir, sans erreur visible, à plusieurs solutions, surtout comme le coefficient de température varie fort peu avec la dilution (quand celle-ci a atteint un certain degré.) Quelques séries correspondantes, où la dilution s'est faite moins rapidement, sont mentionnées au tableau A . Tab« A. Les variations simultanées de la dilution et de la conductibilité. Résistance observée. Temp. Bapport des dilutions. des résist. Résistance observée. Temp. Rapport des dilutions. des résist. Acides. Acide [ihlorhydrique ffCl. 865 ohms. 5,200 » 45,500 * 17,1 15,1 15,2 1 : 5,82 1:8,47 1 :5,89 1 : 11,19 Acide azotique HAzO^. 399 ohms. 4.095 « 36,100 * 16,45 16,25 16,8 1 : 10,14 1 : 8,86 1 : 10,46 1 : 10,80 Acide sulfurique ffzSO^. a) 328 ohms. 2,030 » 17,160 * b) 456 * 3,974 » 51,200 . 16,9 18,4 11,715,0 16,1 16.2 1 : 6,98 1 : 7,44 1 : 9,84 1 : 13,16 1:6,39 1 : 7,87 1 : 8,84 1 : 17,85 Acide phosphorique HPO^^). 1,892 ohms. 11,900 » 50,950 » 11,18 13,15 10,1 1:7,61 1 : 4,00 1 :6,73 1:4,90 Bases, Soude caustique NaOH, 302 ohms. 2,010 ^ 32,900 » 18,35 29,6 28,2 1 : 6,82 j 1 : 8,68 1:13,911:20,2 Potasse caustique KOH, 82 ohms. 15,1 423 » 15,3 5,700 * 15,6 38,300 » 15,7 24,000* » 15,7 1 : 5,26 1:9,74 1 : 5,81 1 : 5,68 1 : 5,19 1 : 13,86 1 : 7,83 1:5,76 ^) Préparé par solution d'acide phosphorique anhydre.

BIHAN6 TILL K. SV. VET. AKAD. UANBL. BAND 8. N:0 18.

29 Résistance observée. Temp. Rapport des dilutions. des résist. Résistance observée. Temp. Rapport des dilutions. des résist. Eau de chaux $\text{Ca}(\text{OH})^{\wedge}$. Sel microcosmique $\text{NaH}^{\wedge}\text{AzHPO}^{\wedge}$. 195 ohms. 16,6 729 > 16,8 5,690 » 16,9 37,500 » 17,1 1:3,89 1 : 5,41 1 : 5,80 1:3,77 1:8,01 1 : 7,80 250 ohms. 15,3 1,868 * 15,4 12,280 * 15,5 53,800 > 15,5 1 : 8,15 1:7,06 1 : 5,87 1 : 7,56 1:6,97 1 : 5,69 Hydrate de baryte $\text{Ba}\{\text{OJl}\}^{\wedge}\%$ Sels des acides condensés. 660 ohms. 1,280 • 2,450 » 5,830 . 10,400 . 14,300 . 16,8 16,5 16,9 17,0 16,7 16,7 1:2,01 1 : 2,01 1 : 2,03 1 : 2,04 1 : 1,99 1 : 2,06 1 : 2,62 1 : 2,80 Borax $\text{Na}^{\wedge}\text{B}^{\wedge}\text{Oj}$. 471 ohms. 3,156 . 18,170 > 76,000 • 17,6 17,6 17,5 17,5 1 : 7,63 1 : 6,60 1 : 5,59 1:6,77 1 : 6,08 1 : 5,41 Sels acides. Silicates de sodium. Sulfate acide de potasse $\text{KHSO}^{\wedge}$. 148 ohms. 1,401 » 6,310 » 47,900 » 16,2 16,6 17,2 17,8 1:12,99 1 : 4,73 1 : 7,50 1 : 9,56 1 : 4,66 1 : 9,54 711 ohms. 3,240 . 19,300 > 70,000 . 16,3 16,5 16,5 16,5 1:5,21 1 : 7,00 1 :4,9i 1 : 4,64 1 : 6,44 1 :4,92 Sels neutres. Phosphate monosodique $\text{NaH}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge}$. 593 ohms. 3,098 > 20,450 * 92,800 * 16,2 16,4 16,5 16,6 1 : 5,91 1 : 6,62 1:6,12 V acide polyhasique, la base monacide. Phosphate trisodlque $\text{Na}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge}$, 1:5,29 1 : 7,24 1 : 7,27 1,302 ohms. 5,650 . 22,700 . 70,300 * 15,4 15,2 13.3 16,2 1:4,61 1:4,41 1 : 3,83 1 : 4,09 1 : 3,85 1 : 4,36 Carbonate acide de potassium $\text{KHCO}^{\wedge}$. Carbonate de sodium $\text{Na}^{\wedge}\text{CO}^{\wedge}$. 432 ohms. 2,406 . 14,150 » 73,500 > 16,1 16,4 16,4 16,5 1:5,97 1 : 6,29 1 : 6,56 1 : 5,66 1 : 6,20 1:7,10 396 ohms. 3,085 . 17,400 . 91,600 . 14,4 14,6 14,8 14,9 1 : 9,26 1 : 5,89 1 : 6,90 1 : 7,86 1 : 5,95 1:7,23 *) La série s'est faite avec de l'eau distillée d'une résistance de 20,000 ohms, du reste moins exacte et interrompue a un endroit.

The text on this page is estimated to be only 15.35% accurate

30 ABRHENIUB, LA CONDOCTIBIIITfc OALVANIftCB DBS
ÉLBCTBOLTTB9. 1 =c.- I , des f observée. ('C | ^jj;, | Carbonate de
potasslm E^COy Acide» ntcnabaiiguet, baie polyaeide. Acétate de enivre
CuiCH^COOit. 11,100 58,700 l:6,es 1 ; 6,>9 l;7,il l;7.il Snifate de aodlam
Na^SOt. 645 ohms. 15,1 l:7,S7 4,157 . 15.S 27,100 • 15,i l:4.aâ 87,500 .
15,« Saliat d'ammonlmn {AiH^SO,. l:5,â] 196 ohms. 867 . 15,ï 15,8 l :
5,î0 l:6,11 l : 9,88 fi 4,800 > 38,500 . 15.» 16,1 98,200» • 16,B Acide
polyiatique, hâte polyaeide, Salfate de linc ZnSO_f. SuUate de culTre
ChiSOt835 ohms. 3,610 . 16,ï l : 6,06 18,620 . 74,500 . 15,9 16.S l:6,9J
546 ohms. 2,636 > 15,750 . 37,000 • 100,600* ■ 1:6,6B l : 7,8S 112,T7
lr3,7S 831 ohms. 3,700 . 15,9 l ; 7,96 16,1 l:6,Î7 16,8 l:5,9B 16,4 l : 4,53
l ; 4,Î9 l:4,76 Acétate de zino ZMCH^COO^ . 540 ohms. 1 : 7,93 l : 6,94 l
: 6,8T l:6,Si l:5,81 l : 6,58 AEotat de zinc Zn(AzO^^. 442 ohms. 1,819 .
1:4.66 l : 7,61 l : 5,69 l:7,12 l : 5,61 Azotat de calcium Ca(_At03\ . :5,9:
15,4 l : 6,50 15,7 l : 8,98 15,9 l:8,15 l 16,1 Chlornre de cniTre CuCli. 247
ohms. 3,380 12,460 59.500 16,8 l:3,85 17,6 l:4,29 17,9 l:4,05 17,1 l : 6,18
17,1

BIHANG TILL K. SV. VET.-AKAD. HAKDL. BAND 8. N:0 18.

31 Résistance observée. Temp, Bapport des dilutions. des résist. Chlorure de zinc ZnCL. 232 ohms. 17,6 998 » 17,8 7,360 » 17,4 52,100 . 17,4 1 : 4,84 1 : 8,26 1:8,72 1:4,29 1 : 7,58 1 ; 8,63 Chlorure de magnésium MgCl₂. 564 ohms. 17,2 2,740 » 17,4 16,800 > 17,4 82,500 > 17,6 1:5,46 1:6,71 1:6,87 1 : 4,98 1 : 6,49 1:6,77 Chlorure de calcium CaCl^{*} 1:5,75 1:5,19 1:6,40 i 1:5,97 276 ohms. 15,0 1,423 > 15,2 8,240 > 15,4 35,800 . 15,6 105,200* > 15,5 1 : 5,07 1 : 4,42 1 : 4,98 1 : 4,86 Acides monobasique Sy hases monacides. Cyanure de potassium KGaz, 221 ohms. 15,6 1,480 > 15,8 9,570 y 16,2 43,900 > 16,4 1 : 7,07 1 : 6,06 1 : 5,04 1 : 6,79 1 : 6,86 1 : 5,88 Sulfocyanure de potassium KSCAz 175 ohms. 14,6 1,070 » 14,8 4,875 > 15,0 27,700 > 15,2 89,000 > 15,2 1 : 6,46 1:4,79 1:6,47 1:4,67 1:6,17 1:4,67 1 : 6,48 1 : 5,08 Résistance observée. Temp. °C. Rapport des dilutions. des résist. Acétate de sodium NaCHXOO, 470 ohms. 16,3 3,100 » 16,6 19,500 » 16,7 101,500 > 16,6 1:7,37 1 : 6,98. 1:7,61 1:6,70 1 : 6,73 1 : 7,68 Chlorate de potassium KClO[^]. 270 ohms. 15,2 1,646 . 15,6 10,320 > 16,2 47,600 » 16,4 1 : 6,68 1:6,81 1:5,62 1:6,19 1 : 6,62 1 : 5,68 Azotate d'argent AgAzO^{*} 456 ohms. 16,3 2,745 > 16,6 15,150 > 16,8 75,400 > 16,9 1 : 6,47 1 : 5,84 1 : 6,34 1:6,18 1:5,81 1.: 6,44 Azotate d'ammonium AzH[^]^AzOy 315 ohms. 2,295 > 16,250 > 107,500* > 16,6 16,7 16,7 16,8 1 : 7,83 1 : 7,66 1 : 10,14 1 : 7,84 1 : 7,50 1 : 10,86 Fluorure de sodium NaFl. 224 ohms. 870 > 3.800 > 21,400 » 81,200 » 15,8 16,1 16,6 17,0 17,0 1 : 4,29 1 : 4,60 1 : 6,28 1:5,09 1 : 4,08 1 : 4,48 1:6,18 1:5,18

32 AKRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES
 ÉLECTROLYTES. I. Résistance observée. Temp. Rapport des dilutions.
 des résist. Résistance observée. iTemp. Rapport des dilutions. Jodure
 d'ammonium $\text{AzR}^{\wedge}\text{J}$ 424 ohms. 10,4 2,550 » 10,8 12,440 . 11,3 73,150 »
 11,55 1 : 6,88 1 : 5,21 1 : 7,43 1 : 6,14 1 : 5,09 1 : 7,52 Jodure de potassium
 KJ. 347 ohms. 2,085 . 29,400 » 111,000* » 15,5 15,9 16,1 16,4 1 : 6,33 1 :
 16,18 1:5,69 1:6,10 1 : 15,6 1 : 5,50 Jodure de sodium NaJ, 237 ohms.
 1,882 « 15,030 » 76,100 > 17,1 17,2 17,3 17,3 3 :8,66 1 : 8,67 1 : 6,47 1 :
 7,99 1:8,37 1 : 6,48 Bromure de potassium KBr. 539 ohms. 3,112 . 14,220 *
 70,530 » 11,1 11,4 11,7 11,9 1 : 6,08 1 : 4,82 1:6,11 1 : 5,85 1 : 4,78 1 : 6,28
 Bromure de sodium NaBr. 204 ohms. 1,150 * 7,790 » 46,700 » 12,1 12,2
 12,8 12,35 1:6,07 1:7,19 1 : 6,86 1 : 5,67 1 : 6,96 1 : 6,97 des résist.
 Chlorure d'ammonium $\text{AzH}^{\wedge}\text{Cl}$. 179 ohms. 17,4 1,475 . 17,4 12,060 . 17.4
 77,400 . 17.4 1 : 9,05 1:8,74 1 : 8,39 1 : 8,27 1:8,49 1 : 8,28 Chlorure de
 sodium $\text{iV}^{\wedge}(\text{^ et Azotate de potassium } \text{KAzO}^{\wedge} \text{ voir table A'}$. Mélange de
 chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique $\text{NaCl}^{\wedge}\text{-}\text{HCl}$ 273 ohms. 1,337 *
 10,065 » 59,500 » 15,8 16.2 16,7 17,0 1 : 5,15 1 : 7,56 1:5,67 1 : 4,96
 1:7.86 1 : 7,30 Eau d'ammoniaque $\text{H}^{\wedge}\text{Az}$. 3,827 ohms. 9,220 » 25,800 . 16,8
 16,5 16,5 1 : 7,54 1:12,78 1:2,50 1 : 3,05

The text on this page is estimated to be only 17.08% accurate

BIHAVQ TILL K. ST. VET.-AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 18.
33 Tab. A'. I ^.l'!!°r r^?P-| de« I Temp.l rc. I , 33,400 64,500 98.100* 1 : 2,00
1 : 1.98 Chlorure de sodium JVa61 '). 591, G ohœa. 1,130 2,096 3,716 6,145
9,150 12,110 16,« 1:2.01 17,, 17,* 1 : 2,00 17,6 1:2,00 17,. 1:1,S9 17,1 17,,
: .BT 20,500 35,400 60,000 91,300' 16.B 1:2,00 1: 17.1 1 : 1,99 1. 17,0 17,0
: ,99 ^ Déjà k l'aide de ces tableaux, on pourrait tirer la plupart des
conclueions exposées au paragraphe suivant. Mais les relations
particulières, k l'égard de la conductibilité galvanique des solutions fort
diluées, se manifestent avec plus de netteté, si on calcule de nouveau les
nombres des tableaux A et A', selon la formule (3), lorsqu'on obtient les
nombres contenus dans le tableau B. ' > 0 n e e f t n dont la réBÎBtancc était de
18,460

34 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. U La quantité a , qui y figure, la définition de laquelle on retrouve au § 9, a été nommée, pour plus de brièveté, e exposant de dilution de la résistance ou tout simplement exposant de dilution. Hors les préparations mentionnées au paragraphe précédent, les tableaux -4 et -B font voir aussi le & propriétés d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium, dissous dans de l'eau, pour établir une comparaison entre ce mélange et les sels acides. L'exposant de dilution varie avec la concentration. Mai» cette dernière propriété, n'ayant pas pu être déterminée dan» un grand nombre de cas, le tableau B a été arrangé en vue de la conductibilité au lieu de la concentration, ce qui ne cause pas de changement notable à Vaspect du tableau B, C'est pourquoi des lignes verticales ont été tirées, désignant les conductibilités (Z) 128, 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,26, 0,126 et 0,063, calculées après la formule (4). Voici la signification de la première ligne horizontale, p. ex.: si une solution de soude caustique de la conductibilité 33.0, est diluée, jusqu'à ce qu'elle ait la conductibilité 3,87, la valeur moyenne de l'exposant de dilution entre ces limites est 2,18, etc. Les points au tableau désignent les limites (conductibilités) entre lesquelUes l'exposant de dilution, placé au milieu d'eux, est valabe. Afin de compléter le tableau jB, le tableau B' a été calculé après les nombres de M. Lenz[^]). Le tableau B* donne l'exposant de dilution de solutions, beaucoup moins diluées que celles que nous avons employées. Les solutions les plus diluées au tableau B\ sont en général d'une concentration à peu près aussi grande que les solutions les moins diluées au tableau B, 0 Lenz, 1. c.

The text on this page is estimated to be only 29.72% accurate

BIHANG TILL K. SV. VBT.-AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 18.
35 Tab. fi. 128 64 32 16 8 4 1 0,5 0,85 0,12 0,06 NaOH .. KOH Ca(OH)[^]
Ba(OH)[^] HCl HAzO[^]... » BPO[^] KHSO[^] NaH[^]PO[^] [^]67[^]3
NaH[^]AzHPO[^] Na[^]B[^]O[^] Silicates de sodiniu Na[^]PO[^] [^]CO[^] Na[^]CO[^]
Na[^]SO[^] (AzHJ[^]SO[^] ... ZnSO[^] CuSO[^] Cu(CH[^]COO)[^] Za(CH[^]COO)[^].
Zn(AzO[^])[^] Ca(Az0[^]2 Cua[^] ZnE[^] MgCl[^] Caa[^] KCAz KSCaz
NaCH[^]COO ... AgAzO[^] AzH[^]AzO[^] ... 1,99 1,97 1,84 1,92 1,88 1,91 1,90 •
1,92 1,97 1,97 2,18 2,28 • 1,98 2,02 1,94 1,92 1,96 1,95 1,92 1,90 1,79 •
1,84 1,92 1,92 1,94 1,96 1,96 2,31 2,05 2,01 1,94 1,91 1,92 1,94 1,78 1,70
1,94 1,93 1,98 • 2,21 • • 2,25 • • 2,25 • • • 2,57 • 2,25 • • 2,19 • • 2,04 2,18 •
• • 2,16 • 1,95 • 2,21 • 1,99 • 2,17 • • 2,07 • 2,14 1,99 • 2,06 1,99 • 2,05 • •
1,94 • 1,98 • 1,94 • 2,00 1,96 • 2,08 • 2,24 2,09 • 2,06 • 2,08 • » 2,04 • 1,97 •
2,00 • 1,96 • 1,98 • 1,88 • 1,94 • 1,87 • 1,99 • • 1,81 • 1,92 • • 1,94 • 1,97
1,95 • 1,99 • • 1,96 • 2,02 • 1,94 • 1,97 • 1,94 • 1,99 • • 1,98 • 1,99 1,95 •
1,98 • 2,1© • 2,14 • 1 • 1 2,00 • 2,10 • 1,98 • 2,01 • 1,99 • 2,01 1,98 • 2,04 .♦
1,99 ♦. 128 64 32 16 8 1 0,5 0,25 0,12 0,06

The text on this page is estimated to be only 20.38% accurate

36 ABBHENIUS, LA GONDUGTIBITÊ GALTANIQUB DES
ÉLEGTBOLYTBS. I. 128 64 32 16 3 4 2 1 0,5 0.26 0,i2 0,06 K^{AiO}
K^{CiO} Na^{Fl} Az^{B.} Na^J K^J Na^{Br} K^{Br} Az^H Cl Na^{Cl} • 1,95 • 1,95 • 1,96 •
1,96 • 1,98 • 1,98 • 1,99 • 1,97 • 1,95 • 1,98 • 2,00 • 1,94 • 1,98 • 1,98 • •
1,97 • 1,98 • 2,01 • 1,95 • 1 98 • 2,00 ■ 1,97 • 1,98 ■ • 1,95 • 1,98 • 2,01 •
1.97 • 1,99 • 2,01 • 1,96 • 1,98 • 1,99 • 1,98 • 1,98 • 1,97 • 1,98 • 1,98 • 1,99
• ■ 1,97 • 2,08 • 2,19 1,97 2,01 2,01 . * 128 64 32 ^ 8 4 1 0,5 0,26 0,12 0,06
Tab. B • 2048 1024 512 256 128 64 32 NaOH. • 1,91 • 1,96 • 1,98 • KOH. •
1.96 • 1,98 • HCl • 1,92 • 1,94 • 1,97 • 1,98 • 1,97 • 1,99 • HAz^O • 1,92 •
1,94 • 1,97 • H^{SO} • 1,88 • 1,86 • 1,84 • 1,88 • KTTSO[^] • 1,81 • 1,80 •
1,80 • 1,78KUCO[^] ■ 1,87 • 1,88 • 1,89K^{CO} • 1,85 • 1,86 • 1,88 •
Na^{CO} • 1,75 • 1,79 • 1,88 • Na^{SO} • 1,76 • 1,81 • 1,88 • (AzHJ^{SO},. • •
1,82 • 1,16 • 1,88 • AzH^{AzO} .. • 1,91 • 1,89 • 1,91 • K^{jizOi} • 1,85 • 1,87 •
1,90 • AzH^a • 1,91 • 1,91 • 1,94 • NaCl • 1,87 • 1,90 • 1,92 • 2048 1024
512 256 128 64 32

37 § 12. Discussion préliminaire des tableaux précédents. A regard de la grandeur de l'exposant de dilution, il existe une analogie indubitable entre les substances congénères au point de vue chimique. Le tableau B (ainsi que B'), qui est disposé d'après les propriétés chimiques des substances, contient en premier lieu les corps possédant l'exposant de dilution le plus grand, passe ensuite à ceux d'un exposant très variable et finit par les sels d'un exposant à peu près invariable, qui diffère peu de la valeur 2. Ci-dessous nous exposerons quelques-uns des points de vue, les plus évidents qui se présentent en examinant le tab. B (et B'). 1) Toutes les solutions aqueuses des électrolytes ont, dès le commencement, (à une dilution non pas par trop excessive) un exposant de dilution inférieur au nombre 2, D'après le tab. B, il semble que les solutions de quelques corps, savoir ceux de la soude caustique et des acides azotique et chlorhydrique ne seraient pas soumises à cette loi, mais le tab. B' montre, que lesdits corps ne font pas exception à la règle générale. 2) L'exposant de dilution augmente en général en même temps que la dilution. Cela vaut pour les cas généraux excepté pour un petit nombre de corps (quelques hydrates et les carbonates des métaux alcalins), cas exceptionnels qui n'ont pas de trop grande importance (voir §§ 17 et 19). 3) Les sels de potassium, de sodium et d'ammonium d'un même acide se ressemblent beaucoup les uns aux autres à l'égard de l'exposant de dilution. Comme exemple nous pouvons citer l'analogie entre les sept sels des halogènes, énumérés à la fin du tab. B. Les solutions de soude et de potasse caustiques se comportent aussi de la même manière, ainsi que les carbonates, les sulfates et les azotates de sodium et de potassium. 4) Les composés de chlore, de brome et d'iode sont aussi analogues, A ces sels se joignent les sels des acides azotique^ chlorique et fluorique, mais non ceux des acides cyanique et rhodanique. L'analogie des acides azotique et chlorhydrique est incontestable. Les exemples sont trop nombreux pour être spécifiés. 5) Les eaux de chaux et de baryte sont plus voisines l'une à l'autre qu'à quelque autre corps examiné.

38 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAQUE DES ÉLECTROLYTES. I. 6) Les acides sulfurique et phosphorique montrent une grande analogie, ainsi que leurs sels (à l'exception de $\text{Na}^+\text{PO}^{3-}$), qui à cet égard ressemblent aux carbonates. 7) Les sels des métaux lourds forment un groupe naturel distingué par un exposant de dilution assez petit, qui s'approche au nombre 2 quand la dilution va en grandissant. Les sels de magnésium et des métaux alcalino-terreux font la transition des sels mentionnés aux sels des métaux alcalins. 8) Les sels acides se comportent comme les mélanges des acides et des sels neutres, comme on peut le voir, en comparant les chiffres obtenus pour un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium aux chiffres correspondants des sels acides. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on sait que les sels acides se divisent en acide et en sel neutre dans les dissolutions assez étendues. 9) Si l'on voudrait calculer l'exposant de dilution des solutions de certains corps, savoir l'ammoniaque et l'acide borique, on trouverait des chiffres fort inférieurs à ceux des corps déjà mentionnés. Ces corps ont été nommés par M. Kohlbausch i) »conducteurs d'un ordre inférieur». L'exposant de dilution de ces corps ne semble pas se rapprocher au nombre 2, si l'on atténue leurs dissolutions. Ils ne sont pas rangés dans le tab. B. Partout on peut remarquer une analogie si frappante entre les qualités chimiques des corps et leur relation à l'égard de l'exposant de dilution que l'on ne saurait peut-être se figurer une confirmation plus évidente de la raison de classer d'après des principes chimiques, comme l'a fait M. Kohlrausch, la matière à examiner, autrement à peu près impossible d'embrasser. § 13. Conductibilité moléculaire. D'après la formule (3), on peut calculer la conductibilité moléculaire dans chaque cas spécial. La formule nommée contient la quantité d'électrolyte dissous (P). Il ne nous a pas été possible de fixer cette quantité par voie analytique, mais seulement par la pesée des électrolytes. Comme les substances examinées sont hygroscopiques et aussi un peu impures, cette détermination ne peut pas posséder une grande exactitude. Ainsi, les substances qui ne sont pas hygroscopiques à un degré remarquable donnent les résultats les plus valables, sur lesquels nous avons aussi fondé les considérations suivantes. 0 Kohlbausch, Ann. de Wiedemann, Tome 6 p. 190. (1878).

39 Dans un ouvrage précédent [^]) M. Lenz a proposé l'idée suivante, savoir que »La conductibilité des solutions de sels halogénés est proportionnelle au poids équivalent de l'ion positif (kation) ou à un multiple simple de ce poids*. Quand même on voudrait supposer que le kation de AzH^{fil} soit $\text{AzHfiH} + \text{H}^{\text{}}$ celui de KGl , $\text{KOH} + \text{H}$ etc. (idée, qui du reste contredit les recherches fondamentales de M. Hittorf sur la marche des ions ²), il est évident que cette proposition soit insoutenable. En vertu de la différence des exposants de dilution appartenant à p. ex. $\text{ZnCl}^{\text{}}$ et AzH^{Cl} , la conductibilité moléculaire de celui-là s'accroît de 19,6 pour cent pendant que le nombre analogue de celui-ci ne varie que de 9,3 pour cent si on dilue leurs solutions dans les proportions resp. de 1 : 348 et de 1 : 664. En conséquence, il faut que la proposition citée, quand même elle serait vraie pour une concentration certaine, soit contraire à la réalité pour une autre concentration. Le chiffre du chlorure de zinc p. ex., qui, à une dilution médiocre, s'écarte de celui du chlorure d'ammonium de 5,5 pour cent, doit, à une dilution très grande, s'en écarter de plus de 15 pour cent. La conductibilité des acétates. Si on calcule la conductibilité moléculaire de l'acétate de cuivre, on trouve que ce chiffre, pour la concentration la plus grande examinée par nous, s'élève à environ $320 \cdot 10^{-10}$ (le nombre moléculaire de $\text{Cu}\{\text{CH}^{\text{}}\text{COO}\}$ étant = — - —). Il faut que ce chiffre soit beaucoup plus petit pour des concentrations plus grandes. En employant le tab. 12 de l'ouvrage cité de M. Kohlrausch (p. 183) pour le calcul de la conductibilité moléculaire de $\text{Cu}\{\text{CH}^{\text{}}\text{COO}\}$, on trouve que ce chiffre devrait être $520 \cdot 10^{-10}$ d'après les principes qui y sont exposés. L'acétate de zinc semble se comporter d'une manière analogue. Pour cette raison il est probable que les acétates de la série magnésienne présentent la même anomalie que les sulfates de la dite série (dont la conductibilité moléculaire est très inférieure à la valeur calculée d'après les chiffres valables pour les autres sulfates; voir l'ouvrage cité de M. Kohlkausch). Un examen précis des chiffres de M. Kohlrausch fait voir que les chlorures de la même série présentent aussi une tendance faible au même sens. Calculée d'après les [^]) Lenz. Ann. de Poggendorff, T. 160 p. 434 (1877). *) Hittorf. Ann. de Poggendorff, T. 89 p. 177, T. 98 p. 1, T. 103 p. 1, T. 106 pp. 337 et 613 (1853—69).

40 ABRHINIUS, LA CONDUCTIBILITÉ

GALTANIAUFIDESÉLECTROLYTES. I. chiffres du $\text{KCl}^\wedge$ » la conductibilité moléculaire» du Cl devient $50 \cdot 10^{*^\wedge}$, calculée d'après les chiffres du NaCl le même nombre est trouvé égal à $51 \cdot 10^\sim$. Les chlorures de Cu et de ify donnent des nombres un peu moindres, savoir $48 \cdot 10^\sim$ et $49 \cdot 10^\sim$. (KOHLRAUSCH, 1. c). Si pourtant, on dilue la solution de Tacétate de cuivre, la conductibilité moléculaire augmente très vite. Ainsi, elle s'élève 11 1 pour les nombres moléculaires $^\wedge t^\wedge$, $r^\wedge r^\wedge$ et -- - _ aux nombres $512 \cdot 10^{***\textcircled{R}}$, $671 \cdot 10^{***\textcircled{R}}$ et $740 \cdot 10^{**\textcircled{R}}$ et surpasse de beaucoup le chiffre calculé $520 \cdot \text{JfO}^{**\textcircled{R}}$. La tendance de monter est très marquée, même aux dilutions les plus atténuées, l'exposant de dilution n'excédant pas le chiffre 1,9 2. D'une manière analogue se comportent les solutions des sulfates de cuivre et de zinc. Quand, d'après le tab. 12 déjà cité (de M. Kohlkausch), leur conductibilité moléculaire est environ $340 \cdot 10^\sim\textcircled{R}$ (au lieu de la valeur normale $690 \cdot 10^{***\textcircled{R}}$), nous avons trouvé pour la concentration la plus grande employée (sh (i^{***4} ')) $^\wedge \wedge \wedge \wedge \text{ff}^\wedge \wedge \wedge 2 \cdot 10^\sim\textcircled{R}$ et pour $^\wedge \wedge \text{aZnSO}^\wedge$) le chiffre $611 \cdot \hat{\text{IO}}^{**\textcircled{R}}$, ainsi, plus grande que $340 \cdot 10^\sim\textcircled{R}$, mais moindre que le chiffre normal $690 \cdot 10^{**\textcircled{R}}$. Néanmoins la conductibilité moléculaire surpassa aussi ce chiffre dernier. Elle se porta à $937 \cdot 10^{**\textcircled{R}}$ pour $\text{J}^\wedge \{^\wedge \text{CuSO}^\wedge\}$ et à $1059 \cdot 10^{**\textcircled{R}}$ pour $(^\wedge \text{ZnSO}^\wedge)$. L'expérience indique que les autres sels, possédant une petite conductibilité, ont aussi des qualités analogues. Ainsi p. ex., la conductibilité moléculaire de $i\text{CaCl}^\wedge$ est, d'après les chiffres de M. Kohlrausch, $750 \cdot 10^{***\textcircled{R}}$, et nous l'avons trouvée pour $^\wedge (i\text{CaCl}^\wedge)$ égale à $870 \cdot \text{IO}^{**\textcircled{R}}$ et pour $^\wedge$ ($^\wedge \text{CaC/J}$ égale à $1075 \cdot 10^\sim\textcircled{R}$). Tous les sels doués d'une petite conductibilité moléculaire, ont l'exposant de dilution petit, quand, au contraire, les sels des métaux alcalins, qui, selon M. Kohlrausch[^] sont doués de la plus grande conductibilité moléculaire, ont un exposant de dilution à peu orès égal à 2. Ainsi la conductibilité moléculaire du chlorure de sodium (qui d'après M. KohlBAUSCH doit être égale à $800 \cdot 10^\sim\textcircled{R}$) ne varie qu'entre les chiff[^]) Raccourcissement au lieu de: la concentration telle que le nombre 1 32,6 moléculaire était De tels raccourcissements sont souvent employés ci-dessous.

BIHAN6 riLL K. SV. VET. AKAD. HANDL. BAND \$• N:0 18.
 41 res suivants. Pour —7 — (NaCl) elle est = $955 \cdot 10^{**}$ et pour «J: ^
 (NaCl) elle s'est élevée à $1046 \cdot 10^{**}$ ». Un petit exposant de dilution cause
 une augmentation rapide de la conductibilité moléculaire pendant
 l'atténuation, lorsque, au contraire, un exposant égal à 2 indique que la ^
 conductibilité moléculaire est invariable. Ainsi nous pouvons des faits cités
 déduire les lois suivantes: 1) Les chiffres donnés par M. Kohlbaugh
 (valables pour les dilutions médiocres) ^ sont tous trop petits pour les
 solutions salines très diluées, 2) Il faut ne pas ajouter une importance
 considérable aux anomalies que présentent les solutions de sels de la série
 magnésienne (de zinc et de cuivre) à Tégard de la conductibilité moléculaire,
 car ces anomalies sont effacées à de grandes dilutions. 3) Les solutions de
 sels semblent présenter une tendance marquée de s'approcher les unes des
 autres à Végard de la conductibilité moléculaire pour de grandes dilutions
 ^). Pourtant la valeur limite commune de cette quantité n'a pas été atteinte
 aux dilutions employées dans les expériences ci-décrites. Quant aux acides
 et au» bases, on peut étendre les propositions 1 et 3 ci-dessus xle sorte qu'ils
 valent pour ces corps. Si, procédant des chiffres donnés par M. Lenz dans
 son ouvrage cité, on calcule la conductibilité moléculaire des solutions
 examinées par nous (dont Texposant de dilution ne surpasse pas 2), on
 trouve les valeurs suivantes ; pour —z (H Cl) la conductibilité est $3425 \cdot$
 10^{**} », pour ^ HAZO^ elle est $3556 \cdot 10^{**}$ » et pour j~^ {H^SO^} elle est
 $2888 \cdot 10^{**}$ ». Ces mêmes chiffres ont été calculés par M. Kohlrausch ^), qui a
 trouvé les valeurs respectives $3230 \cdot 10^{**}$, $3360 \cdot 10^{**}$ et $2030 \cdot 10^{**}$ ». Ainsi
 les propositions citées sont vraies pour les acides. La conductibilité
 moléculaire d'une solution de soude caustique, préparée par la solution du
 métal sodium dans de Veau^ *) La proposition énoncée est en pleine
 concordance avec les ouvrages de M. Lbnz, Ann. de Poggendobff, T. 160,
 p. 432 (1877) (où un cas spécial est proposé) et Mém. de TAc. Imp. d. Se. d.
 S:t Pétersbourg 7:e Sér. Tome 26, N;o 3, Tab. 39 pp. 30 et 31 (1878). ^)
 KOHLKAUSCH. Ann. de Poggendobff, T. 169 p. 267 (1876).

1 42 ARRHENIUS, LA. CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE
DES ÉLECTROLYTES. I. • est trouvée pour -^ (NaOH) égale à 1862 .
10"». Le chiffre finalogue valable pour KO H doit être d'après M. Lenz (1.
c.) 1954 . 10""^ . Les valeurs calculées par M. Kohlrausch sont pour NaOn
1780 . 10"» et pour KO H 1980 . 10"». Les bases sont ainsi soumises à la
loi 3. § 14. Coefficients de température de la conductibilité. De nombreux
auteurs ^) ont énoncé la supposition que poulies solutions aqueuses
extrêmement diluées (au moins pour celles des sels) le coefficient de
température se rapprocherait à une valeur limite commune. On a été incliné
k identifier cettb valeur avec le coefficient de température du frottement
intérieur de l'eau distillée à raison de motifs purement théoriques. (Ce
coefficient est selon M. O. E. Meter 2) 0,0262, selon M. GroTRIAN ^) 0,0
24 7). En général, on ne peut pas déterminer les coefficients de température
pour des solutions extrêmement atténuées à cause de la solubilité du verre
du vaisseau à résistance aux hautes températures*), mais la plupart d'eux
sont pris à une résistance de 500 — 1500 ohms environ, dans quel cas- là
solubilité du verre n'influe que d'une manière insensible. Pour la
comparaison nous avons emprunté quelques chiffres de Touvrage cité de M.
Kohlrausch. Ceux-ci valent naturellement pour des solutions beaucoup plus
concentrées que celles que nous avons employées, savoir pour les solutions
les plus diluéeà^ mentionnées par M. Kohlrausch. Ils sont marqués d'un K.
Tab. C. Préparatet coefficient de temp. Conductibilité. Température.
Préparat.et coefficient de temp. Conductibilité. 1 Température. HAZOi
0,0215 0,0195 0,0188 25,9 2,5.* 0,28 16,4-26,2 16,2—24,8 16,8—25,0 Ha
0,0155 0,0189 0,0172 11,7 2,03 0,281 16,8—26,7 15,1—27,9 15,2 24,5 0
Kohlrausch. Ann. de WiEDEjiANiir, T. 6. p. 192 (1879).* Stbphan Ann. de
Wibd. T. 17 p. 73 C1882). *) D'après une citation de M. C. Stbphan 1. c. p.
794. , ') Geotbian Ann. de WIED. T. 8 p. 530 (1879). *) Selon MM. Exneb
et Ggldschmibd. Ann. de Wibd. T. 4. p. 417' (1878) etc. T. 6 p. 73 (1879).

BTHANG TILL K. SV. VET.AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 13.
 43 Préparat.et flnriHnfttiPréparat.et rïr»n<înoWcoefficient V[^] \J XI VL lA
 V/ VI bilité Température. coefficient bilité Température. de temp. VXAA
 VW« de temp. UXli.l/w« H[^]SO[^] Silicates de sodium 0,0124 30,9 16,9-29,2
 0,0260 14,66 16,3—26,7 î 0,0168 1 4,9 18,4—27,3 0,0232 0,49 16,5-26,3 1
 HPO[^] ZnSO[^] (0,0226 K.) 0,0157 5,92 11,2 26,2 0,0230 12,9 15,3—28,6
 0,0192 0,93 13,2—25,5 0,025 0,52 15,9-25,3 0,0199 0,23 10,1-24,2 CuSO[^]
 (0,0216 K.) ; KO H (0,0188 K.) 0,0251 19,04 16,4-29,7 0,0186 24,8 ; 15,3
 —26,9 0,0243 0,65 14,7-30,4 , KHSO[^] (0,0087 K.) • Cu(CB[^]COO)[^] 1 0,01
 fiO 7,28 16,6—25,2 0,0213 12,6 15,9-30,9 ■ 0,0255 0,59 16,3—26,7
 NaH[^]PO[^] , 0,0253 17,6 16,8 --24,4 Zn(AzO[^])[^] 1 1 i 0,0274 0,461 16,5—
 24,9 0,0243 5,8 15,7-25,3 : 1 (KH[^]PO[^] 0,0221 X) ; CaCAzOJ[^] (0,0219 A".
) 0,0236 20,2 15,4 27,2 ' ! KHCO[^] (0,0206 K.) 1 0,0231 4,28 16,4-24,8
 CuCl[^] 0,0243 41,6 16,8—34,5 NaH[^]AzHPO[^] 9 yv M mf ff>[^]v 0,0242 0,78
 17,1—30,8 0,0240 5,65 1 15,4 26,1 ZnCL 1 ; Na[^]PO, £ [^] \ [^]v 0,0245 10,16
 17,3-26,2 0,0266 8,3 7,1-27,2 • Na[^]CO[^] (0,0244 Z.) MgCli (0,0226 a:) •
 0,0277 3,46 16,4—28,1 0,0259 18,07 17,2-27,4 ' K[^]CO[^] (0,0227 K.) CaCl[^]
 (0,0218 JT.) 0,0246 [^] 6,47 15,7—24,9 0,0239 7,49 15,2-27,0 1 0,0256 0,86
 15,5—26,5 Na[^]SO[^] (0,023 X) 0,0255 J 28,6 16,9 27,4 KCAz (0;0208 À".)
 0,0 2 ô t' 2,09 6,4—24,8 0,0219 1,08 16,2—27,8

44 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. Préparat.et coefficient de temp. Conductibilité. Température, Préparat.et coefficient de temp. Conductibilité. Température. KSCAz 0,0215 I 9,98 NaCH[^]COO (0,0253 K.) 14,8-27,0 0,0251 0,0248 22,8 0,49 16,3--27,2 16,7—23,8 AgAzO[^] (0,0218 E.) 0,0 227 I 22,8 I 16,3 —30,2 KAzO[^] (0,0209 K.) 0,0222 I 0,79 KCIO[^] (0,0212 K.) 0,0221 I 6,38 KJ (0,0203 K.) 0,0218 0,0210 30,36 0,319 15,6—28,0 I 15,6—27,3 15,5—26,0 16,1-27,0 D'après le tab. C, les coefficients de température des solutions très atténuées ne diffèrent que peu des valeurs trouvées par M. KOHLRAUSCH pour les solutions beaucoup plus concentrées. Ainsi le coefficient de température varie très peu avec la dilution, quand celle-ci a surpassé une certaine limite. jEn général le coefficient s'accroît par la dilution. ^) tliela se fait à un degré plus grand pour les sels acides, pour les sels dont les bases sont polyacides ou dont les acides sont polybasiques, que pour les sels d'une base mono-acide et d'un acide mono-basique. Comme, maintenant, les solutions de ceux-ci sont les meilleurs conducteurs de l'électricité de tous les sels proprement dits, on peut en tirer la conséquence qui se retrouve chez M'. KOHLRAUSCH sous la forme suivante: »Les différences de conductibilité des corps divers diminuent en général à une température plus élevée» ^). Cette proposition est parfaitement analogue à la proposition 3 du paragraphe précédent. Les corps peuvent être classés dans les mêmes groupes essentiels à l'égard du coefficient de température et au point de vue de l'exposant de dilution^ quoique les groupes soient beaucoup moins marqués au sujet du coefficient de température. Donc nous pouvons énoncer les propositions suivantes. *) Une relation qui se trouve vérifiée aussi aux concentrations plus grandes. »Si Ton augmente la teneur en sel, les coefficients de température de tous les sels des acides monobasiques diminuent au commencement.» EOHLBAUSCH 1. C. p. 194. ^) Voir EOHLBAUSCH 1. C. p. 183.

45 1) Les corps qui ont les plus grands exposants de dilution ont aussi en général les coefficients de température les plus petits et vice versa, La petitesse de l'exposant de dilution signifie que la conductibilité moléculaire de la solution s'accroît considérablement pendant l'atténuation; la grandeur du coefficient de température signifie que la conductibilité moléculaire va en grandissant fortement pendant l'échauffement. Voilà la raison d'énoncer la proposition simple suivante: 2) La dilution et réchauffement exercent une influence de la même nature sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Le bisulfate de potassium ne présente pas un coefficient de température d'une petitesse aussi frappante aux dilutions plus considérables qu'aux concentrations plus grandes. Au contraire, ce coefficient est un peu plus grand que celui de l'acide sulfurique. Quant aux sels acides, ils se rangent de telle manière que KHSO^4 est plus voisin des acides, tandis que les autres se comportent à peu près comme les sels neutres. Concernant la variation du coefficient de température avec la température elle-même, nous n'avons fait que très peu d'expériences. En général, il ne semble pas être possible d'en tirer des conclusions importantes. Tantôt le coefficient de température s'accroît, tantôt il diminue, lorsque la température s'élève. La solution étendue de l'acide sulfurique semble présenter des qualités très marquées sous ce rapport-ci, circonstance vérifiée par les expériences de MM. Exner et Goldschmied (1. c). Comme l'on vient de voir, la supposition mentionnée au commencement du paragraphe ne semble pas vérifiée par nos recherches. En général, les coefficients de température présentent le même aspect à une dilution très grande qu'à une dilution médiocre. Ainsi les coefficients appartenant aux divers sels diffèrent notablement les uns des autres. Du reste la valeur moyenne de ces coefficients semble être un peu inférieure au coefficient de température du frottement intérieur. Ce cas semble être général, au moins il est valable pour les solutions alcooliques. Ainsi la valeur moyenne du coefficient pour six sels examinés par nous ^) ne monte qu'à 0,019, tandis que le coefficient du frottement intérieur de l'alcool est égal à 0,021 d'après les chiffres de M. Wijkander ^) (Voir § 20). *) öfversigt af Kgl. Vetensk. Akademiens Förbandlingar 1883.' *) WiJKANDKB Lunds PhysioRT. Sällsk. Jabelskrift 1878. Beiblätter T. 3 p. 8.

46 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITE GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. 1. CHAPITRE III. Théorie. § 15. La conductibilité considérée comme fonction de la teneur en sel des solutions étendues. La plupart de auteurs supposent qu'à de grandes dilutions la conductibilité est proportionnelle à la teneur en sel. Ainsi p. ex. M. Kohlrausch[^]) pose la conductibilité $k = (u + v) m$, où $(u + v)$ est la conductibilité moléculaire, et où m désigne le nombre de molécules (le poids moléculaire de l'hydrogène égalé à 2 grammes) du corps contenu dans un litre de la solution. Pourtant il semble faire cet énoncé avec une certaine réserve, car dans un autre passage 2) il dit: »Ce nombre moléculaire peut, d'après toutes les expériences, être posé proportionnel à la conductibilité d'une solution atténuée (pourvu que l'atténuation extrême en soit exceptée . . .[^]». Cependant il n'y a pas de difficulté à prouver qu'une telle proportionnalité s'ensuit de nécessité des principes posés dans son ouvrage, cité ci-dessus, et cela précisément pour les solutions d'une atténuation extrême. M. Kohlrausch dit (p. 167) »Comme l'eau dissolvante ne fait fonction que de milieu, où les transports électrolytiques se passent, nous pouvons sans aucune réserve prétendre, comme l'ont fait MM. Wiedemann, Beetz et QUINCKE, que la résistance galvanique d'une solution se compose des obstacles, mis au mouvement des parties de l'électrolyte par les particules de l'eau, par elles-mêmes, et probablement par les molécules non divisées de l'électrolyte. Mais cette considération se présente autrement, si l'on se borne aux solu0 Kohlrausch, Ann. de Wiedemann. T. 6, p. 170 (1879). [^]) EHLBAUSGH, Göttinger Nachrichten. 1877, p. 184.

47 tions atténuées. Plus le nombre des molécules d'eau l'emporte sur celui de l'électrolyte, plus on doit considérer le frottement moléculaire des ions aux particules de l'eau, et plus on peut négliger le frottement mutuel de ceux-là». Si, d'une part, nous avons une colonne fluide cylindrique, haute d'un mètre, dissolvant un décigramme de sel et contenant un litre, de l'autre part une colonne liquide de la même hauteur de la même teneur mais contenant deux litres, les phénomènes suivants auront lieu. Si un courant galvanique de la même intensité passe par les deux colonnes, il rencontre dans l'une et l'autre le même nombre de molécules de sel, qui se divisent, après quoi la marche des ions commence. Donc ceux-ci sont dans les deux cas du même nombre et de la même nature, et la résistance du liquide ne consiste qu'en le frottement de ces ions contre l'eau dissolvante, d'après le principe énoncé ci-dessus. Ainsi il faut que les deux colonnes opposent la même résistance au passage du courant. Si maintenant, on met, à côté de la première colonne, une autre semblable, ou que l'on remplace ladite colonne par une autre, haute d'un mètre et contenant 2 décigrammes de sel dans deux litres du dissolvant, le nouvel arrangement présentera une conductibilité deux fois plus grande que celle de la colonne remplacée. De là résulte qu'une colonne liquide, haute d'un mètre et contenant deux décigrammes d'un sel dans deux litres du dissolvant, présente une conductibilité deux fois plus grande que celle d'une autre colonne des mêmes dimensions, mais dont la teneur n'est que la moitié de celle de la colonne première. On voit aisément que la proposition mentionnée peut être généralisée sous la forme suivante: 1. La conductibilité d'une solution de sel est proportionnelle à la quantité du sel dissous (= au nombre de molécules électrolytiques y renfermées) les autres circonstances influentes supposées invariables. Si maintenant nous appliquons l'énoncé suivant de M. HITTORF¹⁾: »Il faut admettre que le courant se partage entre deux sels dissous dans la proportion de la conductibilité de l'un et de l'autre, si les deux sels 2) n'agissent pas l'un sur l'autre«, nous pouvons démontrer la proposition suivante de la 0 HITTORF, Ann. de Poggendorff. T. 103, p. 46 (1858). Galvanismu» de WIEDEMANN. 2^e édit. T. 1, p. 611 (1874). *) Sous la notion de sel peut être compris tout électrolyte.

48 AREHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DBS
 ÈLECTBOLYTBS. I. même manière et sous les mêmes suppositions qu'à la proposition précédente: 2. Si deux (ou plusieurs) sels sont dissous dans un même dissolvant non~conducteur^ la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que posséderait la solution^ si une fois, Vun des sels seulement fût dissous^ Vautre fois. Vautre, des sels (etc. s'ils sont plusieurs). Voici un corollaire de la proposition* précédente : 3. La conductibilité d'une solution saline^ diluée est égale à la somme de la conductibilité de la solution^ le dissolvant considéré comme non-conducteur, et de la conductibilité du dissolvant. Cet énoncé est d'une grande importance pour le calcul de la conductibilité des solutions étendues, et conduit à la formule (4) ci-dessus (voir § 9). Les conclusions tirées ci-dessus sont déduites des idées qui sont en pleine concordance avec tous les faits connus, et par cela elles ont le même degré d'exactitude que ces idées acceptées par tout le monde. § 16. Action chimique. Les énoncés 1, 2 et 3 sont déduits dans la supposition que les ions ne soient pas changés (de nombre ou de nature) par la quantité du dissolvant, et que l'action chimique de l'un sel dissous sur l'autre soit nulle. Aussi on sait bien, par expérience, que l'énoncé 2 ne vaut rien, si on mêle une base à un acide. De même il est évident que l'énoncé 1 n'est pas valable, si (comme p. ex. pour le cyanure de potassium) le sel se divise, lorsqu'on y ajoute de l'eau, de telle manière que l'acide et la base sont formés. En effet, il faut que, dans ce cas-ci, la conductibilité devienne plus grande, que ne le montre le calcul (si l'acide ou la base est forte; voir § 19). Voilà pourquoi on est autorisé à intervertir les énoncés précédents 1 et 2; de telle manière nous obtenons les propositions suivantes. 4. Si, à l'atténuation d'une solution quelconque, la conductibilité ne varie pas proportionnellement à la quantité de l'électrolyte, il faut qu'une altération chimique se soit passée dans la solution par l'addition du dissolvant. ') Sous la notion de sel peut être compris tout électrolyte.

49 5. Si deux corps sont dissous dans la même eau, et que renoncé 2 ne soit pas applicable^ il faut qu'une action chimique se soit développée entre les deux corps. Ces deux propositions pourront peut-être servir aux recherches chimiques des solutions diluées, qui ne sont guère accessibles aux expériences thermo-chimiques. § 17. Singularités des hydrates. Maintenant nous allons appliquer les propositions déduites ci-dessus au tab. B et commencer par les hydrates qui y sont mentionnés. Tous les hydrates présentent, à une concentration assez grande, un exposant de dilution inférieur à 2 (tab. B et B), qui cependant bientôt considérablement surpasse ce chiffre. Plus loin, nous discuterons la cause de la valeur au commencement moindre de 2, relation caractéristique des solutions de tous les électrolytes examinés. La raison pour laquelle l'exposant de dilution surpasse le chiffre 2 ne saurait être cherchée dans l'influence de l'eau pure, car l'eau ne saurait être supposée de diviser les hydrates (comme les sels). L'addition simple d'eau aux molécules de l'hydrate devrait, de l'autre part, s'opérer principalement à des dilutions moins excessives, et il est naturel de supposer, qu'elle agirait dans le même sens en ce cas-ci qu'aux dilutions plus grandes. Le changement de la nature de l'exposant en question ne peut donc pas s'expliquer par une telle supposition seule. Pourtant nous ne voulons pas nier que cette cause puisse coopérer à produire le phénomène mentionné. Ainsi il faut en chercher l'explication dans la circonstance, que l'eau distillée, employée aux expériences, contient des impuretés qui puissent chimiquement altérer les hydrates. Comme maintenant, les bases sont attaquées le plus fortement par la dilution (c'est-à-dire, elles ont l'exposant le plus surpassant 2), il est naturel de soupçonner qu'une quantité d'acide carbonique^ accidentellement contenu dans l'eau, puisse être la cause principale du phénomène. Le carbonate, qui se forme dans ces circonstances, est un conducteur bien plus mauvais que l'hydrate transformé, comme on le sait. Une remarque de cette nature a été faite par M. Lenz dans son ouvrage sur la conductibilité des solutions aqueuses atténuées (pp. 18 et 21). Afin d'évi4

50 ÅKRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ QALYANiaUË DES ÉLECTROLYTES. I. ter cette circonstance perturbatrice, nous avons soigneusement fait bouillir l'eau employée, et ensuite nous avons fait une série d'expériences sur de la soude caustique, préparée par la solution de sodium métallique dans de Teau, mais cette série donna des résultats complètement égaux à ceux obtenus pour l'eau non- bouillie. Donc, la présence de V acide carbonique dans Veau nest pas la cause cherchée. En outre, le verre du tube à résistance pourrait peut-être se dissoudre par les hydrates (spécialement par les bases) et ainsi rabaisser la conductibilité conformément aux recherches de MM. Exner et Goldschmied[^]), Pourtant il faut remarquer qu'une série s'accomplit en quelques heures. Si donc on laisse une solution de soude caustique se trouver pendant un temps assez long dans le tube à résistance, et que néanmoins il se montre que la résistance ne se soit pas accrue sensiblement, ce fait serait une preuve que la grandeur de l'exposant de dilution ne dépende pas de la solubilité du verre. Une telle épreuve a été effectuée. Une solution de soude caustique, présentant une résistance de 41,850 ohms à 12,3° C, fut conservée dans le tube à résistance pendant éVj heures, après quel temps elle offrit une résistance de 42,300 ohms à 11,9° C. Si l'on réduit cette résistance-ci à la température 12,3** C. on trouve le chiffre 41,880 ohms (le coefficient de température égalé à 0,022 à 18" C). La différence entre les deux observations est tellement petite qu'elle retombe entièrement dans les erreurs d'observation. Ainsi nous n'avons pas trouvé la cause probable de la singularité des hydrates ici non plus. Maintenant, il ne nous reste qu'une seule cause probable de ce phénomène. Les sels dissous dans de Veau distillée attaquent chimiquement les hydrates examinés. Selon § 8, les sels que Ton peut soupçonner dissous dans l'eau, sont principalement le carbonate, l'azotate et, à un degré moindre, le chlorure de l'ammoniaque. Si l'on ajoute une base, telle que les bases examinées {KOH, NaOH, Ba(OH[^]) et Ca(OH[^])}, à l'eau, la base doit prendre l'acide carbonique et l'acide azotique et H3ÂZ devient libre. L'ammoniaque est un très mauvais conducteur en comparaison des bases fortes mentionnées, et les sels qui viennent de se former, ne conduisent pas l'électricité mieux que les sels d'ammonium, qui existaient aVant le [^]) ExNEB et GOLDSOHMIBD, Ann. de Wiedemann. T. 4, p. 417 (1878) et T. 6, p. 73 (1879).

51 mélange. Il s'ensuit que la conductibilité d'une base forte se rabaisse lorsqu'on y ajoute de l'eau distillée, c'est-à-dire l'exposant de dilution des bases fortes est plus grand que 2. Si, au contraire, on ajoute un acide fort (p. ex. un des quatre acides examinés), il se forme un sel de cet acide et de l'ammoniaque du carbonate, et l'acide carbonique est libéré. L'acide carbonique présente la même qualité que l'ammoniaque vis-à-vis l'électricité, quoiqu'à un degré beaucoup plus marqué. Le sel nouveau conduit, c'est vrai, un peu mieux que le sel détruit, mais cela est loin de compenser la perte de conductibilité, causée par la réunion de l'acide fort à l'ammoniaque. On voit que les conséquences sont les mêmes pour les acides que pour les bases, savoir l'exposant de dilution surpasse 2 à des dilutions assez grandes. De même on voit aisément que les bases doivent être plus fortement attaquées, puisque tous les sels ammoniacaux influent sur les bases, tandis que les acides ne sont altérés que par le carbonate d'ammonium seul. Le phénomène examiné ne peut se montrer qu'à une atténuation assez grande par ce que la quantité du sel, amenée par la dilution, dans ces circonstances est si petite auprès de la quantité de l'hydrate que l'effet en est masqué par les autres phénomènes. § 18.

Propriétés des sels. Tous les sels, à l'exception de quelques-uns, qui seront traités ci-dessous (voir § 19), ont un exposant de dilution inférieur à 2, ou du moins très peu excédant ce chiffre (à des dilutions extrêmes, ce qui peut provenir des erreurs d'observation). Si le sel est neutre, sa conductibilité ne peut pas être altérée par une décomposition double, qui pourrait se passer entre le sel dissous et les sels de l'eau distillée employée à la dilution. Car un sel, dont les ions sont A et i?, présente une conductibilité moléculaire égale à $a + 6$, où a et 6 sont des constantes caractéristiques des ions A et jB. Ainsi, s'il se ferait une décomposition double d'après le schème: $AB + CD \rightarrow AD + Ci5$, la conductibilité moléculaire des sels, représentés par le membre gauche, serait $(a + h) + (c + d)$ (d'après la proposition 2) et égale à la conductibilité $(a + d) + (c + h)$ des sels, qui viennent de se former, représentés par le membre droit. Le nombre d'équivalents restant le même après et avant

52 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLÉCTRÔLYTES. I. la décomposition, la conductibilité ne peut pas s'altérer par ce procédé[^]). Ainsi il faut admettre, que les sels sont attaqués par le dissolvant (Eau) lui-même (indépendamment des sels dissous dans l'eau) et que l'influence de l'eau est caractérisée par l'infériorité de l'exposant de dilution au nombre 2. Ci-dessous nous montrerons, quelle est cette influence (voir § 21). Nous résumons la substance des deux paragraphes derniers dans la proposition suivante. 6. Les solutions atténuées présentent un exposant de dilution supérieur au nombre 2, si elles contiennent des hydrates dissous, et un exposant de dilution inférieur au même nombre, si elles contiennent des sels dissous. § 19. Cas exceptionnels entre les sels. Quelques-uns des sels présentent à de grandes atténuations un exposant de dilution très supérieur au nombre 2, c'est-à-dire ils se comportent comme les hydrates. Ces sels sont les sels acides $\text{KHSO}^{\wedge}$ et $\text{NaH}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge}$ et à un degré beaucoup moindre les sels $\text{KHCO}^{\wedge}$ et $\text{NaH}^{\wedge}\text{AzHPO}^{\wedge\wedge}$ de plus les sels dits neutres $\text{Na}^{\wedge}\text{CO}^{\wedge}$, $\text{K}^{\wedge}\text{CO}^{\wedge}$, $\text{Na}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge}$, KCAz et KSCAz . Il n'est pas difficile d'expliquer ces phénomènes. Selon M. Berthelot[^]) le sel KHSO_4 se divise presque totalement à de grandes atténuations en $\text{K}^{\wedge}\text{SO}^{\wedge}$ et $\text{H}^{\wedge}\text{SO}^{\wedge}$. Par cette raison, il faut que l'exposant de dilution de $\text{KHSO}^{\wedge}$ ait le caractère mixte de ceux qui appartiennent aux exposants des acides et des sels. Aux grandes atténuations, l'exposant de ceux-ci s'approche au nombre 2, l'exposant de ceux-là est fort supérieur à ce nombre. Voilà pourquoi l'exposant de dilution du sel $\text{KHSO}^{\wedge}$ aussi surpasse de beaucoup le nombre 2 à des dilutions assez grandes. Le sel NaH_2F_4 se comporte évidemment de la même manière. Son exposant de dilution manifeste une analogie complète à celui de $\text{KHSO}^{\wedge}$, Il se forme en partie $\text{Na}^{\wedge}\text{HPO}^{\wedge}$ et $\text{H}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge}$, qui, auprès d'une partie non-décomposée de $\text{NaH}^{\wedge}\text{PO}^{\wedge\wedge}$ composent la solution étendue. [^]) Les recherches de M. Ehlbasson prouvent pourtant que cet énoncé n'est pas parfaitement exact. Toutefois la probabilité en est considérablement augmentée, s'il n'est appliqué qu'aux solutions extrêmement diluées (voir § 13 ci-dessus). ') Berthelot: Essai de mécanique chimique. Tome II p. 318 et suiv., (1879).

BIHANG TILL K. SV. VET. AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 18«
53 KHClO_3 ne montre pas, il s'en faut beaucoup, des qualités hydratiques aussi marquées. Il se rapproche à l'égard de l'exposant de dilution très étroitement aux sels neutres. Cependant aux dilutions extrêmement grandes il s'écarte un peu de ceux-ci. Pour expliquer cette circonstance, nous citons le passage suivant de M. Bberthelot*). »D'après ces résultats on voit que les carbonates neutres de potasse et de soude, et surtout les bicarbonates des mêmes bases, se comportent comme des sels assez stables à l'égard de l'eau. Cependant certains indices montrent que les dissolutions de ces divers sels, spécialement celle des carbonates neutres, renferment une dose sensible d'alcali libre . . . » Selon cela, on doit s'attendre que les carbonates neutres aient des propriétés hydratiques encore plus marquées, puisque ils contiennent une dose plus grande d'alcali libre que les bicarbonates. Cette déduction est aussi en pleine concordance avec les chiffres du tab. B pour lesdits carbonates^). Le Na_3PO_4 manifeste les mêmes propriétés que les carbonates neutres. Aussi on sait depuis longtemps que ce sel dans une solution aqueuse se divise en soude caustique libre et en phosphates non-saturés*). $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ce sel se comporte à peu près comme KHCO_3 même il est encore plus voisin des sels neutres. Donc il est assez stable à l'égard de l'eau, idée qui est très conforme à l'opinion généralement acceptée par les chimistes. Pourtant il semble se diviser un peu à une atténuation très grande. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et K_2SO_4 . $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un des acides les plus faibles et ses sels se divisent aussi déjà à une dilution médiocre. C'est pourquoi une solution atténuée de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est à regarder comme un mélange de $-\text{KOH}$ et de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, plus une petite quantité de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ non-décomposé. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un conducteur extrêmement mauvais*) et ne peut pas influencer sur les sels du *) BEBTHELOT: 1. C. p 231. ^) On peut de la valeur de l'exposant de dilution tirer des conséquences entièrement certaines pour la question précédente, lorsque, au contraire, les phénomènes thermiques ne donnent pas de résultat indubitable. Car, à la suite du passage cité, M. Bberthelot dit : > . . . mais cette dose est assez faible pour que les carbonates dissous puissent être mêlés, soit avec les solutions d'autres sels alcalins neutres et stables, soit entre eux, sans donner lieu à un phénomène thermique notable >. 3) Voir: Hittobf, Annales de Poggendorff. T. 106, p. 408 (1858). *) Kohlbausch: Ann. de Wiedemann. T. 6 p. 191 (1879). Hittobf: Ann. de Wied. T. 4 (1878).

54 AHRHBNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUB DES ÉLECTROLYTES. I. dissolvant à un degré notable. Il s'ensuit que la dissolution se comporte comme si le HCAz ne s'y trouvât pas. Par cette raison KCAz montre des propriétés hydratiques très marquées, ce que Ton voit clairement d'après le tab. B. KSCAz se comporte sous de certains rapports d'une manière analogue à KCAz[^] toutefois sa décomposition ne semble pas avoir procédé de beaucoup au même degré que celle de KCAz ce qui n'a rien d'étonnant lorsqu'on sait que l'acide HSCAz est beaucoup plus fort que l'acide HCAz, Comme nous le voyons d'après cette discussion détaillée, les cas exceptionnels ne font que confirmer l'énoncé 6 ci-dessus. Cet énoncé nous donne aussi un moyen de suivre la décomposition des sels des acides faibles, moyen qui en partie complète les méthodes assignées par la thermochimie [^]). § 20. Nature de la résistance des électrolytes. Selon le passage cité d'après M. Kohlkausch dans le paragraphe 15, l'opinion est très répandue que la résistance, opposée au passage de l'électricité h, travers les électrolytes, consiste dans un frottement entre les iones,['] qui portent l'électricité, et le dissolvant entourant. Toutefois, il faut admettre la justesse de l'opinion de M. Wiedemann, que ce frottement n'est pas complètement analogue au frottement intérieur[^]). Nous nous sommes fait l'idée suivante sur la résistance au marche des iones. Quand l'ione passe à côté des molécules du dissolvant, il leur communique évidemment un mouvement, non seulement en sens longitudinal (le sens du passage de l'ione), mais aussi un mouvement ^{*}) Pour obtenir des résultats, lorsque du carbonate d'ammoniaque est dissous dans Teau, il faut que l'un des produits de la décomposition soit mauvais conducteur pour l'électricité, et que l'autre puisse chasser l'un des constituants (l'acide carbonique ou l'ammoniaque) du sel dissous dans l'eau. Pour les sels qui se divisent en autres sels et en hydrates, il faut que des conditions analogues se remplissent, comme l'on trouve en envisageant le paragraphe 17 ci-dessus. ^{*}) Wiedemann: Galvanismus. T. I p. 633 2 éd. (1874). M. Wiedemann dit: >La tentative naturelle de comparer la résistance galvanique à une constante analogue des solutions, savoir à leur frottement intérieur, c'est-à-dire la force nécessaire pour le transport des particules de la solution à côté d'autres particules égales, ne peut donner que des résultats imparfaits, puisque le frottement intérieur des liquides, qu'il faut vaincre dans ce cas-ci, n'est pas la même force qui s'oppose au mouvement des parties constituantes de l'électrolyte.»

BIFLANG TILL K. SV. VST. AKAB. HANBL. BAND 8« M:0 18«
 55 rotatoire. Les molécules les plus proches de Tione font aussi mouvoir les
 molécules plus éloignées et ainsi de suite. La différence entre ce
 «frottement galvanique» et le frottement intérieur consiste principalement
 dans la proportion inégale des quantités de mouvement, qui sont
 communiquées aux molécules du dissolvant en forme de mouvement
 longitudinal et de mouvement rotatoire. Car si une colonne continue de
 fluide, B (fig. 6), se promène dans le sens qu'indique la flèche, une série de
 molécules a, b, c et d (situées toutes du même côté de B) commencera de
 roter dans le même sens (ici, sens direct), d'où provient une sorte de
 frottement entre la partie droite de a et la partie gauche de b etc., vu qu'elles
 se meuvent en sens contraire. De là il s'ensuit qu'elles opposent l'une à
 l'autre un obstacle au mouvement rotatoire, et que le mouvement devient
 principalement longitudinal. Si, au contraire, on envisage un ion A, qui, en
 général, est plus petit ou du moins non pas plus grand que les molécules
 physiques a, b et c, A ne fera mouvoir que la molécule la plus prochaine b,
 qui à son tour communique du mouvement aux molécules a et c,
 indépendantes de tout autre mouvement, dans le sens indiqué par les
 flèches. Dans ce cas-ci le mouvement rotatoire de la molécule b peut se
 développer à un degré beaucoup plus haut, que dans le cas mentionné ci-
 dessus. Mais si un grand nombre d'ions se suivent les uns les autres, on
 voit aisément que cette circonstance causera les mêmes conséquences, que
 lorsqu'un grand volume du fluide B serait en mouvement, c'est-à-dire la
 résistance s'approcherait au frottement intérieur. Un tel cas se présente pour
 les solutions concentrées. Une autre cause semble aussi concourir à un tel
 résultat. Selon M. HITTORF (voir § 21 ci-dessous) les ions des
 solutions concentrées sont très compliqués (et en conséquence très
 volumineux), tandis que les ions des solutions diluées sont
 comparativement simples (et petites). Ici travail, exécuté par le courant,
 pour communiquer du mouvement rotatoire aux molécules doit, en général,
 être d'autant plus grand, que le moment d'inertie des molécules du
 dissolvant est plus grand. Mais le moment d'inertie croît avec le poids et les
 dimensions de la molécule. Comme, maintenant, ces deux quantités, en
 général, varient de la même manière, c'est-à-dire ils vont tous les deux en
 même temps, soit en croissant, soit en décroissant, *) Hittorff: Ann. de
 Poggendorff. T. 106 p. 547 etc. (1869).

56 ABEHENIUS, LA. CONDUCTIBILITÉ OALVANIAUE DBS
 ÊLBCTBOLYTES. I. on peut pour plus de simplicité remplacer la notion
 »moment d'inertie« par la notion ypoids moléculaire», plus accessible au
 raisonnement. La résistance au mouvement de Tione A (fig. 5) doit être
 moindre que la résistance opposée au mouvement de la masse B du
 dissolvant, par la raison que le mouvement des molécules voisines (a, h et
 c) est plus libre dans ce cas-là que dans celui-ci. Toutefois, la grandeur du
 frottement intérieur doit influencer sur le »frottement galvanique«, puisque le
 mouvement de la molécule b est gêné par le frottement intérieur et en
 conséquence le mouvement de Tione A aussi. En résumé il nous semble
 permis d'énoncer les propositions suivantes: 7. La résistance (Tune solution
 électrolytique est d'autant plus grande[^] que le frottement intérieur est plus
 grand. 8. La résistance d'une solution électrolytique est d'autant plus grande,
 que les ions sont plus compliqués. 9. La résistance d'une solution
 électrolytique est d'autant plus grande, que le poids moléculaire du
 dissolvant est plus grand. La justesse de la proposition 7 ne peut guère être
 soumise à aucun doute, en vertu d'une foule de recherches publiées à ce
 sujet [^]). La proposition 8 est aussi en concordance essentielle avec les
 expériences. La grande conductibilité des acides peut être attribuée à la
 circonstance qu'ils donnent de l'hydrogène comme kathione. De même que
 l'hydrogène, d'après les recherches de Graham, présente une facilité
 beaucoup plus grande de pénétrer les diaphragmes que tous les autres gaz, il
 pourrait aussi pénétrer le dissolvant plus aisément que les autres ions, en
 vertu du petit volume moléculaire (ou plutôt volume atomique) qui lui est
 particulier, selon toute probabilité. En conséquence de ce que nous
 démontrerons dans le paragraphe suivant, la complexité des ions croît avec
 la concentration, et en partie par cette raison la conductibilité ne croît pas
 proportionnellement à la concentration de la solution. En outre, les ions
 des autres sels présentent [^]) Les ouvrages les plus récents dans ce sens sont
 ceux de MM. GboTBIAN, Ann. de Wibd. T. 8 p. 630 (1879), C. Stephan,
 Ann. de WiBD. T. 17 p. 673 (1882) et Lenz, Mém. de TAc. Imp. de Se. de
 St. Pétersbourg, 7 Série T. 30 N:o 9 (1882).

57 une plus grande complexité que ceux des sels alcalins ^). Pour cette raison ces sels-ci conduisent Télectricité mieux que ceuxlà. Bien des faits, indiquant la justesse de la proposition 8, peuvent être tirés de l'ouvrage de M. Kohlrausch (l. c. p. 168 et suiv., 183 et 179). Quant à la proposition 9, on peut aussi expliquer par elle, pourquoi la conductibilité des solutions ne croît pas proportionnellement à la concentration de Télectrolyte, car tous les électrolytes ont un poids moléculaire plus grand que celui de Teau, en vertu de quoi, une addition de Télectrolyte implique l'augmentation du poids moléculaire moyen de la solution. Ces raisonnements et les données de MM. Stephan et Lenz sur la conductibilité des solutions alcooliques concordent bien. Le poids moléculaire de l'alcool surpassant de beaucoup celui de l'eau, les solutions alcooliques conduisent Télectricité moins bien que les solutions aqueuses. Aussi les données de M. Hittorf -) sur la conductibilité des solutions en alcool éthylique et en alcool amylique, comparée à celle des solutions en eau, vérifient cette conclusion. Les expériences de M, Lenz (l. c. pp. 20 et 60) sur la conductibilité d'une solution d'acide picrique en éther sulfurique et sur celle d'une solution d'iodure de cadmium en alcool, mêlée à de l'huile de naphte, confirment la proposition 9. Enfin quelques expériences faites par nous sur la résistance des solutions alcooliques portent sur la même règle. Nous n'avons trouvé de fait, en désaccord évident avec les propositions 8 et 9. Toutefois, la proposition 7 ne peut pas à elle seule expliquer, pourquoi la conductibilité des solutions alcooliques de titre constant se rabaisse à l'addition de l'alcool, si le pour-cent de l'alcool a surpassé 55,5 '), quoique le frottement intérieur va en décroissant*); donc, il faut admettre l'une des propositions 8 et 9. Les propositions 8 et 9 coïncident en général dans leurs applications. Une vérification de l'une ou de l'autre seule est donc difficile à procurer. Dans la plupart dep cas examinés la proposition 7 agit dans le même sens que les deux autres. ^) Selon M. Hittobf l. c. p. 357 et en divers autres endroits. *) Hittobf, Ann. de Pogobndobff. T. 106 p. 564 (1859). ') Lenz l. c. à plusieurs passages. *) C. Stephan: Ann. de Wiedemann. T. 17 p. 699 (1882).

58 ARKHBNIU9, LA CONDUCTIBILITÉ GALYANIQUE DES
 ÂLBCTROLYTES. I. § 21. Propriétés des Bolutiox^{^s} doB boIb normaux.
 Pour fixer les idées avant de discuter la valeur de l'exposant de dilution,
 nous rappellerons Topinion sur la constitution des solutions salines, opinion
 généralement acceptée. Nous trouvons chez M. de Fehling^{^)} le passage
 suivant: »En général, il n'y a pas de preuve que dans une solution les
 molécules les plus petites que l'on puisse s'imaginer se trouvent isolées les
 unes des autres. Au contraire, il y a des raisons fortes d'admettre qu'il existe
 même dans la solution des complexes de molécules ou des composés
 moléculaires intimement liés entre eux. Ainsi, la plus petite partie douée de
 mouvement libre est représentée par un multiple de la partie chimique la
 plus petite que l'on puisse s'imaginer, et que l'on représente par la formule
 chimique. En faveur d[^] cette opinion parle le dimorphisme des cristaux qui
 se forment à des températures inégales dans une solution du même sel.
 Ainsi p. ex. il se sépare des cristaux orthorhombiques $\text{AfySO}^+ + 7\text{-}^{2^{''^{''}}}$ ®
 solution de sulfate magnésique qui se refroidit, tandis que des cristaux
 clinorhombiques de la même composition se déposent de la solution
 sursaturée^{^)}. De même les observations, publiées sur la vitesse de la
 diffusion et de la transpiration des solutions salines, semblent être en
 faveur de la supposition de complexes moléculaires assez grandes:»». Par ses
 recherches M. Hittorp^{^)} a été conduit au résultat indubitable, que l'iodure de
 cadmium, dans les solutions assez concentrées, est composé selon la
 formule $n\text{CdJ}^{''}$ où le nombre n diminue par la dilution. Il n'hésite pas non
 plus à attribuer une telle propriété aux sels de la série magnésienne. Les sels
 de sodium et de baryum s'approchent un peu aux sels mentionnés, toutefois
 M. Hittorf ne veut pas leur assigner une telle complexité. Cependant le tab.
 B n'indique qu'une différence relative entre les autres sels et ceux de la série
 magnésienne. Voilà pourquoi nous devons *) DE Fehling, Neues
 Handwörterbuch der Chemie, Art. >Lösung, Löslichkeit>. T. IV livraison 3
 p. 166 (1882). ') De la même manière se comporte aussi le $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (d'après le passage cité). ^ HiTTORP: Annales de Poggendobff. T. 106 p.
 647 et 661 (1869); Voir aussi Lenz 1. c. p. 33 et suivr.

59 admettre une telle complexité chez toutes les solutions de sels, quoique elle soit plus marquée chez quelques sels que chez d'autres. Les conséquences de la complexité ne sont pas difficiles à imaginer. D'un côté, les ions deviennent plus compliqués, ainsi p. ex. la solution de $\text{CdJ}^{\wedge}$ donne les ions Cd et $\text{J} + \text{CdJ}$ selon M. Hittorf, tandis que les ions d'une solution non-complicée devraient être Cd et J ; de l'autre côté, les ions, ainsi que les molécules soumises à Télélectrolyse, sont deux fois plus nombreux dans ce cas-ci que dans celui-là $\wedge$). Ces deux circonstances causent une diminution de la conductibilité (moléculaire) d'après les propositions 8 et 1. Si maintenant on y ajoute du dissolvant, les complexes se diviseront, probablement de telle manière que la complexité diminue à une limite inférieure, qui s'atteint asymptotiquement. De là il résulte que la conductibilité moléculaire augmente et que l'exposant de dilution est inférieur à 2j et cela à un degré d'autant plus grand que les complexes se divisent plus promptement. De ce point de vue, les sels examinés se rangent en la série suivante, qui en première ligne nomme les sels doués de l'exposant de dilution le plus petit 2). 1) Les acétates de la série magnésienne. 2) Les sulfates de la série magnésienne. 3) Les borates, silicates et sulfates des métaux alcalins. 4) Les sels des acides monobasiques forts ($\text{HAzO}^{\wedge}$ et H Cl) de la série magnésienne. 5) Les sels des acides monobasiques forts des métaux alcalinoterreux. 6) Les acétates des métaux alcalins. 7) Les sels des acides monobasiques forts des métaux alcalins. Si maintenant nous anticipons la proposition 13 $\wedge$), nous trouvons (ce qui du reste a une grande probabilité) que les sels, le plus attaqués par le dissolvant, sont précisément ceux qui renferment le plus grand nombre de complexes moléculaires. *) Plus généralement on pourrait admettre que les ions d'une solution de $(n\text{CdJJ}$ soient $i\text{CCd} + p\text{CdJJ}$ et $\text{J}^{\wedge} + \text{n} - p^{\wedge}\text{CdJ}^{\wedge}$, où pourtant p probablement est égal à zéro. *) Le coefficient de température se comporte d'une manière analogue à celle de l'exposant de dilution (voir § 14) ce qui évidemment dépend de ce que réchauffement détruit les complexes moléculaires de même que la dilution. ') Dont la démonstration ne dépend pas de l'examen le plus prochain.

LA CONDUCTIBILITÉ DE LA SOLUTION D'UN ÉLECTROLYTE. I. En mettant ce-ci et la série donnée ci-dessus en parallèle, nous nous sommes permis d'en tirer la conclusion suivante. 10. La complexité d'une solution saline est d'autant plus grande[^] que les constituants du sel (Valeur et la base) entrent plus aisément dans des composés doubles[^]). Les recherches de M. Hittorf sont d'un accord parfait avec cette proposition, qui, du reste, paraît très naturelle, et qui donne à entendre la manière par laquelle des complexes moléculaires sont formés. Comme du reste, la supposition d'une complexité des molécules seule peut, d'une manière satisfaisante^{*}), expliquer la valeur de l'exposant de dilution inférieure à 2, ce qui se produit pour les solutions de tous les électrolytes à une concentration assez grande pour que les impuretés de l'eau dissolvante n'y influent pas notablement, la proposition suivante est valable. 11. Les solutions aqueuses de tous les électrolytes contiennent un électrolyte dissous[^] au moins en partie, sous la forme de complexes moléculaires. De plus, l'exposant de dilution des sels normaux semble s'approcher asymptotiquement vers une limite, égale à 2, à de grandes dilutions, ce qui se peut interpréter de la manière suivante. 12. Si l'on continue l'atténuation de la solution d'un sel normal, la complexité s'approche asymptotiquement d'une limite inférieure[^]). Quant à cette limite, nous voulons signaler que la conductibilité moléculaire de tous les sels normaux semble s'approcher sensiblement à une même valeur à l'atténuation la plus extrême. Il s'ensuit^{*)} que tous les ions (les ions négatifs entre eux et les positifs entre eux) soient analogues, à une dilution extrême, et qu'ils éprouvent tous la même résistance à leur passage à travers le dissolvant. De cet énoncé on peut tirer la conclusion vraisemblable suivante. [^]) Sels doubles (sels acides et sels basiques). L'acide acétique, quoique l'on dise qu'il soit monobasique, a pourtant une tendance très prononcée à la formation de tels composés. [^]) Les propositions 7 et 9 ne sont pas applicables aux cas des solutions atténuées, car (comme cela a été indiqué dans la déduction de la proposition 1) le frottement intérieur et le poids moléculaire du dissolvant doivent être regardés comme constants quand une certaine atténuation a été surpassée. [^]) Probablement cette proposition est valable pour tous les électrolytes. [^]) D'après les hypothèses de M. Kohlrausch sur la marche indépendante des ions. (Annales de Wiedemann T. 6 pp. 167 et suiv).

BIHANO TILL K. 8Y. YET.-AKAD. HANDL. BAND 8. M:0 18.

61 13. La limite[^] à laquelle tend à s'approcher la complexité (d'un sel normal dissous à une atténuation extrême[^] est d'un même degré pour tous les sels normaux. Probablement cette limite ne sera pas atteinte, avant que les sels ne se soient divisés en molécules simples, représentées par la formule chimique moléculaire.

62 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. I. RÉSUMÉ. Au chapitre I de l'ouvrage présent, nous avons décrit une nouvelle méthode pour mesurer la résistance des conducteurs électrolytiques. Pour cette méthode nous nous sommes servi de courants alternatifs d'une très courte durée, produits au moyen du dépolarisateur, construit par M. Edlund en ce but. Nous avons essayé de montrer l'usage de la méthode et de mettre sous les yeux les supériorités pratiques qu'elle possède. Au chapitre II nous avons traité le procédé aux observations, effectuées par ladite méthode, et le mode de calculer les résultats. De même nous y avons exposé les chiffres, trouvés pour des solutions très étendues de 45 corps différents. Enfin nous avons discuté préliminairement les chiffres obtenus, à l'égard de l'exposant de dilution, de la conductibilité moléculaire et du coefficient de température. Au chapitre III nous avons, guidé par les données de MM. KOHLRAUSCH et HITTORF, exposé la proposition de la proportionnalité entre la conductibilité et le nombre des molécules électrolytiques d'une solution atténuée, de même que deux autres propositions, selon lesquelles les chiffres du chapitre II ont été calculés. De plus nous avons montré que, si ces propositions ne sont pas applicables, il faut admettre qu'à la dilution des solutions électrolytiques des réactions chimiques s'établissent. Procédant de ces diverses propositions, nous avons montré que tous les sels proprement dits dans la solution sont constitués de complexes moléculaires, qui se détruisent en partie à la dilution, de même que nous avons indiqué la manière dont ces complexes sont formés. À l'aide de cette conception, les propriétés des sels à toutes les dilutions ont été expliquées, ainsi que les propriétés de tous les électrolytes à une concentration assez grande. Au contraire, les hydrates et les sels qui en partie se transforment en

BIHANG TILL K. SY. VET. AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 18.

63 hydrates, manifestent d'autres propriétés à une grande dilution. Nous avons fait entendre, que cette singularité puisse être expliquée par l'action des impuretés, qui accompagnent Teau dissolvante. Par des considérations sur la nature de la résistance galvanique, nous avons été amené aux conclusions 7, 8 et 9, dont les deux derniers complètent la première, qui indique la relation entre la résistance galvanique et le frottement intérieur, connue depuis longtemps. Les deux propositions 8 et 9 sont aussi en concordance avec les données publiées.

The text on this page is estimated to be only 2.73% accurate

EiTwiaiillKYetifaillmJl Bi8 NS13. ■o- o o- o o o o a 6 e a ê p rf S
c [/ A RgA

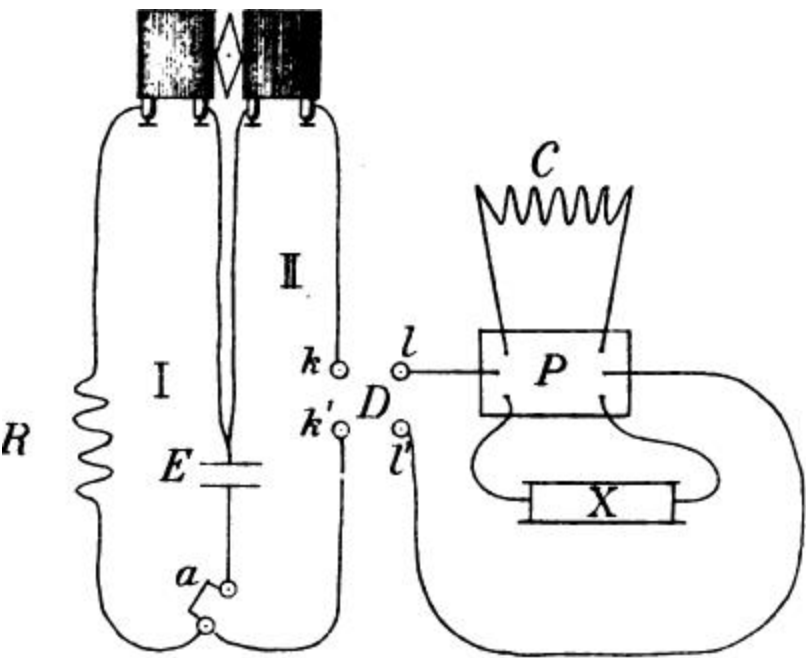


Fig. 2.

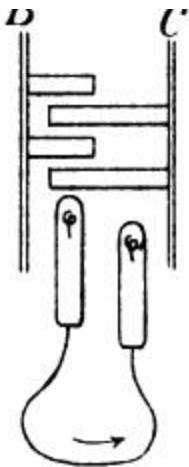
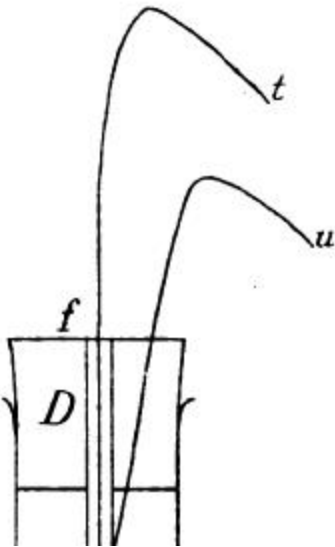


Fig. 3.



The text on this page is estimated to be only 16.51% accurate

BIHÂNe TIL1 L SVIR8KA VET.-AKAD. HAHBLINflAB. Bsnd.
8. N:o 14. RECHERCHES SUB PAR SVANTE ARRHENIUS. MÉMOIRE
PRÉSENTÉ A L'ACAD. R. DES SCIENCES DE SUÈDE LE 6 JUIN 1888.
SECONDE PARTIE THÉORIE CHIMIQUE DES ÉLECTB0LYTE8.
STOCKHOLM, 1884. KONGL. BOKTRYCKERIBT. P. A. K0R8TEDT &
SÔNBR.

Liés le commencement, nous avions l'intention de faire publier la théorie chimique des électrolytes présente en forme d'appendice à la partie première. Mais ensuite, nous nous sommes décidé[^]) à remanier et considérablement élargir l'ouvrage présent, après quoi il nous a semblé nécessaire de le détacher de la partie précédente. § 1. Ammoniaque considérée comme électrolyte. M. Kohl[^]BAUSCH a montré que l'ammoniaque, à l'égard de la conductibilité, se comporte tout autrement que les autres bases examinées (bases fortes). Son exposant de dilution ne surpasse que très peu la valeur 1 ; ainsi, il est très inférieur à l'exposant de dilution de tout autre corps examiné. M. Kohl[^]RAUSCH prétend que la cause de ce phénomène est à chercher dans la circonstance que l'ammoniaque, dissoute dans de l'eau n'a pas la formule AzH^+OH^- mais la formule AzH^+ . Les corps d'une formule analogue à AzH^+ ne sont pas électrolytes (= conducteurs, selon M. Hittorf), quand au contraire le AzH_2fiH devrait avoir une conductibilité moléculaire à peu près égale à celle de la potasse caustique KOH vu que tous les autres composés de l'ammonium ont la même conductibilité que leurs analogues de potassium. En effet, la solution ammoniacale présente une conductibilité extrêmement inférieure à celle de la potasse caustique. Cependant, il est évident, d'après la proposition 4 de la partie précédente, qu'une altération chimique se fait à la dilution, par où la conductibilité moléculaire augmente. Une complexité moléculaire, tellement grande que la[^] disparition en puisse expliquer le phénomène, est extrêmement in[^]) En grande partie à l'exhortation de M. S. O. Pettersson, professeur à l'université de Stockholm, des conseils éclairés et encourageants duquel nous rendons des grâces sincères et respectueuses. *) KOHLBAUSCH: Annales de Wiedemann. T. 6 pp. 189 et suiv. (1879).

4 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. vraisemblable. Par bonheur, une autre explication se présente aisément. Selon M. Berthelot[^]) l'hydrate $AzH^+ + H^+O$ se sépare en forme cristalline, si une solution ammoniacale saturée est exposée à l'influence d'un mélange réfrigérant. Ce fait indique que $AzHfiH$ se trouve en partie développé dans une solution ammoniacale. »Mais ces[^]) composés sont peu stables et susceptibles de subsister seulement en présence des produits de leur décomposition; c'est-à-dire que les gaz dissous» (ici H^+Az)[^] »le liquide dissolvant et leur combinaison forment un système en équilibre . . .» Voilà la cause simple du phénomène mentionné. Maintenant, comme on le sait bien, il arrive aux phénomènes d'équilibre entre deux corps et un troisième, composé de ces deux corps, que ce compos^{^^} est augmenté, si l'on y ajoute l'un ou l'autre des deux autres corps. Ainsi, la quantité de $AzHfiH$ augmentera si on dilue une solution ammoniacale (l'eau étant l'un des constituants de AzH^+OH)[^] c'est-à-dire l'exposant de dilution sera assez petit. Nous sommes donc autorisé d'énoncer la proposition suivante: 14. La conductibilité d'une solution ammoniacale est causée par une faible quantité de AzH^+OH , qui y est renfermée et qui augmente par la dilution de la solution» On peut prévoir qu'une proposition analogue soit valable pour les solutions aqueuses d'autres bases faibles, quoiqu'elles n'aient pas été examinées jusqu'à présent. § 2. Cas des acides; activité. Exactement les mêmes propriétés, que celles d'une solution ammoniacale, sont présentées (selon M. Eohlbaugh 1. c.) par une solution d'acide acétique. Quelques expériences, quoique peu précises, faites par nous, laissent entrevoir un tel rapport chez la solution d'acide borique aussi. Un petit exposant de dilution appartient aussi aux .solutions d'acide tartrique et d'acide oxalique (quoique cette insignifiance ne soit pas aussi marquée que celle de l'acide acétique) d'après les recherches de M. Kohlbausch*). De plus il a été démontré *) Berthelot: Essai de mécanique chimique. T. II p. 147 (1879). [^]) Composés analogues à $AzHfiH$ sont les corps dont il est parlé* dans ce passage. •) Kohlrausch: Aun. de Poggendorff. T. 459 pp. 233 et suiv. (1876).

5 que l'acide chlorhydrique fluide et pur (anhydre) est non- conducteur (c'est-à-dire non-électrolyte '). Si Ton y ajoute de l'eau, il est converti en électrolyte, naturellement d'une manière successive. Personne ne saurait nier l'analogie complète de ce phénomène à celui qui se passe à la dilution de l'ammoniaque et de l'acide acétique, bien qu'il se passe beaucoup plus promptement. Les acides sulfurique, azotique et phosphorique, c'est-à-dire tous les autres acides examinés, semblent se comporter de la même manière à l'égard de la conductibilité. (Voir KOHLBAUSCH 1. c). Toutes ces données peuvent être résumées de la manière suivante. 15. Tja solution aqueuse d'un hydrate quelconque se compose, hors Veau, de deux parties^ l'une active {électr oly tique) ^ rautre inactive {non-électr oit/tique). Ces trois parties constituantes, Veau Uy Vhydrate actif, et l'hydrate inactif, forment un équilibre chimique, tel qu^à une dilution la partie active augmente et la partie inactive diminue*^), A quel égard ces deux parties diffèrent, reste à élucider. Probablement (comme pour l'ammoniaque), la partie active est un composé de la partie inactive et du dissolvant. Ou bien l'inactivité peut être causée par une complexité moléculaire (voir § 21 du mémoire précédent). Ou bien la différence entre les parties active et inactive peut consister en des propriétés purement physiques, comme nous allons montrer dans le § 5 ci-dessous. L'énoncé 15 s'applique aussi aux bases, selon le paragraphe précédent. De même, on est autorisé à parler d'une inactivité des sels dissous, dans quel cas, les notions d'inactivité et de complexité se confondent complètement. Pour fixer les idées, nous avons introduit la notion de coefficient d'activité déterminé par la définition suivante: Le coefficient d'activité d'un électrolyte est le nombre exprimant le rapport du nombre d^iones qu'il y a réellement dans V électrolyte, au nombre d^iones qui y seraient renfermés^ si Vélec0 De même le HCl anhydre n'attaque que très lentement les oxides et les carbonates des métaux alcalins et alcalinoterreux. L'expérience en a été faite par M. Gore et puis constatée par M. Hittorp (Ann. de WIEDEMANN. T. 4 p. 409. 1878), bien qu'il inclinât a priori pour une opinion contralrp. Les acides HBr et HJ se comportent de la même manière que HCl. 2) L'activité électroly tique se confond avec l'activité chimique, (Voirie § 5 ci-dessous).

6 AERHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALYANiaUE DES ÉLECTROLYTES. II. troyte était totalement transformé en molécules électrolytiques simples^). § 3. Hypothèse de Willlamson et de Clausius et conséquences à en tirer. Peu d'hypothèses ont été si généralement acceptées par le inonde scientifique que la nommée ^). Cette hypothèse admet, comme on le sait bien, qu'une molécule électroly tique dans une solution soit divisée en ses deux ions librement mobiles, bien *) Ces molécules sont nécessairement constituées d'une manière anague à celle des sels (Voir § 4 ci-dessous). ^) Cette hypothèse se retrouve aux endroits suivants: Wiedkmann: Galvanismus 2e éd. T. I p. 625 (1874). Williamson: Annalen der Chemie und Pharmacie T. 77 p. 37 (1861) et Clausius: Ann. de PoGGENDOEPF T. 101 p. 347 (1867). Pour rendre au lecteur une idée de la probabilité de cette hypothèse, sur laquelle toute la théorie suivante est fondée, nous citons ce qui suit: Elle est la conséquence immédiate des principes posés par la théorie mécanique de la chaleur sur le mouvement moléculaire des fluides. Aussi, l'hypothèse a été énoncée par le représentant le plus éminent de cette théorie. Et la justesse de cette théorie est indubitable. De plus, cette hypothèse est la seule qui puisse expliquer qu'une solution saline est électrolysée par un courant d'une intensité aussi petite qu'on le voudra;, fait attesté de la manière la plus convaincante. L'hypothèse discutée a été trouvée, indépendamment l'un de l'autre, par deux savants des plus illustres, dont l'un chimiste, l'autre physicien, procédant par des voies complètement différentes. Enfin elle a été confirmée, au temps dernier, de la manière la plus éclatante par des recherches sur la relation entre la diffusion et la conductibilité électrique d'une solution électrolytique. (Voir LoNQ: Ann. de Wiedemann T. 9 p. 613 (1880) et Lenz Mém. de l'Ac. Imp. de S:t Pétersbourg 7e Série T. 30 n:o 9 (1882)). EUe a été soumise aux deux objections principales suivantes. M. Hittobf (Ann. de Poggbndobff T. 103 p. 63; la réponse de M. Clausius se trouve dans le même tome p. 625) prétend l'hypothèse exiger qu'une certaine quantité d'électricité libre soit répandue sur la surface du conducteur électrolytique, si un courant le traverse, ce que M. Hittoep juge inadmissible. Toutefois, c'est un fait indubitable que de l'électricité statique peut être distribuée flur la surface d'un conducteur électrolytique, aussi bien que sur celle d'un conducteur métallique. Il s'ensuit qu'il ne faut pas attribuer de trop grande importance à cette objection. Si l'on a une solution

de KCl en eau, ladite hypothèse exige que quelques-uns des K Cdu KCl) soient libres et mobiles dans le dissolvant. Cela admis, pourquoi ce potassium libre ne décompose-t-il pas l'eau entourante, comme le ferait le potassium métallique? Cette objection, qui peut tout aussi bien être appliquée à toute autre théorie de l'électrolyse (Voir Wüllneb Compendium der Physik T. II, p. 622, Leipsic 1879), frappe spécialement les chimistes. M. Hittobf a essayé de délivrer ladite théorie de cette objection. Toutefois, sa manière de démontrer n'est pas du tout admissible. Cependant l'objection tombe sans difficulté à une analyse plus profonde, si l'on accepte la théorie chimique proposée ci-dessous. (Voir le § 7 ci-dessous).

7 qu'aucun courant ne passe à travers la solution. Si maintenant, le kation d'une molécule vient dans le voisinage de l'anion d'une autre molécule, ces deux ions pourront s'unir, après quoi l'anion de la première molécule et le kation de la seconde (s'ils ne s'unissent pas) se promènent entre les autres molécules, jusqu'à ce qu'ils s'associent chacun à son ion contraire. Dans ce cas, de nouveaux ions seront libres et poursuivront le procédé. Maintenant, nous allons déduire les conséquences de cette hypothèse. Tous les ions sont unis à une certaine quantité d'électricité, l'anion à de négative, le kation à de positive. Cette quantité doit naturellement être égale en grandeur pour tous les ions par raison de symétrie. Donc, si le kation d'une molécule s'unit à l'anion d'une autre, le kation de cette dernière à l'anion d'une troisième molécule et ainsi de suite, le procédé ne finira pas avant que le kation de la dernière molécule ne se soit associé à l'anion de la première molécule (ou à un autre anion, rendu libre par cet anion-là). Naturellement tout cela se passe si vite que l'on peut admettre que le premier kation s'unit au deuxième anion au même moment que le dernier kation s'unit au premier anion. En même temps que ce procédé s'effectue, une certaine quantité d'électricité s'est évidemment mue en ligne fermée (savoir la quantité unie à un ion). Nous donnons le nom de courant circulaire au phénomène décrit. Ainsi des courants circulaires se passent toujours dans un électrolyte. Cependant, on pourrait soupçonner que ces courants circulaires doivent cesser d'exister, car il ne faut pas supposer que la résistance, opposée au courant, soit nulle, surtout si l'on admet que la résistance consiste en un obstacle frictionnel au mouvement des ions. Pourtant cela ne se fait pas, car si l'énergie du courant circulaire diminue par la résistance, elle est transformée en chaleur, c'est-à-dire la température de la solution s'accroît. Si donc, on admet comme d'ordinaire, que l'énergie totale tend à se composer en une certaine fraction d'un tel mouvement des ions (ce que prétend M. Clausius), il s'établira bientôt un état final d'équilibre mobile, caractérisé par ceci que la perte d'énergie des courants circulaires dans un certain temps ^) Cette proposition peut être démontrée d'une manière plus rigoureuse, et elle le sera aussi au paragraphe suivant.

8 ARKHENIUS, *lik CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE D£8*
 ÉLECTEOLYTES. II. est compensée par une égale quantité d'énergie,
 acquise par la transformation d'une partie de l'énergie totale. Ainsi,
 l'existence de courants circulaires est une conséquence nécessaire et
 incontestable des idées de MM. Glausius et WILLIAMSON. § 4. Dédution
 de quelques lois éleetrochimiques. C'est un fait bien connu qu'il faut
 regarder l'électricité comme un fluide incompressible, »de manière que la
 quantité totale, en dedans d'une surface imaginaire fermée, reste toujours la
 même»[^]). Car, si on place une surface fermée dans un fluide, qui en chaque
 partie contient une égale quantité d'électricité positive et négative, et qu'une
 certaine quantité d'électricité positive sorte de cette surface, cette quantité
 sera attirée par l'électricité, maintenant négative, renfermée dans la surface,
 et finira par revenir à sa première place. Il est évident que la quantité
 primitive d'électricité pourra aussi être remplacée par une autre quantité
 égale; le résultat final sera pourtant le même. Si donc, un courant circulaire
 se passe dans l'électrolyte (voir la figure) entre deux molécules électroly-
 tiques [^]JB et A[^]Bi dont les ions sont A A[^] et B B[^] (les positifs A et Ay[^]
 comme à l'ordinaire écrits en tête), et si, pour plus de simplicité, on pose
 que les ions négatifs restent à! leur place, on peut séparer AB de A[^]By[^]
 par une surface mmyn renfermant A[^]B[^], Si ensuite, par l'action du courant
 circulaire, A passe de JB à JBi et A[^] passe de jBj à £, la quantité d'électricité
 renfermée en dedans de la surface mmyn doit rester la même après le
 procédé qu'avant. (Supposons les quantités d'électricité, portées par A et -4[^]
 être a et a|..) Mais la surface mmyn a perdu la quantité a[^] et gagné [^])
 Maxwell: *A treatise on electriclty and magnetism* Vol. I §§ 61, 111 et 246
 (1873).

la quantité a . Ainsi, il faut que a — a soit égal à zéro; c'est-à-dire a est égal à a_j . 16. Dans une solution électrolytique[^] chaque ùme est uni à la même quantité d'électricité. Maintenant, nous nous rappelons le fait bien connu que chaque composé chimique (et en conséquence chaque électrolyte) a la composition constante, fait qui a été expliqué ainsi que Ton admet la composition constante de chaque molécule simple[^]). Si A et B sont les ions de rélectrolyte AB , le poids $a^$ de l'ion $A^$ est en un certain rapport s au poids $a^{^}$ d'un autre ion $A^{^}$. Si donc $A^$ est dès le commencement lié à $B^$ et $-4^{^}$ à $-B^j$, il faut que $b^$ (le poids de $B^$) soit égal à $s, b^{^}$ ($b^{^}$ étant le poids de $B^{^}$) vu la composition constante. Si maintenant, $A^B^$ et $A^{^}B^{^}$ échangent leurs ions par l'effet d'un courant circulaire, les produits $A^B^{^}$ et $A^{^}B^$ sont formés. Si donc, la composition reste constante, il faut que les égalités suivantes soient satisfaites. c'est-à-dire s ne peut être qu'égal à l'unité. Ainsi[^] chaque ion positif d'un même composé est d'un même poids (a), et de même chaque ion négatif est d'un même poids (b). La démonstration ci-dessus n'est valable, que si Ton admet que toutes les molécules électrolytiques soient simples et de la formule AB , ce qui n'est pas conforme à la réalité. Mais, si l'on suppose que les ions des complexes moléculaires soient $A-\{AB\}_p$ et $B-i-(AB)^$, cette supposition est complètement générale. Dans ce cas, la démonstration pourra pourtant se faire d'une manière analogue à la précédente, bien qu'avec un peu plus de longueur. Nous n'avons pas cru nécessaire de la reproduire. Le résultat en est que le poids de tous les A doit être constant (a), et que tous les B possèdent un poids constant (b), •) En effet, on n'est pas autorisé de prétendre autre chose que ce que toute quantité analysable d'un composé chimique ait une composition constante. Pour plus de simplicité, les chimistes ont pourtant fait la supposition mentionnée, que nous avons aussi adoptée par la même raison. Néanmoins la démonstration peut s'effectuer d'une manière complètement analogue sans ladite supposition, qui ainsi n'occasionne pas de restriction à la validité des propositions suivantes.

10 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. Dans tous les cas, si Ton fait passer un courant électrique h , travers un électrolyte, il faut que le nombre d'iones, séparés sur les électrodes, soit proportionnel à la quantité d'électricité passée (d'après l'énoncé 16). Mais chaque cation $A^h(AB)^p$ ne dépose sur la plaque de l'électrode que la partie A ; $(AB)^p$ reste dans la solution comme électrolyte non-décomposé. (Le même raisonnement se fait sur l'anion $B^{-f}(AB)^p$). Toutes les parties A ont le même poids, ainsi que toutes les parties B , Il s'ensuit que tout ion (du même signe) dépose sur l'électrode le même poids. 17. Ainsi le poids de la matière séparée aux électrodes est proportionnelle à la quantité d'électricité passée à travers les électrodes. Vice versa, en supposant qu'un poids donné d'un ion est toujours uni à une quantité d'électricité proportionnelle au poids, on peut démontrer que tout électrolyte a une composition constante. Si maintenant, on mêle deux électrolytes AB et CD (dont les ions sont A , B , C et D), des courants circulaires feront échanger les ions de AB et de CD , et les composés AD et CB se formeront en partie. Il faut donc, comme dans les cas précédents, que D et B , ainsi que A et C , soient unis à des quantités d'électricité égales. Supposons cette quantité d'électricité égale à $+e$ (pour A et C) et à $-e$ (pour B et D). Or, on dit maintenant que les quantités A et C , ainsi que B et D , sont chimiquement équivalentes, puisqu'ils peuvent se remplacer l'une l'autre. De même, on dit que AB et CD , qui peuvent échanger leurs ions, sont équivalents. Ainsi 18. Les ions des quantités chimiquement équivalentes de tous les électrolytes sont unis à des quantités d'électricité égales. De même, les ions unis à des quantités d'électricité égales, mais de signe contraire ($+e$ et $-e$), s'unissent en une molécule électrolytique. Si donc, on a déterminé les poids a , a' etc. des quantités d'iones, unies à l'unité d'électricité positive, des divers électrolytes AB , AS , AB^* etc., il faut que ces poids a , a' etc. soient égaux entre eux. Car s'ils *) Nous avons supposé ici que les molécules ne soient pas compliquées. En admettant des complexes moléculaires, nous pourrions effectuer la démonstration de la même manière, ainsi que nous Tavons fait observer dans le passage précédent.

14* 11 ne Tétaient pas, les poids différents $a^+ a^{++}$ d'une même substance A, seraient chimiquement équivalents, ce qui contredit la composition constante des corps chimiques. Ainsi, si nous déterminons les poids, unis à l'unité d'électricité, des divers ions $A A' A''$, , . etc., nous trouvons les nombres $a^+ a' a''$. . . etc. constants et indépendants de la nature des ions négatifs, auxquels $A A' A''$ etc. sont liés. De même, nous trouvons les poids analogues $b^+ h' f c''$. . . etc. valables pour les ions négatifs $B B' B''$. . . etc., indépendants de la nature des ions positifs auxquels ils sont unis. Un électrolyte $A^{+++} B^{+++}$ composé d'une manière quelconque, ne peut donc contenir ses ions A^{+++} et B^{+++} que dans la proportion $^{(m)} . ^{r\ll;^ QQ^j}$. \qq deux ions doivent être unis à la même quantité d'électricité, mais de signes différents. 19. Donc, nous avons démontré la nécessité de l'existence des poids équivalents $a, a^+ a''$ etc, et $f, h^+ b''$ etc» pour tous les corps, qui puissent jouer le rôle d'ions positifs ou négatifs. Supposons maintenant qu'une réaction chimique s'effectue entre l'électrolyte AB (dont les ions sont A et B) et un corps CD de telle manière que les corps AD et CB se forment (en partie). Si les ions A et B sont unis à l'unité d'électricité, il faut aussi que les quantités C et D, auxquelles ils viennent d'être associés, soient douées de la même quantité d'électricité. Ainsi, les corps AD et CB doivent être considérés comme électrolytes, en vertu de leur composition de deux ions. De même, il faut évidemment ranger le corps CD parmi les électrolytes. En résumé, nous énonçons: 20. Tout corps qui agit chimiquement par décomposition double sur un électrolyte (de telle manière que les ions de celui-ci sont séparés), est un électrolyte lui-même, ainsi que les produits de la décomposition. Ces trois propositions sont très remarquables. La première est la loi bien connue, dite de Faraday, constatée dans un nombre de cas à peu près infini, loi qui pourtant a été un fait isolé de la science électrique. La seconde est un cas spécial de la loi fondamentale de la chimie, énoncée par RICHTEG, et la troisième coïncide à peu près à la loi de M. HITTORF, proposée sous la forme suivante: »les électro

12 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. II» lytes sont les sels* ^), loi contredite cependant par M. BleekRODE^). La justesse de la manière de voir précédente est confirmée par ce que M. Hittorf a démontré que seulement les corps dont il est question dans la proposition 20, sont soumis à la loi de Faraday. Cela n'a rien d'étonnant, vu que les lois de Faraday et de Hittorf sont déduites de prémisses à peu près identiques. De la proposition 20, il s'ensuit que: ^ IJeau^ les alcooh^ les phénols^ les aldéhydes et plusieurs autres coips sont électrolytes et en conséquence conducteurs de Vélectricité, Sur cette chose, on s'est disputé depuis longtemps. Souvent, on a attribuée la faible conductibilité qui peut être observée chez ces corps, à de petites quantités d'impuretés salines. § 5. Belations entre la conductibilité et la force chimique dés acides et des bases. D'abord, nous émettrons la proposition suivante: 21. La conductibilité moléculaire de la partie active d'un acide {en solution atténuée) est constante et indépendante de la nature de l'acide. Si la formule chimique de l'acide est H_nR , où i_2 est un radical négatif, la conductibilité moléculaire de l'acide est, d'après M. Kohlrausch, égale à $h + r$, où h et r sont des constantes appartenant à ZT et à iZ (voir I § 18). Maintenant, pour les solutions salines extrêmement diluées, la conductibilité moléculaire (r) de l'ione négatif (i_2) est constante et indépendante de la nature de jR (voir I § 21). Car, si par exemple, le sel NaR possède une conductibilité moléculaire égale à celle de NaR il faut aussi, selon M. Kohlrausgh, que $na-rr$ soit égal à na ^ r c'est-à-dire $r = r$ Les iones négatifs des acides sont m<aintenant précisément les mêmes que ceux des sels {R et R). Ainsi, r est conàtant pour tous les R_y et de même le $(A - * - r)$ est constant pour tous les acides c. q. f. d. De la proposition 21, la suivante est un corollaire. 0 Hittorf: Pogg. Ann. T. 106 pp. 554-86 (1859) et Wibd. Ann. T. 4 pp. 374- 416 (en spécial 390) (1878). ») Bleekbode: Wied. Ann. T. 3 p. 161 (1878) et T. 6 p. 241 (1879).

13 22. Plus la solution (atténuée) d'un acide conduit F électricité bien, plu» la partie active en est grande. Des propositions analogues pourront évidemment être énoncées sur les bases. Avant de continuer, nous préciserons la notion de coeffScient d'activité à l'aide de l'hypothèse de Williamson et de Clausius. Selon le § 2, ce coefficient est défini par le nombre d'iones renfermés dans une solution. Mais à chaque paire d'iones correspond une molécule électrolytique, qui peut participer à un courant circulaire, c'est-à-dire les iones^de laquelle sont doués du mouvement prétendu par l'hypothèse •citée. Si maintenant, un électrolyte est constitué d'une ma* nière telle que seulement une certaine fraction l-| puisse en même temps prendre part à un tel mouvement, il est évident que son coefficient d'activité est — . Il ne faut donc pas qu'une différence chimique existe entre les parties active et inactive. Pour plus de clarté, nous choisirons la solution ammoniacale pour exemple. Dans cette solution, il existe deux parties différentes, l'une active $H^{Az}OH$, l'autre inactive H^{Az} , Si celle-ci se transforme en celle-là, la somme des molécules des deux espèces n'est pas augmentée. Ainsi, si m et w sont les nombres de molécules de $H^{Az}OH$ et de H^{Az} , le premier facteur du coefficient d'activité sera — — .

Maintenant, plusieurs des $AzHjOH$ peuvent être associés entre eux, de sorte que le nombre de molécules physiques de $AzHfiH$ est jo, de $\{AzHjOH\}^{\wedge}$ est g, de $(AzH^{\wedge}OH)^{\wedge}$ est r etc., où évidemment $j9-f2g' + 3r+ \dots = m$. 'De plus, des molécules $AzHfiH^{\wedge}$ une fraction j seulement présente un mouvement d'iones simultanée. Les nombres correspondants de $(^{\wedge}AzHfiH)^{\wedge}$ et de $i^{\wedge}AzHJJH)^{\wedge}$ sont - et — . Dans ce cas, le coefficient d'actiffh l 1) O f\ vite de l'ammoniaque sera égal $^{\wedge}^{\wedge} + ,, (ijâ + W + W'+ \bullet " \bullet) = ^{\wedge} (\pounds + 1 + ^{+} \dots)$. A proprement parler, la proposition 22 n'est valable que pour les solutions atténuées. Mais à cause de la différence extrêmement grande entre les coefficients d'activité actuels (voir ci-dessous), l'ordre des corps, à l'égard de la grandeur de ce coefficient, ne s'altère que très peu, si la dilution est médiocre.

14 ARBHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALYANIE DES ÉLBCTROLYTES. II. Selon M. Kohleausch, les acides peuvent être séparés en deux groupes, savoir: en acides dont la conductibilité moléculaire peut être exprimée par une équation linéaire du nombre moléculaire de la solution, et en acides pour lesquels cela est impossible. La différence des deux groupes n'est que relative, de sorte que la limite n'en est pas bien marquée. Pourtant, par des raisons nommées ci-dessous, nous appelons les acides du premier groupe acides forts, et ceux du second groupe acides faibles. Dans le premier se trouvent les acides examinés suivants: les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, sulfurique, oxalique et phosphorique; dans le second groupe les acides suivants: les acides tartrique, acétique et borique. La conductibilité moléculaire (κ) d'une solution de ces acides, telle que dans un litre du dissolvant est renfermé un équivalent en grammes de l'acide, est la suivante (calculée d'après M. Kohlrausch[^]). Groupe I Acide chlorhydrique $\{HCl\}$ $\kappa = 284 \cdot 10^{-4}$ » bromhydrique $\{HBr\}$ $278 \cdot 10^{-4}$ » iodhydrique $\{HI\}$ $298 \cdot 10^{-4}$ » azotique $\{HNO_3\}$ $296 \cdot 10^{-4}$ » sulfurique $\{H_2SO_4\}$ $1 \cdot 10^{-4}$ » oxalique $\{H_2C_2O_4\}$ $57,1 \cdot 10^{-4}$ » phosphorique $\{H_3PO_4\}$ $20 \cdot 10^{-4}$. Groupe II Acide tartrique $\{C_4H_6O_6\}$ $6,9 \cdot 10^{-4}$ » acétique $\{C_2H_4O_2\}$ $1,26 \cdot 10^{-4}$ » borique $\{H_3BO_3\}$ $0,044 \cdot 10^{-4}$. Eau distillée la plus pure $\{H_2O\} < 0,000013 \cdot 10^{-4}$. De même que les acides peuvent être classés en acides forts et en acides faibles, de même les bases peuvent, par la même raison, se diviser en ces deux groupes. Pourtant, peu d'entre elles ont été examinées. Au groupe I appartiennent les bases, la soude et la potasse caustiques, [^]) Kohleausch, Annales de Poggendobff. T. 159 p. 242 (1876). [^]) Nombre calculé de la conductibilité d'une solution de 0,361 pour cent. [^]) D'après M. Kohleausch (voir I § 8).

The text on this page is estimated to be only 28.30% accurate

BIHANG TILL K. SV. VBT.-AKAD. UANDL. BAND 8« N:0

14. 15 les eaux de baryte et de chaux, l'hydrate de lithium. Parmi les bases faibles se trouvent Tammoniaque et, selon toute probabilité, Toxyammoniaque, l'aniline etc., quoique celles-ci n'aient pas été examinées jusqu'à présent. Nous donnons la table suivante (calculée d'après les données de M. Kohlrausch[^]) de la conductibilité moléculaire (A[^]): Groupe I, Potasse caustique {KOil) A = 172 . 10^{''^} . Soude » {NaOH) 149. 10^{-^} Eau de baryte ^{^/^}BaO^{^H^}) 137.10^{-^3}), » » chaux (VjCaOj^{^j}) 134.10^{-^3}), Hydrate de lithium (LiOH) 125 . 10^{''^} Groupe II. Ammoniaque caustique (H[^]AzOH) 0,84 . 10^{~^}. Pour la comparaison, nous allons communiquer aussi h cet endroit les conductibilités moléculaires*) des sels, dont uous verrons l'usage plus tard. Ces chiffres ont aussi été pris des ouvrages de M. Kohlbausch '). Chlorure de potassium- (KCl) ;i = 911 . 10⁻⁸. » » ammonium (AzH[^]Cl) 904 . 10⁻⁸. « • » sodium (NaCl) 698 . 10⁻⁸. » » lithium (LiCl) 590 . 10⁻⁸. » » magnésium (^{^/^}MgCl[^]) 593 . 10⁻⁸. » » baryum O/[^]BaCl[^]) 658 . 10⁻⁸. » » strontium (VoS^{^C/^}) 640 . 10⁻⁸. » » calcium (}[^]CaCl[^] 633 . 10⁻⁸. Bromure de potassium {KBr) 960 . 10⁻⁸. Iodure » » {KJ) 976 . 10⁻⁸. » » ammonium (AzIf^{^J}) 973 . 10⁻⁸. » » sodium (NaJ) 729 . 10⁻⁸. » » lithium {LùJ) 648 . 10⁻⁸. Cyanure de potassium (KCAz) 938 . 10⁻⁸. Fluorure > (KFl) 676 . 10⁻⁸. ') Kohlrausoh: Wied. Ann. T. 6, (1879). [^]) Déterminée de la même manière que celfe des acides, c'est-à-dire la conductibilité d'une solution renfermant dans un litre un équivalent en grammes de la préparation. [^]) Ces chiffres ont été calculés à l'aide des tabb. 11 et 12 de l'ouvrage cité de M. KOHLRAUSCH.

» » » 16 ARRHENIDS, LA GONDUCTIBTLITÉ GALVANmUE
 DBS ÉLECTROLYTES. II. Azotate de potassium {K⁺NO₃⁻} 764 . 10⁻⁴.
 » » ammonium {NH₄⁺NO₃⁻} 831 . 10⁻⁴. » » sodium {Na⁺NO₃⁻} 615 . 10⁻⁴.
 » baryum (Ba(NO₃)₂) 528.10-8. » » calcium {Ca²⁺NO₃⁻} 541 . 10⁻⁴. » »
 argent {Ag⁺NO₃⁻} 632 . 10⁻⁴. » » magnésium {Mg²⁺NO₃⁻} 546 . 10⁻⁴. *
 » cuivre {Cu²⁺NO₃⁻} 512 . 10⁻⁴. Chlorate de potassium {KClO₃} 802 .
 10⁻⁴. Acétate » » {KCH₃COO} 554.10-». *)⁺ sodium (NaCH₃COO) 389 .
 10⁻⁴. Sulfate de potassium {K₂SO₄} 673 . 10⁻⁴. » ammonium
 (NH₄)₂SO₄ 643 . 10⁻⁴. sodium (Na₂SO₄) 482 . 10⁻⁴. lithium
 (Li₂SO₄) 389 . 10⁻⁴. magnésium (MgSO₄) 272 . 10⁻⁴. » zinc
 (ZnSO₄) 244 . 10⁻⁴. » » cuivre (CuSO₄) 240.10-». Carbonate de
 potassium {K₂CO₃} 423 . 10⁻⁴. ' Oxalate de potassium (K₂C₂O₄) 688 . 10⁻⁴. Phosphate monopotassique
 (K₂HPO₄) 607 . 10⁻⁴. , Bisulfate de potassium {KHSO₄} 1736 . 10⁻⁴. En
 raison de ce que la valeur absolue du coefficient d'activité n'a pu être
 calculée jusqu'ici, nous avons posé ce coefficient égal à la conductibilité
 moléculaire (i), selon la proposition 22. Cela n'est absolument conforme à la
 réalité qu'à des dilutions extrêmement grandes, mais cela est
 approximativement valable même pour des dilutions médiocres. Comme
 nous ne connaissons jusqu'à présent, aucune méthode de corriger la
 conductibilité pour les influences du poids moléculaire et pour la fluidité du
 dissolvant, cette approximation est la seule possible, et en conséquence
 nécessaire. Dans tous les cas, il ne faut pour la théorie chimique ci-dessous
 que les valeurs relatives des coefficients d'activité, parce que ceux-ci se
 rencontrent toujours dans des équations de la forme $\frac{a}{b}$ et $\frac{f}{g}$ sont des
 coefficients d'activité de deux acides,

BIUANG TILL K. SV. VET.-AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 lé.

17 bases ou sels, et où les y et $\hat{o}$ sont les quantités analogues de deux sels. Maintenant, nous allons partir de la définition suivante, complètement autorisée sous le point de vue chimique: De deux acides, celui-là est le plus fort, :^qui, agissant sur le poids équivalent d'une base, en même temps et dans les mêmes circonstances extérieures que la quantité équivalente de l'autre acide, peut s'emparer d'une plus grande partie de la base que l'autre acide^^). De plus, nous allons anticiper la proposition 33 (voir § 9 ci-dessous), qui sera plus tard 'démontrée d'une manière indépendante de cette anticipation. Cette proposition se donne d'elle-même si Ton parcourt les chiffres ci-dessus des acides et des bases, et en effet, c'est elle qui nous a porté à proposer la théorie chimique présente. Voici le contenu de la proposition 33: Un acide est (Tant plus fort, que son coefficient d'activité (conductibilité moléculaire) est plus grand. Cet énoncé peut aussi se dire des bases, A présent, nous nous contentons de vérifier ladite proposition à l'aide des données de M. Berthelot dans son ouvrage :^ Essai de mécanique chimique», tome II. Préalablement, nous ferons remarquer que le déplacement d'un acide par un autre n'est jamais complet, comme le pense M. Berthelot, mais si les acides sont très inégaux à l'égard de leur force (ce qui est le cas commun), le déplacement est ainsi près d'être complet que les phénomènes thermiques donnent un résultat, dont la différence de celui d'un déplacement complet n'est pas observable. L'ouvrage cité contient les données suivantes concernant les acides, dont la conductibilité est connue, dans le chapitre intitulé »Déplacements réciproques des acides en général». Entre les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, il se fait »partage», c'est-à-dire ils doivent être regardés comme ayant la même force. Pourtant, le schème cité ci-dessus prouve que l'acide sulfurique doit être un peu plus faible que les deux autres, sensiblement égaux en force. Aussi, les chiffres de M. Thomsen sur l'avidité» des acides indiquent que ^) Voir: Lothar Meyer: Die Modernen Theorien der Chemie. T. II p. 435 (1883).

18 ARBHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ

GALYANIAUEDESÉLECTROLYTES. II. l'avidité de l'acide sulfurique est moindre que celle des deux autres ^) acides, ce qui revient au même. Les données de M. OSTWALD ^) concordent aussi bien avec ces énoncés. Du reste, les procédés chimiques suivants sont décrits dans le chapitre cité. je KAZO^ dépl. le CH^COOH (BLG, acétique) du ! ielJVaCH^COOi^ roir p. 593). » HCl » »> CH^COOH ■ » » » JVaCH^COOi » » .596). » HAZO^ » » CH:^COOH)> AgCH^ÇCOOi » » 599) '). » » HCl » » S^O^B » Na^B^Oj (j> » 621). » Tl^AZO^ » » CO^ (acide carbonique) » » Na^CO^ » CH^COOH » CO^ » » Na^CO^ ' (w » 623) ♦). » Br^SO^ a •> CO^ » » Na^CO^ » Ha » » H^C^O^ (acide oxalique) » » Na^C^O^ (» pp. 623 et 648). » HAZO^ » « CO^ » NaHCO^ (J) p. 624). » H^SO^)> CH^COOH » » NaCH^COO (» ') 633). » TTAxO^ » » H^C^O^ » Na^C^O^ (» » 648). » HCl » » ncAz » jr6'-42 (r >> 585) »). •> C^R^O^ (acide tartrique) dépl. le CH^CO OH > NaCH^COO(M » 634). .) Ha » » R^PO^ » » NaH^PO^ (» » 653). » 7/3^4 » » CH^COOH » NaCH^COO{ » » 654). » H^SO^ » » C^HqOq (acide tartrique) » » Na^CJifi^ (J> » 656). » ffiO^O, » » C.H^O^ » Na^C^H^Of^ (» » 657). « M^C^O, » » CH^COOH » » NaCH^COO{ M « 666). « H^SO^ » » H^C^O^ 0 » Na^C^O^ (» » 655). Dans les trois derniers cas le déplacement est sensiblement limité, en grande "partie à cause de la formation de sels acides (Voir § 10 ci-dessous). Tous ces faits sont sans exception en pleine conformité avec la liste ci-dessus, sur laquelle les acides sont rangés selon leurs conductibilités, et avec la proposition 33. Si la conductibilité des autres acides était connue, sans doute, toutes les réactions citées par M. Berthlot, seraient prévues par la proposition citée. Maintenant, nous allons rechercher comment les bases se comportent. Après tout ce que l'on sache, l'ordre des bases, à l'égard de leur force, est le même que celui de la liste précé0 Voir: Thomsen: Thermochemische Untersuclungeii T. I (1882). *) OSTWALD: Journal für praktische Chemie (Kolbe) T. 23 p. 517 (1881). ®) Bien que le système soit hétérogène. *) Quoique l'acide carbonique et le cyanhydrique ne soient pas classés dans la liste précédente on connaît assez sur leur conductibilité pour être autorisé de les placer bien au-dessous de l'acide acétique, au voisinage de l'acide borique (Voir Eohlbausc 1. c. p. 191 et les ouvrages de M. Hittoef). *) Voir la note précédente.

14* 19 dente. Entre les cinq premières, qui sont à peu près de force égale, les réactions se passeront selon les lois de Berthollet sur l'action de la masse et sur la solidification. Mais toutes lesdites bases déplaceront l'ammoniaque. Le chapitre »&ur les déplacements réciproques des bases» ^) forme une vérification complète de ces conséquences. • Ainsi^ nous croyons avoir constaté que pour les acides et les bases, Vactivité galvanique est suivie par tactivité chimiquef ce qui a aussi été confirmé par les expériences de M. GoRE, par lesquelles il a montré que Tacide chlorhydrique inactif (= nonconducteur = anhydre) n'attaque pas (sinon très lentement) les oxides et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux. (HiTTORF. WiED. Ann. T. 4 p. 412 1878. Voir aussi le § 2). D'après ce que nous venons de dire, il est évident pourquoi nous avons appelé les acides et les bases du premier groupe forts, ainsi que les acides et les bases du second groupe faibles. § 6. Décomposition double. Maintenant, nous admettons que les électrolytes AB et CD soient dissous dans un dissolvant neutre (= inactif). Donc,% des courants circulaires se passent dans la solution, par où les corps AD et CB se forment. Si maintenant, les coefficients d'activité des corps AB, CD, AD et CB sont de la même grandeur, ils existeront tous les quatre au même degré dans la solution, chacun la moitié d'un équivalent, si les corps AB et CD sont supposés d'avoir été, dès le commencement, chacun un équivalent. Dans d'autres cas, il s'établît un équilibre caractérisé par ceci que de chaque corps, pendant un certain temps, se forme de nouveau une quantité, égale à celle qui en est détruite. Maintenant, le coefficient d'activité d'un corps indique la fraction du même corps qui, pendant le même temps, participe à des courants circulaires. Si donc, ce coefficient de AB est a et que m équivalents de AB se trouvent dans la solution, a . m exprime le nombre d'équivalents de AB, qui au même moment prennent part à des courants circulaires. On pourra se figurer le procédé de la décomposition double de la manière suivante. Les ions des molécules actives tournent l'un autour de l'autre. Donc, si l'on considère la molécule 0 De l'ouvrage cité de M. Bebthelot.

20 ABBHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. II. ABY dont les ions sont A et -B, Fione A se meut d'une certaine vitesse dans le voisinage de B⁺ jusqu'à ce que A vient dans le voisinage d'un autre anion -B_j, après quoi il suit B⁺. La molécule AB existe jusqu'à ce que cela arrive. Comme maintenant, d'après le précédent, la conductibilité des parties actives de tous les sels est la* même, c'est-à-dire, la vitesse dont les ions sont doués l'un relativement à l'autre, selon M. KohlRAUSCH, est indépendante de la nature du sel, et ne dépend que de l'intensité du courant, il est assez naturel d'admettre que ladite vitesse soit constante pour tous les sels, même lorsque l'intensité est nulle. Supposons de plus que la distance moyenne à laquelle il faut que A se trouve de B⁺ pour que A abandonne B et s'attache à B_j, soit la même pour tous les -B_j, quelle que soit leur nature *). Dans ce cas, M. Clausius a démontré que le chemin moyen que l'ion A passe entre les moments où il rencontre les ions B et B⁺ est: $\frac{1}{n}$ formule dans laquelle K est une constante et y le nombre d'anions contenus dans l'unité de volume. Certes, M. Clausius a donné cette démonstration pour le cas où les chemins sont rectilignes, mais d'après les prémisses de la démonstration, elle est valable, si le chemin est une ligne brisée ou d'une forme quelconque ^). Supposons pour plus de simplicité que tous les anions soient immobiles. D'après ce qui précède, le temps moyen de l'existence de la molécule AB est $\frac{1}{V}$ où V est la vitesse moyenne de l'anion A. Ainsi dans l'unité de temps de m molécules AB, un nombre égal à 0 Selon la théorie des gaz^ il semble assez probable qu'une telle relation simple soit réalisée pour la quantité analogue des molécules des gaz, en ce que le covolume est à peu près égal pour tous les gaz (Voir Jamin-Bouty: Cours de Physique T. IV fasc. 3 p. 103 3:e éd. Paris 1883). ^) Clausius: Abhandlungen zur mechanischen Warmetheorie, T. II, p. 260. Comme la démonstration est assez simple et d'ailleurs un peu longue et que M. WGlnee dans son ouvrage très répandu «Lehrbuch der Experimentalphysik» T. 3, p. 326 3:e éd. Leipzig 1876 en a donné un exposé détaillé, nous avons cru pouvoir nous dispenser d'en donner une nouvelle reproduction. (Voir aussi Jamin-Bouty: Cours de Physique T. II fasc. 2 p. 159* 3:e éd. Paris 1878).

BIHANG TILL K. SV. VBT.-AKAD. HANDL. BÅND 8. N:O 14.
 21 7fi m . n . V T[^] M , n = ^l t K. V * V est détruit. On peut poser ^ = iTj si
 Ton a égard à ce que v, d'après ce qui précède, est constant pour tous les sels
 *). Maintenant, les aniones sont en réalité aussi doués d'un certain
 mouvement. Mais comme cette vitesse est la même pour tous les aniones,
 cela n'aura pas d'autre influence que celle que la constante K[^] est altérée,
 mais de telle manière que la grandeur de K[^] est pourtant la même pour tous
 les sels. De la même manière, on démontre que, si p est le nombre des
 kathions ^ et g' est le nombre des anions -B, le nombre de molécules AB,
 formées dans l'unité de temps, est Ainsi, le nombre de molécules de AB,
 qu'il y a de plus après que l'unité de temps a passé, qu'il n'y en avait avant
 ce temps-là, c'est-à-dire, la vitesse de réaction (par laquelle AB se forme)
 est: y (pq — mn). Si les hypothèses admises dans le précédent, ne sont
 valables qu'approximativement, les déductions ci-dessus ne le sont pas non
 plus. L'effet en serait qu'il faudrait multiplier les nombres p, q, m et n par
 divers facteurs, de sorte que l'aspect général des quantités déduites ci-
 dessus ne serait que peu modifié. La même chose peut se dire des équations
 que nous déduirons par la suite. Cependant, comme dans l'état actuel de la
 science, il est impossible de juger sur la validité de ces hypothèses et
 comme elles ont un certain degré de probabilité et que de toutes les
 hypothèses elles soient les plus simples que l'on puisse, admettre, c'est mon
 intention de pi*ouver que les déductions, qu'il est possible de tirer de ce que
 nous venons.de dire, sont compatibles avec les faits trouvés par
 l'expérience, faits dont nous donnerons ainsi une certaine explication. Mais
 avec le progrès de la science, il est possible que l'on se verra dans la
 nécessité de modifier ces hypothèses; les raisonnements généraux
 subsisteront néanmoins ainsi que les conclusions qui en ont été tirées. 0
 Sous le nom de sels sont ici compris tous les électrolytes.

22 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. Si maintenant, nous avons quatre électrolytes AB^+ , AD^+ , CB^- et CD^- entremêlés et que les nombres des équivalents existant à un certain moment, de ces électrolytes, soient w , q , p et n , et que les coefficients d'activité correspondants soient a , j , y et c , la vitesse de réaction sera, d'après ce qui précède, $-p \frac{d}{dt} \log \frac{a^n y^p}{c^q j^n}$ formule qui se transforme en la suivante: $1 - \frac{p}{n} \frac{dy}{y} - \frac{q}{n} \frac{dj}{j} + \frac{p}{n} \frac{da}{a} + \frac{q}{n} \frac{dc}{c}$. (1). L'état d'équilibre sera atteint, lorsque la vitesse de réaction sera nulle. Si donc $m = 1$, et une quantité du corps AB égale à X est transformée, l'équilibre final contiendra $(1 - x)^n$, $(q + x)$ et $(p + x)$ équivalents des corps AB , CD , AD et CB . L'équation exprimant l'équilibre sera donc: $(1 - x)^n (q + x)^p = p^n (p + x)^q$, (2) formule qui se transforme en la suivante: $(1 - X)^n (n + X)a^n = X^p f$, (2a) si p et g sont nuls, cas qui est souvent réalisé dans les expériences. Introduisons maintenant la définition suivante: Des quatre électrolytes AB , CD , AD et CB , formant les combinaisons possibles de quatre ions A et C positifs et B et D négatifs deux à deux, les électrolytes, AB et CD entre eux et AD et CB entre eux, qui n'ont pas d'ion commun, sont dits conjugués, et les électrolytes qui ont un ion commun (p. ex. AB et AD ou AB et CB) sont dits opposés. L'équation (2) exprime évidemment qu'un équilibre se produit entre le système de deux conjugués AB et CD , et le système de leurs deux opposés AD et CB , qui sont conjugués entre eux. De ce système-là se forme ce système-ci et vice versa, par où l'équilibre s'est établi, dès que le nombre des courants circulaires dans lesquels l'un et l'autre des deux systèmes sont engagés, est le même dans les deux cas. C'est précisément la

23 signification de l'équation 2. Cette équation fait immédiatement voir que:
 23. Aussitôt que les quantités relatives des zones A, B, C et D sont
 données^ le résultat final sera le même, sHls sont ajoutés soit ^ous la forme
 des électrolytes AB et CD^ soit sous la forme de AD et CB^ soit sous une
 autre forme quelconque. Cette proposition est assez indubitable pour que
 Ton puisse en comprendre la justesse sans aucune démonstration. Aussi elle
 a été vérifiée par les ouvrages de MM. Guldbebg et Waage et OSTWALD.
 De l'équation 2, on déduit la solution suivante de a: $\frac{1}{2} \frac{1}{S_y} - \frac{1}{2} \frac{1}{S_y} \sim \frac{1}{2} \frac{1}{S_y} \pm y^{n+1} + Y\{q + p\}V \hat{a} \cdot n - \hat{y} \cdot qp / \langle n 2 \{^Y - \epsilon \hat{t} \} \rangle \hat{a} \hat{p} y - \hat{a} \hat{a} \hat{a}$ qui
 présente la forme suivante, si $p = 0$ et $q = Q$, $\langle (\hat{a} + 1) + 1/i / (M-i) \rangle \cdot \hat{f} \hat{i} \hat{a}$
 $/ Q \hat{a}$ Les quantités a, fi, y, tf, m, p, q, $(1 - x)$, $(n - a?)$, $\{j\} + \alpha$ et $\{q f x\}$
 sont essentiellement positives d'après la définition du § 2 et en raison de ce
 que les r^* , p, q etc. expriment des nombres d'équivalents. Le signe du
 radical est toujours fixé de telle manière, qu'il 1 A 1-11» • "f tî* (» "4" 1)
 "4- /5y (tf + ») » est le même que celui de 1 expression — ^ — ~q'~ a i ^
 ^stà-dire le même que celui de l'expression fiy — ad. Un autre procédé
 conduirait à des absurdités *). ') Dans réquation (3), le radical ne peut
 jamais être imaginaire. Car si cela se ferait, il faudrait que le second terme
 sous le signe -yf fût négatif et plus grand que le premier terme,
 essentiellement positif. Cela pourrait arriyer dans les deux cas suivants, l:o
 si $\hat{a} < \hat{y}$ en même temps que $(\hat{t} \cdot n < \hat{y} \cdot qp, 2:o$ si $\hat{t} \hat{t} > \hat{y}$ en même temps
 que $\hat{a} \hat{o}, n > \hat{y} \cdot qp$. Dans ce cas-là, si l'on fait le dénominateur du second
 terme égal à celui du premier terme, le second terme sera de la forme 4:(Jiy
 — «J) (»« J) + 4«<y - ^y * qp — J^^^y^qp^ dont le terme — ^^'^y'^qp est
 le seul négatif. Mais $\epsilon^V \hat{f} \hat{i} \hat{a} < (\hat{a} + J)^* / ^V$ quantité qui se trouve dans le
 premier terme du radical, car qp a sa valeur maxlma (si p \hat{-} q = const.
 comme dans le cas actuel) pour $p = q$ dans quel cas ^qp = (^ 4- py, ainsi
 4iqp S (^ + pY^ Tous les autres termes sous le signe radical sont positifs,
 ainsi le radical ne peut pas être Imaginaire dans ce cas. Dans le second cas,
 on peut de la même manière démontrer, que la seule quantité négative, sous
 le signe V, 4(«cî)*.» < (7i + 1)*«M*, qui se trouve positif sous le même
 signe. Ainsi, dans ce cas aussi, le radical ne deviendra pas imaginaire. Le
 radical est donc toujours réel.

The text on this page is estimated to be only 22.03% accurate

24 ARRUENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ

GALYANIAUEDESÉLECTROLYTÈS. II. Si $f_{iy} = a(J)$, réquation (3), ainsi que (3 a), est illusoire. Dans ce cas Téquation (2) se réduit à la forme: $(1 - *) (« - ^) = (9 + *) (P + ^) \dots ^ = , - + ^ ^ f + 1 -$ (3b) Ainsi X est toujours déterminé d'une manière complètement définie et sans ambiguïté. Par diffÉrentiation de la formule (2) on trouve: $dx, dn \rightarrow dx, d\{a\hat{o}\} dq \bullet ' dx, dp \bullet 4 - dx \cdot d(By) 1 - 1 \rightarrow . =: - ^ \rightarrow i f - _ : \hat{i} _ i 4 - - J \hat{i} L \hat{f}$ ou $1 \rightarrow X n - ^ x CLO \wp - r i " ! P " T ^ ' ^ y dx \setminus + a? p \bullet ' X 1 \rightarrow X n \rightarrow x j dn d(a\hat{a}) d(^y) dq dp, ^ v n \rightarrow X t\hat{a} ^ y ^ + a? p - i " ^$ dont la formule suivante est un cas spécial ($q = 0, p = 0$) $d^(!. + - i - + - ^) = ^? ^ + ^ - ^$. (4a) $\setminus x 1 \rightarrow X n \rightarrow x J n \rightarrow X \ll o ^ y ^ ^$

Maintenant, nous allons démontrer qu'il faut attribuer au radical le signe qu'a la quantité $(^y - a\hat{o})$. Nous traiterons séparément les cas suivants : 1) X est positif ($a? > 0$). De même $(1 - x) > 0, \{n - x\} > 0$. a) $^y - ad < 0$. «) $n > 1$! ' $a? < 1$. Selon l'équation (3) $x > j ^ - ^ \rightarrow \pm 1/$) parce que $\hat{y} > 0/ ^ > 0$ et $^ > 0$. Ainsi, parce que $n > 1; a? > (1 + V)^*$ Il s'ensuit que, x étant inférieur à 1, il faut employer le signe — devant le radical, $/\hat{i} l > n \setminus * X < n$. De la même manière que ci-dessus, nous trouvons $x > \{n + V\}$. Ainsi, il faut aussi dans ce cas employer le signe — , x étant inférieur à n. b) $^y - \ll (') . > 0$. Dans ce cas, selon (3), $x =$ quantité négative i $V^$, mais comme nous avons prétendu $x > 0$, il faut choisir le signe + du radical. 2) X est négatif ($a? < 0$). Les inégalités de condition $1 - a? > 0$ et $n - a? > 0$ sont donc vraies en elles-mêmes. Au contraire, il faut employer les inégalités $^ + a; > 0, p + x > 0$. Laissons $p < q^$ il faut donc que la valeur numérique $[a;]$ de $\hat{u}p$ soit inférieure à p. a) $^y - \ll (f < 0$. Selon (3) $x =$ quantité positive + Y^* Ainsi, il faut choisir le signe — , pour que x soit négatif, ce que nous avons supposé, b) $^y - t\hat{a} > 0$. Dans ce cas, on démontre, comme dans le cas 1 a, que $x =$ (quantité négative numériquement supérieure $^ p$) i Y^* Ainsi, il faut admettre le signe -f- du radical, si l'inégalité $[a?] < p$ pourra être satisfaite. Il faut donc dans les cas 1 a et 2 a employer le signe — du radical, et dans les cas 1 b et 2 b le signe +• Ainsi, si $^y - \ll rf < 0$, il faut choisir le signe négatif du radical; si au contraire $^y - \ll cr > 0$, il faut admettre que le signe du radical est positif. Ce qui coïncide évidemment avec la règle donnée ci-dessus sur le signe du radical.

25 Si maintenant, a , f , y et ϕ sont les coefficients d'activité de quatre corps $AB^{\wedge}AD$, CB et CD et que le produit ad des coefficients de deux corps conjugués soit beaucoup plus grand que celui $f y$ des corps opposés, on trouve réalisé un cas d'une très grande importance, valable pour un équilibre des quatre corps acide, base, sel et eau. Selon la formule (2), si les quantités mêléeâ de l'acide, de la base et de l'eau sont 1, n et p équivalents, il se forme x équivalents de sel et d'eau, où: $(p + \wedge) 0? = \wedge (1 - \alpha) (n - a)$, (5) Pour les acides et les bases forts, — est un nombre portant îi plusieurs millions, a ; est, d'après le précédent, toujours inférieur à 1 et à w , ainsi il faut pour la satisfaction de l'équation,, que $(1 - x) (n - x)$ soit un nombre très petit *), c'est-à-dire que x soit à très peu près égal à 1 (si $7i > 1$) ou égal à n ($1 > n$).

24. Si on mêle un acide (fort) à une base (forte) $^{\wedge}$ ils se joignent pour la plus grande partie à un sel de telle manière qu'il se forme toujours une quantité de sel un peu plus petite (en équivalents) que celle de Vhydrate, dont on a ajouté la plus petite partie (toujours en équivalents)* Cela se fait voir de la manière la plus nette si l'on calcule quelques exemples numériques. A ce dessein, nous avons exécuté des calculs sur les mélanges, d'une part d'une base forte (soude caustique) avec un acide fort (acide azotique), de l'autre part d'une base faible (anamonique) avec un acide faible (acide borique). Les chiffres, que nous avons employés, ont été pris du § précédent, en admettant que la conductibilité moléculaire du borate d'ammonium soit égale à celle du carbonate d'ammonium (hypothèse qui doit être approximativement juste). Ainsi, nous avons calculé que, si on mélange 1 équivalent de l'acide à n équivalents de la base dans 100 équivalents d'eau, les quantités nommées ci-dessous du sel se forment. 1 équivalent d'acide azotique et « 1 équiv. d'acide borique -) et n équiv. de soude caustique, ' équiv. d'ammoniaque. $n - \wedge 1$ 1. 2. $\alpha = 0,4999981$. $0,998659$. $0,999998$. n $V\hat{\alpha} - 0,245$. 1. $0,404$. 2. $0,634$. 3. $0,741$. 0 Si p n'est pas excessivement grande. $\wedge$) Ici l'acide borique $H^{\wedge}O^{\wedge}B$ est prétendu monobasique (d'après M. Thomsën).

26 AKRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. Ce que nous venons de dire s'applique spécialement à la formation des sels d'une base et d'un acide forts, quand même la quantité d'eau, présente à la réaction, serait très considérable. De l'exemple ci-dessus (la formation de $\text{NaAzO}^{\wedge}$), ainsi que de la proposition 24, nous allons tirer cette observation valable pour les sels des acides et des bases fortes: 25. La quantité de sel formée lorsqu'on ajoute une base forte à un acide fort, est sensiblement proportionnelle à la quantité de base ajoutée, jusqu'à ce que V acide soit saturé, après quoi la formation de sel cesse sensiblement. Un aspect entièrement autre présentent les chiffres calculés pour la formation d'un sel à constituants faibles, tel que le borate d'ammonium. Dans ce cas, le — n'est pas si excessivement grand, de sorte que pour des quantités d'eau {p} assez considérables, il ne faut pas que l'une des expressions $1 - x$ et $n - X$ de l'équation (5) soit sensiblement nulle. C'est-k-dire, quoiqu'il y ait de l'acide en excès, la dose libre de la base est pourtant sensible et vice versa. Dans ce cas- ci, nous appliquerons l'équation (4), en supposant que toutes les quantités y renfermées, hormis les x et n , soient des constantes et que q (la quantité de sel dès le commencement) soit nul. Cela a été sensiblement réalisé dans les cas cités. Nous trouvons la relation suivante: $dn - dx \frac{dx}{1 - x} \frac{dx}{n - X} \frac{dx}{1 - X} P^{\wedge} i^{\wedge}$ qui différenciée à l'égard de x donne: $d:hi \frac{dx^{\wedge}}{dx} \frac{1}{1 - x} \{n - xy \ 0. - xy \ ip^{\wedge} xy \ x^{\wedge}$ ou en remplaçant $dn^{\wedge} \frac{dx}{dx} \frac{dx}{n - X}$ par sa valeur, tirée de la première équation: $\frac{dx^{\wedge}}{dx} \frac{1}{1 - x} \frac{1}{n - X} \frac{1}{1 - X} \frac{1}{P^{\wedge} i^{\wedge}}$ (1 — ar)» "■ (1 — a?)(pH-a?) "■ a-(1-a-) "x(p^x)i

27 Les quantités $Xy (n - x)^{1 - x}$ et $(p + ;i?)$ étant essentiellement positives, il faut que toujours Cela se peut rendre en mots de la manière suivante: 26. Si Von ajoute une base (faible) à un acide (faible) ou vice versa, il faut pour la formation d'une même quantité de sel (dx), une quantité de base d'autant plus grande (dn) que la formation du sel a procédé plus loin. De plus, équation (4) fait voir que, si $n > 1$, le facteur de dx , dans le membre gauche, n'est pas d'une grandeur très considérable, parce que $1 - a$ diffère sensiblement de zéro; ainsi $-^$ aura une valeur positive sensible même pour $\ll > 1$, ce qui veut dire: 27. Si Ton ajoute une base (faible) à un acide {faible) ou vice versa, la formation de sel se continue sensiblement, même après que le nombre des équivalents du corps ajouté a surpassé celui de l'autre corps. Les chiffres calculés pour l'acide borique et l'ammoniaque indiquent clairement ces propriétés de la formation de sel, si l'acide et la base sont tous les deux faibles. Entre les deux exemples cités, se trouve une foule de transitions, qui sont réalisées en mêlant un acide fort à une base faible ou vice versa. Tout dépend de la grandeur du facteur — du membre droit de l'équation (5), ainsi que de la valeur plus ou moins grande (p) de l'eau, présente à la réaction. Les lois déduites ci-dessus ont, depuis longtemps, été bien connues par les chimistes. Elles sont fondamentales et se retrouvent dans la plupart des réactions, c'est-à-dire dans toutes les réactions des électrolytes. Si, dans l'équation (5), le facteur — est un nombre assez petit, comme selon toute probabilité il l'est pour les alcoolates *), la quantité de sel formé sera à peu près égale à zéro. Ainsi, si on mêle de l'alcool et une base quelconque, il ne se forme *) Selon tous les auteurs, l'alcool est un conducteur de l'électricité fort inférieur à l'eau. Au contraire, la conductibilité de l'alcoolate est comparable à celle de l'hydrate. ("Voir mon ouvrage sur la conductibilité des solutions alcooliques).

28 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES II. que très peu d'alcoolate. Mais d'après la loi 23, l'équilibre final ne dépend que des quantités relatives des ions qui y sont renfermés. Ainsi, si l'on ajoute de l'eau à un alcoolate, il se détruit, et il se forme de l'alcool et de l'hydrate. Ici, les rôles sont changés; l'eau est un acide plus fort que l'alcool, ainsi il faut que l'eau déplace à la plus grande partie l'alcool, comme l'acide azotique déplace l'eau d'un hydrate, ce qui se trouve en pleine concordance avec la réalité. Ce qui y a de commun pour tous les cas, c'est la nécessité de regarder l'eau comme un acide (ou si on aime cela mieux comme une base), qui concourt avec les autres acides (ou bases) renfermés dans l'équilibre. Comme selon l'équation (4), $-j$ est toujours une quantité négative, on peut en tirer la conclusion que la présence d'un sel $\{q\}$ a toujours une influence contraire à la formation du même sel, comme se comporte aussi l'eau. Cependant, la quantité de sel, présente aux réactions, est en général assez petite pour que cette influence ne soit pas notable. § 7. Cas importants de la décomposition double. Des formules simplifiées indiquées par un $\wedge$ a), on peut sans difficulté déduire quelques propositions importantes. De la formule (2 a) $(1 - x)(n - x) \approx -x^2$ on trouve par une discussion, analogue à celle qui précède la proposition 24, que si on mélange deux corps AB et CD les corps AD et CB se forment aussi et cela dans une proportion d'autant plus grande que le quotient $\frac{n}{x}$ est plus grand. Selon l'équation (4 a), $-j$ est toujours positif, ainsi: 28. Plus on ajoute d'un corps à un équilibre plus les corps opposés seront formés. Donc, si ce corps est de l'eau, que l'on ajoute à un sel, on a immédiatement la conséquence suivante: 29. Tout sel dissous dans de l'eau se divise partiellement en acide et en base. La quantité de ces produits de décomposition est d'autant plus considérable que l'acide et la base sont plus faibles, et que la quantité d'eau est plus grande.

29 Laissons a et j être les coefficients (Inactivité du sel et de Teau, f_i et y les quantités analogues de l'acide et de la base. Donc, dans la plupart des cas, ad est énormément plus petit que Py . En conséquence, pour de petits n (en cas d'acides forts et de bases fortes, n peut sans inconvénient monter à 10,000), on peut dans la formule (3a) négliger le terme « $(w + 1)^{\wedge}$ comparaison du radical, et ainsi: $X = 1 / \wedge \cdot n$ approximativement. (6). Si au contraire, n est excessivement grand, on peut écrire le radical sous la forme: $V(\blacksquare)^{\wedge} y - \ll J - 2 / f_i y - ttâ$ et ainsi l'expression de α se réduit approximativement à: $r_{\wedge} iL_{\wedge} + 1$ ou $a := 1 - i - \wedge \wedge \wedge = 1$ (approximativement) (7). „+„.(^ Ces deux formules indiquent que: 30. A une dilution^ qui nest pas excessivement grande^ la quantité de sel divisé est proportionnelle (approximativement) à la racine car7*ée de la quantité d'eau dissolvante* 31. Un sel se divise totalement, si la quantité d* eau dissolvante devient infinie. Ce qui a été dit ici sur l'eau peut évidemment s'appliquer à tout autre dissolvant électroly tique. Sur ce sujet (la division des sels par l'eau) on lit dans l'ouvrage cité de M. Berthelot le passage suivant (1. c. p. 199) : »La marche de la décomposition par l'eau des sels des acides faibles n'est pas toujours la même. Tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfiniment avec la dose d'eau, soit en tendant vers une certaine limite Tantôt au contraire, la

30 ARHHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE
 DÈS ÉLECTROLYTES. II. La décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau». Ainsi: 1:o) les sels des acides forts (avec des bases fortes) ne sont pas décomposés. Selon la proposition 30, ils devraient l'être pourtant. Toutefois, l'exemple du § précédent montre que le sel $\text{NaAzO}^{\wedge}$, par 100 équivalents d'eau, n'est décomposé qu'à 0,13 pour cent. De telles quantités ne peuvent être observées par aucun moyen thermique (moyens que M. Berthelot a employés). Voilà la raison d'admettre, que ces sels ne soient pas décomposés du tout. Toutefois, il est très peu philosophique de prétendre que quelques-uns (la plupart) des sels soient décomposés, et que quelques autres ne le soient pas du tout, au lieu d'admettre que la décomposition actuelle ne soit pas notable, conclusion vers laquelle M. Berthelot semble incliner en quelques passages de son ouvrage cité. Au contraire, les sels des acides forts avec les bases faibles sont notablement décomposés par l'eau. Les sels ammoniacaux se comportent de cette manière-là. Dans l'ouvrage cité de M. Berthelot, il y en a une foule d'exemples. 2:o) Les sels des acides faibles sont décomposés à un degré notable. Par exemple, le borate d'ammonium l'est par 100 équivalents d'eau à 59,6 pour cent. De telles quantités sont bien notables par les réactions thermiques. Cependant, selon ce qui vient d'être dit, la décomposition doit être illimitée. La raison pourquoi M. Berthelot, dans certains cas, n'a pas trouvé qu'une décomposition limitée consiste probablement en ce que les expériences thermiques ne permettent pas d'employer plus de 1,000 équivalents d'eau, et en ce que la décomposition est, dès le commencement, proportionnelle à la racine carrée de la quantité d'eau ajoutée (plus tard encore moindre), par où la première dose d'eau a un effet égal à celui des trois doses suivantes etc. 3:o) Quant aux sels dont la décomposition est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau, ils sont de tels pour lesquels $\text{fiy} < \text{ad}$ (alcoolates p. ex). Concernant ces sels, nous en avons parlé assez dans le § précédent. Nous pouvons nous dispenser d'indiquer l'importance de la proposition 29 pour la chimie, spécialement pour la chimie physiologique, car M. Berthelot l'a déjà fait valoir avec

31 beaucoup de force. Et pourtant, il n'admet pas la proposition générale de la décomposition des sels par Teau. Nous n'en voulons mentionner qu'une seule application. Il a tou~ jours été très difficile d'expliquer la présence de Tacide chlorhydrique dans l'estomac, ainsi que la raison de l'alcalinité du sang. Si l'on sait maintenant que les chlorures (spécialement NaCl), qui sont en grande quantité amenés au corps, sont en partie décomposés, dans une solution atténuée (comme dans le cas actuel), il suflSt d'admettre que les bases (NaOH) sont emportées à un degré plus haut que l'acide chlorhydrique (par de l'osmose etc.) pour reconnaître l'explication du fait mentionné. Une application analogue do la proposition 29 peut être employée dans d'autres cas semblables^). Comme nous l'avons remarqué, dans ce qui précède (voir la note du § 3), on peut objecter à l'hypothèse de WiLLiAMSON et de Clausius, ainsi qu'à toute autre théorie de l'électrolyse ^), que les ions doivent réagir chimiquement sur le dissolvant pendant le temps de leur passage à travers de celui-ci. Un essai d'éviter ladite difficulté a été fait par M. Hittorf^). Il fait allusion à la grande vitesse avec laquelle les ions traversent le dissolvant, de même à ce que les ions sont soumis aux attractions des ions contraires. Ces deux circonstances nous feraient comprendre pourquoi les ions ne sont pas attaqués par le dissolvant. Déjà à un examen peu profond, on trouve ces essais d'explication moins satisfaisants. Quant à la première raison, M. KoHLRAUSCH *) est arrivé à la conclusion que la vitesse des ions ne peut être comparée en grandeur à celle que possède une petite boule de potassium, flottant sur deti'eau. Si par exemple, une force électromotrice d'un volt agit sur une solution de KCl (très atténuée), longue d'un mîUim., les ions n'auront qu'une vitesse de Y^^ millim. par seconde. Les vitesses présentées par la réalité sont, en général, beaucoup 0 A notre demande sur la valeur de cette explication, M. HammabSTEN, professeur à l'unlverHité d'Upsala, nous répondit, qu'il serait avantageux pour la chimie physiologique qu'en ce point la théorie développée ici fût acceptée. Nous lui rendon» des grâces sincères de ce rensiegnement important. 2) Voir: Wûllnee: Compendium der Physik T. II. p. 522 ^879). ') Hittorf: Pogg. Ann. T. 103 p. 16 (1858). **) KohlrAusch: Wied. Ann. T. 6 pp. 199 et suiv. (1879).

32 arrhenius, la conductibilité galvanique des ÉLECTROLYTES.

II. plus petites, en vertu des grandes dimensions de la colonne liquide, traversée par le courant. Si au contraire, on admet une attraction entre les ions positifs et négatifs, il est difficile de voir comment cela pourra empêcher les ions d'être attaqués par le dissolvant. Du reste, cette manière de voir est incompatible avec le fait, extrêmement bien constaté, que la - quantité d'électrolyte décomposé est proportionnelle à l'intensité du courant (la proposition 17 ci-dessus). Nous venons de voir combien est petite l'influence du dissolvant (en cas de sels des acides forts et des bases fortes), même si le dissolvant se trouve présent en quantité très considérable[^]). Et pourtant, la théorie qui prétend cela est basée sur l'hypothèse de Clausius et de Williamson. Qu'un fluide soit électrolysé ou non, la différence, à l'égard des mouvements des ions, n'est autre que celle que leur Toie est un peu altérée. Mais la relation des ions au dissolvant reste la même. Ainsi la difficulté [^] qui est inhérente à toute autre théorie de V électrolysé, savoir qu'une réaction chimique doit se faire entre le dissolvant et les ions, disparaît si Von admet l'hypothèse de Williamson et de Clausius, aussitôt que les développements théoriques faits ci-dessus y sont réunis. § 8.

Equilibres plus compliqués. En général, le cas dans lequel quatre électrolytes seulement établissent un équilibre chimique est assez rare. Le cas le plus fréquent est celui où six ou neuf électrolytes agissent les uns sur les autres. Pourtant il n'y a pas de difficulté à établir les équations générales, valables pour un système de n électrolytes, combinés de v ions positifs et de n ions négatifs. Laissons ces électrolytes être les suivants : [^])

Evidemment, on a omis, dans les calculs, l'activité de Teau, insignifiante en comparaison de celle des autres électrolytes, renfermés dans une solution saline. Si du potassium est mis en présence de l'eau, elle ne concourt avec aucune autre électrolyte, et ainsi l'influence de la petite activité ne se fait pas voir.

The text on this page is estimated to be only 16.88% accurate

BIHANO TILL K. ST. VBT.-AKAD. HANDL. BAND S« N:0

14« 33 Ix $\wedge^{n-1}$ I. J, I,J, I,J, hJ, I,J, I,J, I,Jz hJx hJt hJz lyJ $^{\wedge}$ I,Jz A $\bullet^{\wedge n-1}$ I.Jn et leurs coefficients d'activité les suivants a. (1) (2) a a 1 (1) 2 (1) 8 a a a 1 (2) 2 (2) 3 a a a (3) i (8) 2 (3) 8 $\wedge^{(1)}$ $\wedge^{(2)}$ J8) »'-l f— 1 r— 1 a (1) $\wedge^{(2)}$ $\wedge^{(8)}$ a a a (n-l) Jn) a a. 1 (n-l) 2 (n-l) a a 1 (n) 2 («) (n-l) (n) f— 1 y— 1 $\wedge^{(n-1)}$ $\wedge^{(n)}$ a a V V De plus, laissons le nombre d'équivalents, renfermaés dans la solution dès le commencement, être: m m ra. (1) 1 (1) 2 m m m (2) 1 (2) 2 (2) 3 m m w (8) 1 (3) 2 (8) 3 (1) $\wedge^{(2)}$ $\wedge^{(3)}$ V — 1 V — 1 v—\ in (1) m « m (n-l) (n) m w 1 (n-l) 2 (»-l) 3 m m m 1 (n) 2 (n) 3 m $\wedge$ m , y — 1 V — 1 An-1) in) m m y y

The text on this page is estimated to be only 21.44% accurate

34 AERHBNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DBS
 ÉLECTROLYTES. II. et le nombre d'équivalente des mêmes électrolytes
 formés de nouveau à la fin de l'équilibre $X X X$. (1) J_2 (8) $X X 1 1 1$ (1) 2
 $(2)^2 - r$ (1) „(2) „(3) $X 3 X$. (1) (2) (3) $X X X^{\wedge}$ (1) (2) (8) $XXX V V V X$
 $(n-1)$ in) $X X$. $1 (n-1) 2 (n-1) X^{\wedge} X X 1$ («) $2 (n) S (n-1) (n) y - 1 i / - 1 (n=1)$
 $(n; X X V V (3)$ De plus, nous appelons la quantité $a^{\wedge\wedge\wedge} I 7 n^{\wedge\wedge} +^{\wedge\wedge} M = r$ la
 masse active de l'électrolyte $J^{\wedge} J^{\wedge}$ renfermée dans l'équilibre final. De la
 même manière qu'au paragraphe 6 ci-dessus, nous trouvons des équations
 analogues à l'équation (1) du paragraphe cité. Si nous avons le schème: (1)
 $\ll .^{\ast} \backslash T 1 (n-1) T 1 2 (n-1) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot V 1' - 1 \cdot \cdot \cdot v - 1' (n-1) \cdot ^{\wedge} y - 1 T V -$
 $V r V T V (n-1) T 1 /$ et posons: $p^{TM} v q^{\wedge n} r = j \geq i g \gg n 2-1$ et

The text on this page is estimated to be only 27.35% accurate

BIHAN6 TILL K. SV. VET.-AKAD. HANBL. BAND 8. N° 14.
 36 ces équations mentionnées seront de la forme: $\mathbf{ZZ}' = E'X$ Cette formule se transforme en la suivante: m Par transformation cyclique nous trouvons les formules: 0) (t) (•) Tp Tp Tp ZVp De là on déduit des formules du type: (1) •. (') Vp $\mathbf{f_r}$ De la même manière, nous trouvons (par transformation cyclique) : $Ti r_2 _ \wedge'' _ _ '***$ Et ensuite, nous sommes conduits aux équations finales suivantes : $r^\wedge _ _ r^\wedge _ _ r^\wedge \wedge^2 ' _ 2 _ 12 / A \setminus -$. (») *. (2) « (n) $V'^\wedge; ' \wedge^3 \wedge^3 \wedge^3$ qui sont évidemment (n — 1) (y — 1) équations indépendantes. Mais il y a nv quantités inconnues $a^{\wedge\wedge}K$ qui sont cherchées. Ainsi, il faut encore pour la solution complète du problème $nv - (n - 1) (v - 1) = n + y - 1$ équations nouvelles. Ces équations ne sont pas difficiles à procurer. Observons, en effet, que la quantité (= nombre d'équivalents) d'un ion J_j , ainsi que celle d'un ion $J^\wedge$ ne peut pas être altérée par les réactions. De là il suit que:

36 AERUENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. II. $2x^+ = 0$ et $la''' = 0$. (B) dans lesquels on peut varier p de 1 à v et j^+ de 1 à n . Ainsi, nous avons évidemment « + v équations nouvelles. Mais comme il n'en fallait que $n + v - 1$, une des équations ci-dessus n'est pas indépendante. Cela se voit aisément de la manière suivante. Si Ton somme les équations $2x^+ = 0$ entre elles et les équations $2x^{++} = 0$ entre elles, on trouve la même équation toutes les deux fois. Ainsi, si Ton connaît $n + y - 1$ des équations ci-dessus, on peut en déduire l'équation restante. De sorte que seulement $n + V - 1$ de ces équations sont indépendantes. Donc, nous avons toutes les équations nécessaires pour la solution du problème. L'équation générale du système A est de la forme » (9) *. («» OU ce qui est le même ' V ' ' P \ ' p ' ' p \ ' Cette équation contient la proposition suivante: 32. Quand Véquilibre s'est établi entre un nombre quelconque (Télectr oh/tes, le produit des masses actives de deux électroIl/tes conjugués est égal au produit des masses actives de leurs deux électrolytes opposés^ tout comme si les autres éUctrolytes ne seraient pas présents. Cette proposition extrêmement simple contient la solution du problème général: Si on mélange un nombre d'électrolytes quelconque dans des proportions quelconques, quelles réactions s'effectueront? Par une discussion analogue à celle qui précède la proposition 24, on reconnaît sans difficulté que: 33. Les corps possédant les coêjlciétits d'activité les plus petits ont la plus grande probabilité d'être formés au dépens des corps opposés. § 9. Applioations du paragraphe précédent. En réalité, le cas se présente le plus souvent que deux électrolytes, dont les quatre iones sont dissemblables, sont per

37 rais de réagir Tun sur Tautre dans un dissolvant peu actif (le plus souvent: de l'eau). Nous allons en considérer quelques cas spéciaux importants: 1) Les deux électrolyt^s sont un acide très actif et le sel d'un acide moins actif. Supposons que les quantités soient, dès le commencement, n et 1 équivalents. Si donc, Teau n'était pas présente, on aurait Téquation d'équilibre: $(n - a)\{1 - \alpha\}ad = \alpha^{\wedge}fiy$, (2a) Mais à cause, de la présence de Teau, les sels, dont les quantités seraient $1 - a$ et $\wedge$, font un équilibre avec Teau, leurs acides et leurs bases respectifs. Ainsi, de petites quantités en sont décomposées par Teau, et les quantités $(1 - a)$ et a seront un peu diminuées, spécialement $(1 - a)$, le sel de l'acide moins actif. Laissons les quantités ainsi réduites être et -. De même, les quantités des acides réactifs $n - x$ et x seront un peu augmentées par ce procédé, spécialement la dernière. Laissons les quantités actuelles être $X\{n - x\}$ et q, x . Pourtant le calcul indique que le plus grand / des quantités % et $i/;$, ainsi que i et $\wp$, n'est pas un nombre notablement différent de 1 que si aS est excessivement grand en comparaison de $fiy^{\wedge}$). L'effet total de l'eau est de diminuer un peu le rapport entre ces deux nombres dans l'équation (2a), comme on peut voir sans difficulté. Posons pour plus de simplicité $— . — ^ \sim 5y * ^*$ Donc, nous avons prouvé que z ne diffère pas sensiblement de l'unité, si Py est comparable en grandeur à ad . Si au contraire, ad est excessivement plus grand que $/\hat{y}$, t différera de l'unité, mais $— . x$ sera pourtant un nombre énormément grand ; de sorte que dans l'équation actuelle $(n - x)\{\sim x\}j;^{\wedge}.T = ^x'^{\wedge}$ il faut supposer x à peu près égal à w ou à 1 (si $w > 1$). . Le rôle de Veau consiste à entraver un peu le procédé et peut, a voir en grande être négligé[^]). Nous sommes donc autorisé d'énoncer la proposition suivante: ') Un examen superficiel du § 5 fait voir que les quantités $i/;$, $\hat{A}$ et $(>)$ sont en effet insensiblement différentes de l'unité. Voir spécialement les exemples du paragraphe cité. ' 2) La même chose peut se dire de tout autre dissolvant, dont la masse active est très petite.

38 AB&HENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. 34. Les acides plus actifs déplacent les acides moins actifs dans les solutions de leurs sels. Voilà la proposition qui, valable pour les bases aussi *), est trouvée dans le paragraphe 5 si. bien concorder avec la réalité. 2) Les deux électrolytes sont deux sels fort peu décomposables par l'action de l'eau. Dans ce cas, les électrolytes opposés sont de la même nature[^]). Comme, maintenant, les coefficients d'activité de ces sels ne diffèrent que très peu entre eux, il faut que dans l'équation $\{n - \alpha\} (1 - \alpha) a^0 = \alpha^{\wedge}$ (où a ait une grandeur comparable à celle de $(n - a)$ ou $(1 - \alpha)$). Ainsi, un [^]partage sensible des bases entre les acides s'effectuera. 35. Si deux sels, dont les quatre ions sont différents[^] sont dissous dans de l'eau {ou dans un autre dissolvant}[^] les deux autres sels possibles se formeront à un degré tel que leurs quantités seront comparables aux quantités des sels primitifs[^] lorsque les quatre sels ne sont pas notablement décomposés par le dissolvant. Cette proposition fort souvent vérifiée, exprime une opinion généralement acceptée par les chimistes. (Voir aussi l'ouvrage cité de M. Berthelot.) 3) Si au contraire, l'un des quatre sels possibles est à un haut degré décomposable par le dissolvant (ce qui est le cas s'il est formé d'un acide faible et d'une base faible), mais non pas les autres[^]), laissons ledit sel être celui dont le coefficient est f . Un équilibre s'établira donc entre ce sel, son acide, sa base et le dissolvant de telle manière que seulement une certaine fraction — reste comme sel dans l'équilibre de la quantité qui s'y trouverait si le sel ne serait pas décomposé. Ainsi, l'équation (2a) prendra la forme $a^2 \{n - \alpha\} \{X - x\} a d = \alpha^{\wedge} - f y^0$ La démonstration pour les bases se fait évidemment de la même manière. [^]) Dans' ce cas, c'est évident qu'on peut totalement négliger le dissolvant. ®) Qu'il faut supposer composés de la manière suivante: Le sel conjugué audit sel, d'un acide fort et d'une base forte; les deux sels opposés, l'un, d'une base forte et d'un acide faible, l'autre, d'une base faible et d'un acide fort.

39 Donc, α sera d'autant plus grand, que q est plus grand ($q > 1$), c'est-à-dire : 36. Dans des solutions de deux sels, dont l'un est constitué d'un acide fort et d'une base faible. L'autre d'un acide faible et d'une base forte, les acides forts s'unissent de préférence aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles. Les sels des derniers sont naturellement en grande partie décomposés par le dissolvant. Cette proposition a été expérimentalement démontrée par M. Berthelot, dans l'ouvrage duquel le passage cité se retrouve *). 4) Si deux acides faibles concourent pour une même base, M. Berthelot croit avoir constaté qu'un partage sensible s'effectue. Selon ce qui vient d'être dit, ce cas doit être un cas spécial de 1), de sorte que si les acides sont à peu près également forts, un partage se fait; si au contraire, l'un d'eux est beaucoup plus fort, il s'empare de la partie de la base, incomparablement la plus grande. Aussi, l'ouvrage de M. Berthelot donne des exemples des deux cas. Ainsi, un partage se fait entre les acides cyanhydrique et borique, et le phénol du phénate de potassium est déplacé par de l'acide borique (1. c. p. 623). § 10. Influence des sels acides. Les sels, dits acides, sont en général totalement décomposés par l'eau, d'une quantité assez grande. Selon M. Hittorf, les phosphates acides seraient exceptionnels. Pourtant nous avons prouvé que le sel $\text{NaH}^+\text{PO}_4^-$ est en partie décomposé à de grandes dilutions. (Voir I § 19). Les ions des sels acides sont d'une part le métal et de l'autre part le reste de la molécule. Si donc, on mêle de l'acide sulfurique avec du sulfate de sodium p. , ex., une partie de NaHSO_4 se formera. Mais le NaHSO_4 se comportera comme un autre sel (ne donnera pas H comme ion). De sorte que la partie de l'acide sulfurique contenue dans le NaHSO_4 n'aura aucun effet, c'est-à-dire, elle sera totalement inactive (par complexité). Ainsi, il s'établira des équilibres qui ne concorderont pas avec ceux calculés d'après le coefficient d'activité de H^+O^- donné ci-dessus. Ainsi, un équivalent d'un acide, qui forme *) Berthelot: 1. c. p. 712. *) Hittorf: Pogg. Ann. T. 106 p. 539 (1858).

40 ABKHINIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLBGTROLYTB8. II. des sels acides (tels que les acides sulfurique, oxalique etc.), ne peut pas (à peu près) complètement déplacer un équivalent d'un acide plus faible de son sel (comme le prétend la proposition 33). Des exemples de cette circonstance se retrouvent au paragraphe 5. Gela arrive aussitôt que la quantité de Tacide ajouté est trop petite pour le développement complet des sels acides possibles. Voilà le fait par lequel M. Berthelot se croit autorisé de nier Timportance de Tavidité, adoptée par M. Thomsek. Si au contraire, cette limite est surpassée, le procédé se fera de la manière normale. Un grand nombre d'exemples de cette circonstance se retrouvent dans l'ouvrage cité de M. Berthelot, (voir: 1. c. p. 219). Le calcul des quantités relatives des électrolytes renfermés dans un équilibre, où se trouvent des sels acides, se fait de la manière indiquée ci-dessus. Seulement, il faut observer que, si l'acide est r- basique et qu'un sel acide se forme dans lequel ç atomes H de l'acide sont remplacés par un radical métallique, il se perd, pour chaque équivalent de sel acide formé, —équivalents de l'acide. L'équation (2) aura donc la forme; $(1 - \alpha)(n a)_{ad} = \{q + x\} \{p H - ai\}^y$, où n est le nombre d'équivalents, ajoutés dès le commencement, de l'acide, et 1, p et j sont les les quantités analogues appartenant à la base, à l'eau et au sel. S'il se forme simultanément plusieurs sels (acides et neutres), le calcul sera plus compliqué, ce qui se voit le plus nettement à l'aide d'un exemple. Ainsi, supposé que l'on ait, dès le commencement, du $B^{\wedge}SO^{\wedge}$ et du KCl, il se formera du $KHSO^{\wedge}$, du $^{\wedge}2504$ et du HCl. Si les nombres des équivalents de $H^{\wedge}SO^{\wedge}$ et de KCl sont n et 1 resp., et qu'il se forme α équivalents de $K^{\wedge}SO^{\wedge}$ et y équivalents de $KHSO^{\wedge}$, l'équation (2a) prendra la forme: $(1 - ^{\wedge} - y)(n - a - 2i/a)^{\wedge} = (a f_i + y f_i^{\wedge}) \{x H - y\}y$, où les $a f_i$ $f_i^{\wedge}$ et $\hat{a}$ sont les coefficients d'activité des KCl $\backslash K^{\wedge}SO^{\wedge}$ $KBSO^{\wedge}$ HCl et $\backslash H^{\wedge}SO^{\wedge}$. Entre les $^{\wedge}$ et y, il y a une relation, qui est aussi une fonction des quantités présentes à l'équilibre des acides libres, du sel neutre et dû dissolvant; relation dont il reste encore à déterminer la forme par des méthodes expérimentales.

41 § 11. ESquilibre des systèmes hétérogènes. Les propositions que nous venons de déduire peuvent s'appliquer sans plus de façons aux systèmes homogènes, c'est-à-dire à de tels systèmes d'électrolytes où ceux-ci sont uniformément mêlés entre eux. Au contraire, si un système est hétérogène, de manière que l'un des électrolytes (on quelques-uns) soit séparé de la solution soit sous forme solide, soit sous forme gazeuse, ces électrolytes ne peuvent agir sur l'équilibre. Ainsi, nous participons aux idées de Berthollet, que »les corps ne réagissent l'un sur l'autre que quand leurs particules les plus petites sont en contact intime«, c'est-à-dire qu'il faut pour la réaction que les corps soient dissous dans un même milieu. Ici, nous allons citer un passage de Williamson *), qui lui aussi adhéra complètement aux idées de Bebthollet. ^Supposons que nous mélangerions de l'acide chlorhydrique avec du sulfate d'argent, dissous dans de l'eau, il se fera au premier moment un partage de la base entre les acides, de manière que les quatre composés $\text{SO}^{\text{flj}} \gg ^{804-4^2} \gg \text{ClAg}$ se forment. Donc, il est évident que le dernier composé, en vertu de son insolubilité dans de Peau, se séparera de la sphère des réactions, limitée par la solubilité. Les trois composés, restant dans la solution, continueront d'échanger leurs parties constituantes et occasionneront une formation de nouvelles quantités de ClAg, jusqu'à ce que toutes les parties continues dans la solution se soient unies en ce composé, dont une très petite partie seulement reste dissoute dans la sphère des réactions». Maintenant, abstraction faite de l'activité du dissolvant, ce qui dans les cas ordinaires, peut sô faire sans trop d'écart de la réalité, admettons que, de quatre corps formant un équilibre, savoir $\text{IiJ}^{\text{I}} \text{I}^{\text{J2}} \text{I}^{\text{I}} \text{I}^{\text{I}} -^2 * ^2$ (dont les coefficients d'activité sont o, /?, y et d), un est peu soluble {I2J2 V^^ ^^O- Dans ce cas, une quantité donnée k seulement est dissoute dans le liquide selon des lois bien connues. S'il se forme de nouveau une certaine quantité de $\text{I}^{\text{J}} \text{I}^{\text{I}} k$ restera pourtant constant, vu qu'une quantité, égale à celle qui vient de se former, se précipite. De même, si une certaine quantité de I2J2 disparaît de la solution, une quantité, égale à celle qui vient de disparaître du précipité ^) Williamson. Ann. de Ch. et Pharm. T. 77, p. 37 (1861).

42 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. $I^{\wedge}J^{\wedge}$, sera dissoute. (S'il ny aurait pas de précipité au fond du liquide, le système ne serait pas hétérogène). Ainsi, si nous avons, dès le commencement, mêlé la quantité 1 de $I^{\wedge}J^{\wedge}$ (toujours en nombre d'équivalents) avec une quantité quelconque de $I^{\wedge}J^{\wedge\wedge}$ l'équation (2a) aura la forme $(1 - a?)$ of . $i(\hat{i} = x^{\wedge\wedge}y^{\wedge}$ où X est le nombre d'équivalents formés de $lyT^{\wedge}$ et de $ZjJj$ (tous les deux supposés solubles). A causé de l'insignifiance de h) $I^{\wedge}J^{\wedge}$ étant peu soluble), il faut, que x soit très petit (si $y^{\wedge}$ est comparable en grandeur à aS), Exactement de la même manière, la déduction peut se faire, si $72^{*^2} s^{\circ}$ sépare de l'autre système sous forme gazeuse. Dans ce cas-ci, $72^{*^2} P^{\circ\wedge\wedge}$ même disparaître totalement, si on l'écarté continuellement de la surface du liquide. Donc, $fc = 0$ et en conséquence aussi $a? = 0$ (car $f\hat{i}$ et y sont supposés différer de zéro). Ainsi, nous avons donné une déduction analytique des lois de Berthollet: 37. Si des quatre corps $/i\langle/i, ^{\wedge}Jj' A^*A^{\wedge\wedge} -^2^{*^2}\rangle$ $^{\wedge\wedge} -^2^{*^2}$ a de telles propriétés physiques qu'il se sépare à la plus grande partie ou totalement de l'équilibre il se forme de préférence ou exclusivement le corps $I^{\wedge}J^{\wedge}$ et le corps conjugué $/i\langle/i$, et les corps opposés à un degré insignifiant ou nul. Ce sont de telles idées qui, en dépit de la thermochimie »font encore lois $^{\wedge}$) dans la science», par ce qu'elles ont été vérifiées dans un nombre énorme de cas. Si quelqu'un autre corps serait peu soluble dans le dissolvant et se trouverait comme précipité, de sorte que le système serait hétérogène à l'égard de ce corps aussi, il faudrait évidemment admettre la masse active de ce corps égale à $k^{\wedge},a$ (a = coefficient d'activité), où $h\}$ est une constante analogue à k . De même, il faut, dans les équations du paragraphe 8, remplacer les $w^{\wedge\wedge} -I- x^{\wedge\wedge}$ par des constantes $k^{\wedge\wedge}$ si le système en question est hétérogène à l'égard du corps $I^{\wedge}J^{\wedge}$ § 12. Conséquences de la variation du coefficient d'activité dans les équilibres homogènes. Il est clair que, puisque nous avons prétendu le coefficient d'activité égal à la conductibilité moléculaire (ce qui pourtant *) Voir: Bbbthelot: 1. c. p. 668.

43 n'est qu'une approximation provisoirement nécessaire), il faut que ces deux quantités soient soumises aux mêmes variations. Quant aux variations de celle-ci, elles sont examinées à l'égard de la température et à l'égard de l'atténuation. Concernant la variation à l'égard de la pression, il n'y a aucune recherche publiée sur ce sujet; mais, il semble extrêmement probable que cette variation de la conductibilité soit insignifiante. Cela admis, il faut aussi que: 38. Tj équilibre (Tun système homogène ne varie pas avec la pression, A. cette proposition, les données de M. Bunsen[^]) et de M. Behthelot *) sont entièrement conformes. Au contraire, le coefficient d'activité (1[^] conductibilité moléculaire) s'altère beaucoup avec la température [^]). Néanmoins, si l'on ne considère que des solutions assez diluées, le cas sera relativement simple.]ja conductibilité croît dans une proportion à peu près identique pour tous les sels (environ 2 pour cent par degré). De la même manière, se comportent les bases entre elles (1,9 pour cent par degré) et les acides monobasiques BCl[^] HBr, HJ, HAzO[^] et CH[^]COOB entre eux (accroissement environ 1,6 pour cent par degré C.) mais non le H[^]SOt[^] et le B[^]PO[^] (les chiffres correspondants desquels sont 1,2 et 1,0). Supposons, maintenant, un équilibre entre deux acides *) et deux" sels, ou entre deux bases et deux sels, -ou enfin entre quatre sels, les hydrates seront toujours des corps opposés. Ainsi, abstraction faite de l'influence de l'eau, l'équilibre ne sera pas altéré par l'élévation de la température, car à t°C. l'équation (2a) aura pris la forme: $Cl - x)a\{ \backslash H- \backslash t) \{n - x)\hat{o}\{1 + ^{40} = \wedge\wedge\wedge(1 + ht)y\{1 + k^t)$ où les k sont les coefficients de température des électrolytes. Mais comme a Qt [^] appartient tous les deux ou à deux acides, ou à deux bases, ou enfin à deux sels, renfermés dans une solution atténuée, fc[^] est égal à Aj. De même k[^] et A:[^] sont égaux comme appartenant à deux sels. Ainsi, l'équation écrite ci-dessus est sensiblement égale à toutes les températures et: 1) Bunsen. Ann. d. Ch. et Pharm. T. 66 p. 81 (1848). 2) Bbrthelot 1. c. p. 76. 3) Voir: Kohlbausch, Wibd. Ann. T. 6 (1879) et la première partie de cet ouvrage. *) Exceptés le H[^]SO[^] et le H[^]PO[^].

44 ARSHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAQUE DES ÉLECTROLYTES. II. 39. Les quantités relatives de quatre corps tels que les mentionnés renfermés dans un équilibre ne varient que très peu avec la température. Cette proposition a été vérifiée par M. Ostwald entre 20°C et 100°C, pour l'équilibre de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique et des deux sels de ces acides et d'une même base. De même, il a montré que ces deux acides ont la même force entre les mêmes températures en les laissant agir sur de l'oxalate de calcium. M. Ostwald a aussi déterminé les nommés «coefficients d'affinité relative» de divers acides à l'égard de la même base. Il laissa deux acides différents réagir simultanément sur une certaine base (comme p. ex. KOH et MgO etc.). Les acides employés sont HCl, HNO₃ et H₂SO₄. Le «coefficient d'affinité relative» exprime le rapport entre les fractions de la base, dont les deux acides se sont emparés. Si on mêle KNO₃ avec HCl (de chacun, un équivalent), il se formera α équivalents de KCl et x équivalents de HNO₃, et il restera $(1 - \alpha)$ équivalents de chacun de KNO₃ et de HCl. Si les coefficients d'activité sont γ et δ respectifs, le α sera donné par l'équation $(2a) \frac{x}{1-x} = \frac{\gamma}{\delta}$ et le «coefficient d'affinité relative» de HCl : HNO₃ sera $\frac{\gamma}{\delta}$. Si au lieu de KNO₃ on prend NaNO₃ les γ et δ conserveront leurs valeurs dans l'équation citée, mais α et β auront changé leurs valeurs en α' et β' . Donc, si γ est égal à δ , α restera aussi le même, c'est-à-dire, le «coefficient d'affinité relative» aura gardé la même valeur, soit que l'on ait employé comme base de la potasse ou de la soude. Mais, si γ n'est pas égal à δ , α aura aussi changé de valeur. S'il y a une formation de sels acides, il faut calculer le coefficient d'affinité relative d'après une modification de la 0

Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 16 p. 385 (1877). Probablement, c'est la même raison par laquelle l'équilibre, établi à la formation des éthers, ne varie que très peu avec la température (Bebthelot 1, c. p. 74).

45 formule 2a, modification donnée dans le paragraphe 10. Cependant, comme la relation par laquelle les quantités de sel neutre (a?) et de sel acide (y) sont liées Tune à l'autre, n'est pas bien connue et comme il est nécessaire de connaître cette relation pour le calcul, il est en général impossible de vérifier en ce cas la théorie par l'expérience. Pourtant, d'après les chiffres du paragraphe 5, on peut soupçonner que ce coefficient des acides $\text{HNO}^\wedge$: $\text{H}^\wedge\text{SO}^\wedge$ et HCl : $\text{H}^\wedge\text{SO}^\wedge$ doit être plus petit, si l'on emploie du ZnO ou du MgO comme base, que si l'on emploie du KO H ou du $\text{NaOH}^\wedge$ ce qui concorde aussi avec les expériences. Du reste par ce que le coefficient d'activité d'un sel de l'acide azotique est à peu près le même que celui du sel analogue de l'acide chlorhydrique, ce qui est valable pour les acides $^\wedge$) eux-mêmes, le coefficient d'affinité relative de ces acides doit être à peu près égal à l'unité et ne varier que très peu, si l'on varie la base sur laquelle ils sont permis d'agir; ce que l'on voit aussi d'après le tableau ci-dessous pris d'un mémoire de M. OSTWALD $^\wedge$). Tableau du coefficient (Affinité relative des acides sulfurique azotique et chlorhydrique. $2\text{HAzO}^\wedge$: $2\text{H}^\wedge\text{SO}^\wedge$ 2HCl : $\text{R}^\wedge\text{SO}^\wedge$ HCl : $\text{EAzO}^\wedge$ K 2,00 1,94 0,97 Na 2,00 1,92 0,96 $\text{NH}^\wedge$... 1,8 $^\wedge$ 1,81 0,96 Mg 1,76 1,74 0,99 Zn 1,61 1,63 0,96 Cu 1,44 1,40 0,97 En un mot, nous croyons avoir vérifié par l'expérience la règle suivante, déduite de la théorie présente: 40. Si un acide HR réagit sur le sel $\text{MR}^\wedge$ et si a et i sont les coefficients d'activité des sels $\text{MR}^\wedge$ et MR, le coefficient d'affinité relative: $^\wedge$ entre les acides HR et $\text{HR}^\wedge$ varie à peu près proportionnellement à la racine carrée du quotient -j. 0 Voir KOHLBAUSOH, WiBD. Ann. T. 6, tab. XII (1879) et § 5 cidessus. *) Ostwald: Journal fur praktische Chemie. T. 16 p. 417 (1877).

46 AKEHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUE DES ÉLECTROLYTES. II. Dans la partie précédente (I § 13), nous avons signalé que les conductibilités moléculaires des divers sels s'approchent les uns des autres, de manière qu'elles semblent, à une atténuation extrêmement grande, s'avancer vers une limite commune. Il s'ensuit que le quotient $\frac{\kappa}{c}$ se rapproche de plus en plus de l'unité, et de même, que les différentes valeurs de $\frac{\kappa}{c}$ deviennent de plus en plus égales. Voilà pourquoi le coefficient d'affinité relative: κ devient de plus en plus constant si la dilution augmente relation que M. OSTWALD (1. c.) a cru apercevoir déjà à des dilutions moins énormes. Pourtant, dans ces circonstances, il faut tenir compte d'un autre phénomène. Les coefficients d'activité des acides se rapprochent de plus en plus les uns des autres pour une dilution allant en grandissant. (Cela peut aussi se dire des bases). 41. Par cette raison les coefficients d'affinité relatives des acides se rapprocheront de plus en plus de l'unité si l'on augmente la dilution. Car si α se rapproche de 1, et γ , de $\frac{1}{2}$, α avancera aussi vers l'unité d'après la formule donnée. Aussi, à ce sujet, M. OSTWALD ⁴¹) a effectué quelques mesures, qui confirment la justesse de la proposition citée. Ses recherches sur la grandeur du coefficient d'affinité relative de H_2SO_4 indiquent qu'à des atténuations très grandes, ce coefficient est à peu près égal à celui de l'acide azotique, au moins il monte à 0,9 (celui de HNO_3 étant 1), lorsque au contraire, à des dilutions médiocres, ce coefficient est égal à 0,5 ou moindre encore. Il dit n'avoir pu effectuer de mesures précises. La raison probable de cette difficulté est à chercher dans la variation, avec l'atténuation, du coefficient à déterminer, ainsi que dans la circonstance que les mesures auxquelles il attribue la plus grande valeur, c'est-à-dire, celles à une dilution extrême, sont très difficiles à exécuter. M. OSTWALD ⁴²) a démontré la propriété analogue des bases, en admettant l'invariabilité du coefficient d'affinité relative κ des acides à de grandes dilutions. En effet, on peut 0 Ostwald: Journ. für prakt. Chemie. T. 23 pp. 517—36 (1881). ⁴¹) Ostwald 1. c.

47 donner la même démonstration pour les bases que pour les sels, car pour elles aussi l'équation de k donnée ci-dessus est valable, de sorte que si j ne s'altère pas par la variation de l'acide, employé aux mesures, k aussi est invariable au même égard. De même, on pourrait démontrer que les »coefficients d'affinité relative« des diverses bases s'approchent les uns des autres à de grandes dilutions. Quelques expériences sur ce sujet ne semblent pas avoir été exécutées. A l'invariabilité du dit coefficient des acides et des bases[^] si l'on fait varier la substance à partager, M. Ostwald ajoute une grande importance. Toutefois, celle-ci semble diminuer considérablement, si l'on fait l'observation suivante. Les bases et les acides faibles sont caractérisés par ceci que leurs exposants de dilution sont très petits. Cela veut dire que, même à de grandes atténuations, les coefficients d'activité (les conductibilités moléculaires) augmentent très rapidement avec la dilution. Si donc, on détermine leurs ^affinités relatives« à l'égard d'une base forte ou d'un acide fort, dont les coefficients d'activité ne varient que très peu avec l'atténuation, on aura à une petite dilution $\frac{f_i}{f_i^0}$ à une dilution plus grande $k = \frac{1}{A_i}$ où d et d^0 , sont les coefficients d'activité de la base ou de l'acide faible y et y^0 , de même que f_i et f_i^0 , et a et a^0 sont les quantités analogues de la base forte ou de l'acide fort, ainsi que des deux sels, le tout à deux températures différentes. Mais de ces quantités, les a et a^0 , ainsi que f_i et f_i^0 , y et y^0 ne diffèrent que très peu l'un de l'autre, lorsque au contraire $\frac{f_i}{f_i^0}$ est très supérieur à 8, Ainsi, il faut que k^0 soit plus grand que k ou: 42.

ies affinités relatives des acides et des bases faibles {comparés à un acide fort ou à une base forte) augmentent considérablement, si la dilution va en grandissant

48 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITE GALVANIQUE DES
 ELECTROLYTES. II. Voilà la raison de ne pas attribuer à ces coefficients
 d'affinité relative» ou »avidités», comme M. Thomsen les nomme, une trop
 grande importance. En les croyant constants, on semble avoir incliné
 fortement à les considérer comme des nombres fondamentaux. Aussi, les
 déterminations des divers auteurs ne concordent pas bien les unes avec les
 autres (on a employé des substances différentes au partage), vu que la
 quantité libre du corps examiné a été très variable (calculée en pour cent de
 la solution totale). 43. Comme les coefficients d'activité des -acides
 différents varient un peu inégalement avec la température, l'affinité
 relative de deux acides tels doit aussi varier avec la température. Ainsi, le
 coefficient d'activité de l'acide sulfurique augmente plus lentement que
 celui des acides monobasiques {entre autres les HCl et H₂SO₄}, d'où il
 résulte évidemment que l'affinité de H⁺SO₄⁻ comparée à celle de HCl ou à
 celle de H₂SO₄, diminuera si la température croît. Nous donnerons un
 calcul approximatif (le seul que l'on puisse produire) du phénomène. Le
 coefficient de température de la conductibilité du HCl (ou H₂SO₄),
 surpassant de 0,4 environ celui de H⁺SO₄⁻ à 20° C, le coefficient, qui est
 proportionnel à la racine carrée de la conductibilité, variera d'environ 0,2 %
 par degré C. à cette température. La valeur du coefficient de température,
 valable pour l'acide sulfurique, étant encore moindre à des températures
 plus élevées, on doit s'attendre à ce que l'affinité relative du H⁺SO₄⁻
 diminue encore plus fortement à des températures plus hautes. L'expérience
 concorde avec les raisonnements ci-dessus aussi bien que l'on puisse le
 demander. M. Ostwald a trouvé les chiffres suivants de l'affinité relative
 du H⁺SO₄⁻ à HCl à des températures différentes: k 0° C. A = 1 : 1,90. 20° 1 :
 2,00. 40° 1 : 2,02. 60° 1 : 2,37. Entre 0° et 40°, k varie d'environ 0,15 % par
 degré, lorsque la valeur approximative calculée est 0,29; à des températures
 Voir I § 14. ') On doit observer que, dans ce cas-ci aussi, la formation de sels
 acides a une influence perturbatrice, et que les chiffres n'ont pas de grande
 exactitude.

49 températures plus hautes, la variation est encore plus grande, comme le calcul l'indique. Au contraire, l'affinité relative du $\text{HAzO}^{\wedge}$ au HCl est à peu près constante (elle varie entre 1 : 1,00 et 1 : 1,02 entre 0°C . et 60°C .) en vertu de l'égalité de leurs coefficients de température (de la conductibilité). Une grande partie des observations mentionnées ci-dessus (celles qui ont égard au $\text{H}^{\wedge}\text{SO}^{\wedge}$) ont été déclarées par M. OSTWALD par la formation de sels acides à des dilutions médiocres. Nous ne voulons pas nier que cette cause ne soit aussi coopérante. Nous avons déjà, au § 10, montré qu'une diminution du coefficient d'activité en est une conséquence. Il s'ensuit que l'affinité relative k aussi doit être diminuée par la formation de sels acides. Pourtant, il semble difficile d'expliquer de cette manière-là la diminution de l'affinité relative du $\text{H}^{\wedge}\text{SO}^{\wedge}$ par l'augmentation de la température. Il semble bien plus juste d'admettre l'explication donnée ci-dessus. Enfin, nous allons considérer les phénomènes qui doivent se passer dans une solution saline, si la température s'élève. Pour cela, il faut observer que le coefficient de température (dans une solution hydratée concentrée est beaucoup plus grand que celui d'une solution hydratée atténuée. Ainsi, d'après M. KOHLBAUSCH *), les coefficients des solutions diverses sont les suivants : Acide sulfurique: concentration 99,4 % coeff. de temp. 0,0426 » » » 7,73 » » » 0,021 » » » > 0,0374 » » » 0,0099 » » » 0,0263 » » » > 0,0186 » » » 0,0210 » » » > 0,0168 » » » 0,0282 » » » 0,0188 » » » > 0,0710 » » » 0,0195 » » » > 0,0303 » » » 0,0247 0 KOHLBAUSCH: Pooo. Ann. T. 169 p. 233 et WIED. Ann. T. 6 p. 1. (1876 et 1879). Acide phosphorique : > 87,1 » :p » 4,92 Acide tartrique: > 49,53 » » » 4,95 Acide acétique: » 76,4 » » » 5 Potasse caustique: » 41,7 » » > 4,19 Soude » > 42,7 2 » > » 2,61 Solution ammoniacale: > 16,15 » » > 0,1

50 AKaHENinS, la conductibilité galvanique des

ÈLECTROLYTEa. II. Comme cette règle est sans exception connue, il nous semble permis d'attribuer à Teau, qui est aussi un hydrate, un coefficient surpassant de beaucoup les coefficients à peu près égaux entre eux des hydrates atténués *). De même, le coefficient d'une solution saline est sensiblement supérieur ii celui d'un hydrate. Si donc, nous avons les équations de l'équilibre d'une solution saline à deux températures différentes savoir: $(p + \alpha)a \cdot a^{\circ} = (\frac{1}{1 + k^t})V^{\wedge} (p + \alpha\alpha) \cdot a^{\circ} \{1 - f k^t\}(1 + k^t) = (1 - \frac{1}{1 + k^t})(1 + t^t)$ où les $(p + \alpha)a$, $x^{\wedge} \frac{1}{1 + k^t}$ et $(1 - a)lS$ sont les masses actives de l'eau, du sel, de l'acide et de la base, et A ., A_j » 3 4 sont les coefficients de température de a , $/?$, y et $\hat{o}$. D'après ce qui vient d'être dit, $k^{\wedge}$ et $k^{\wedge}$ sont plus grands que 2 * 3 - Ainsi, il faut que «le $(1 - \alpha)$ déduit de l'équation première soit inférieur à celui déduit de la seconde. Mais $(1 - x)$ signifie la quantité de sel décomposé. Nous avons donc démontré la proposition importante suivante: 44. La quantité de sel décomposé^ dans une solution est augmentée, si la température de la solution s élève. Ce qui vient d'être dit des solutions aqueuses, peut naturellement aussi se dire des solutions en des dissolvants électrolytiques (selon la loi de Hittorf. Voir: § 4). Autrefois, on a cru pouvoir déduire cette loi capitale par l'hypothèse d'uHC certaine désagrégation des molécules salines. Certes, la physique fait voir qu'à des températures élevées, selon toute probabilité, les mouvements des molécules salines, ainsi que les mouvements des constituants de la molécule, sont plus vifs qu'à des températures plus basses. Mais cela ne peut pas du tout indiquer la raison pourquoi l'eau attaque les sels plus fortement dans ces cas-la qu'à des températures moins élevées. On masque souvent les difficultés en disant que réchauffement (ainsi que la dilution) apporte à la solution une énergie étrangère, contraire aux réac^). Cette conclusion est à un certain degré corroborée par les chiffres trouvés par MM. Ayrton et Perey et cités par MM. Jamin et BOUTY dans leur Cours de Physique 3:e éd. T. IV fasc. 1 p. 109. Selon ces chiffres, le coefficient d'activité de l'eau augmente avec la température dans un rapport surpassant de beaucoup celui de tous les autres corps examinés. Malheureusement nous n'avons pas eu l'occasion de voir le mémoire original (dans les Proceedings of the Physical Society of London II, 178 (1877), de sorte qu'il nous semble trop hardi d'en tirer des arguments concluants.

51 tions chimiques. Mais quelle est donc la portée des lois chimiques, si elles peuvent être anuUées par des causes qui ne disparaissent jamais complètement et dont on ne sait pas calculer l'effet? La loi donnée ci-dessus est si généralement adoptée et vérifiée dans une foule de cas tellement énorme qu'il n'est point du tout nécessaire d'en citer quelques-uns. § 13. Conséquences de la variation du coefficient d'activité et de la solubilité dans des équilibres hétérogènes. L'influence de la variation du coefficient d'activité a une grandeur beaucoup plus considérable pour les équilibres hétérogènes que pour les équilibres homogènes. Dans ce cas-là, l'équation (2a) prend la forme: $(1 - x)a \cdot A : (\hat{f} = \alpha^{\hat{f}} y^{\hat{f}})$ où k est la quantité dissoute dans le liquide d'un corps peu soluble ou gazeux, $(1 - x)$ est la quantité de son corps conjugué, et X les quantités dissoutes des corps opposés. Les coefficients d'activité sont d , a , f_i et y resp. Nous examinerons, en premier lieu, l'influence de la pression. Si le corps dont la masse est k est un solide, on peut admettre, ce qui a une probabilité considérable, que ni les conductibilités moléculaires a , f_i , y et S , ni la constante k , proportionnelle à la solubilité du solide, soient altérées par la variation de la pression. Ainsi, α conservera sa valeur indépendante de la pression. 45. Un équilibre hétérogène à tégard d'un solide est indépendant de la pression (exercée sur la surface de la solution). Cette proposition est en pleine concordance avec la réalité selon les recherches de M. Bunsen *). Si au contraire, le corps dont la masse dissoute est $k^{\wedge}$ est un gaz, k sera approximativement proportionnel à la pression du gaz en question sur la surface du dissolvant. Donc, si cette pression est nulle, α sera aussi égal à zéro (car k est nul dans Téquation ci-dessus). Ce cas est réalisé, si on laisse le gaz s'échapper de la surface du dissolvant a mesure qu'il se déve0 Bunsen: Annalen der Chemie und Pharmacie. T. 65 p. 81 (1848).

52 AERBBNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. loppe. Si la pression augmente^k k augmentera aussi. Par cette raison, les corps opposés (dont les masses actives sont a_i et a_y) augmenteront et le corps conjugué diminuera. Un tel phénomène a été observé dans un grand nombre de cas. Si par exemple, l'un des corps opposés est aussi un gaz (comme le cas est lorsque le H_2 réagit sur un carbonate alcalin) on aura l'équation : $(1 - a)a \cdot kd = k^i \cdot xy$, En donnant à la pression du H_2 une valeur sensible et en écartant l'acide carbonique, qui se dégage, on arrivera enfin au résultat que le $\log$ est nul. Mais comme ni le $\log$ ni les a_i , y et d sont nuls, il arrivera aussi que $1 - x$ est nul, c'est-à-dire que tout le carbonate sera transformé en sulfure. Vice versa en laissant à k^i une valeur sensible et en éliminant le H_2 pourra déplacer l'acide hydro-sulfurique d'un sulfure alcalin par de l'acide carbonique. Pourtant, la quantité du gaz dissous est, dans la plupart des cas, assez petite en comparaison des quantités dissoutes des corps solubles. Dans ce cas, x , c'est-à-dire, les quantités des corps opposés seront aussi assez insignifiantes, de sorte que l'influence du gaz sur l'équilibre n'est pas notable. Ainsi, on ne peut pas, en général, observer les changements de l'équilibre produits par la présence du gaz, si la quantité dissoute d'un des corps opposés n'est pas assez petite. Cela se réalise si ce corps est ou gazeux ou très peu soluble dans le liquide $\wedge$). Ce cas-là a déjà été traité. Mais aussi dans le second cas, on pourra voir l'influence du gaz, car les produits de sa présence se précipiteront et disparaîtront ainsi de l'équilibre. Les précipitations des sels métalliques par de l'acide hydro-sulfurique en sont des exemples bien connus. Une influence à peu près analogue à celle de la pression est exercée par la température, si le corps, à l'égard duquel le système est hétérogène, est solide. La solubilité de ce corps est, comme on le sait, très considérablement augmentée par l'échauffement. Ainsi, la valeur de k dans l'équation (2) croît. Il s'ensuit que x , c'est-à-dire, la quantité des corps opposés aug⁰ MM. GuLDBBBG et Waaob ont trouvé que i la masse active d'un corps solide (=peu soluble) est très petite[]] (Voir: Sur les affinités chimiques, Christiania 1867), ce qui est évident sans aucune hypothèse, si l'on accepte la théorie traitée dans l'ouvrage présent.

53 mente aussi, tandis que la quantité (1 — a) du corps conjugué diminue. Cette conclusion est vérifiée par toutes les expériences «ur ce sujet. On en trouve dé nombreux exemples spécialement dans les ouvrages de M. Ostwald, qui a étudié les phénomènes accompagnant la dissolution de quelques oxalates {CaC[^]O[^] ou ZnC[^]O[^]) par un acide. M. Ostwald ^) exprime ladite conclusion de cette manière: 46. "iTTinfluence de la température sur les quantités dissoutes par un même acide à dilution constante se présente toujours comme une augmentation de cette quantité,» Une autre méthode d'accroître; la quantité dissoute k du corps peu ^ôluble est d'agrandir le volume de la solution (c'estii-dire d'ajouter du dissolvant). Dans ce cas, on augmente aussi (i et y, ainsi que a* De même, la solubilité peut être diminuée par la diminution de la concentration, comme nous le verrons bientôt. Pourtant, dans la plupart des cas, ces influences perturbatrices ne pourront pas compenser l'agrandissement du k par l'augmentation du volume. Ainsi, 47. Une augmentation du dissolvant fait croître les corps opposés^ et diminuer le corps conjugué du solide^ à Végard duquel le système est hétérogène (si les influences perturbatrices ne sont pas trop grandes) *). Maintenant, nous allons rechercher ces causes perturbatrices, il faut que toute chose qui altère la solubilité du corps, à l'égard duquel le système est hétérogène, altère aussi les quantités des trois autres corps. Comme on le sait bien, il n'est pas rare qu'un sel se dissout en plus grande quantité dans une solution saline, que dans de l'eau pure. Ainsi, M. Wubtz^) dît: »Une solution saturée d'un sel peut généralement dissoudre une certaine quantité d'un sel tout difi*érent, et alow elle devient apte à se charger d'une quantité supplémentaire du premier sel». Si donc, les deux sels ont tous les ions inégaux, on pourra peut^tre admettre que le phénomène cité soit causé par une décomposition double, mais une telle opinion sera impossible si les sels sont »d'une même base ou d'un même acide. Dans ce cas, qui, semble-t-il, devrait être fort simple, il peut se faire, au contraire, que la solubilité des substances soit accrue, ou bien que *) Ostwald: Journal fUr praktische Chemie T. 23, p. 517 et T. 24 p. 486 (1881). *) WuBTZ: Dictionnaire de chimie pure et appliquée. T. II, 2, p. 1546, Art. «Solution»» (Paris 1876).

54 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. celle d'une seule d'entre elles soit augmentée, ou enfin que celles de toutes les deux soient diminuées. Cela résulte d'expériences nombreuses». M. Ostwald raconte aussi [^]) que des expériences exécutées par lui indiquent une solubilité de l'oxalate de calcium dans de l'eau pure, solubilité qui augmente par l'addition des sels K_2O , $NaCl$ etc. à l'eau dissolvante. De même, la présence de $CaCl_2$ et de HCl augmentera probablement la solubilité du CaC_2O_4 (sel sur lequel M. Ostwald a fait des expériences). Maintenant, si la quantité dissoute (k) du CaC_2O_4 augmente, les corps opposés augmenteront et le corps conjugué diminuera. Ainsi, nous voyons que la solubilité de l'oxalate diminuera par la réduction de la concentration des trois autres corps HCl , $CaCl_2$ et $\{COOH\}$, diminution de solubilité qui pourra compenser l'augmentation de la quantité dissoute par l'addition de l'eau. Il faut aussi observer que, dans le cas précédent, les sels neutres ajoutés (K_2O y $NaCl$ etc.) entrent dans des équilibres avec l'acide oxalique et l'acide dissolvant (HCl), par où il se forme des quantités d'oxalate (de K ou de Na etc.) à peu près proportionnelles à la quantité de sel neutre ajouté. Mais ces quantités d'oxalate donnent à l'analyse le même résultat que si une certaine quantité d'acide oxalique était dissoute. Ainsi, l'addition de sels fera en tout augmenter la quantité d'acide oxalique dissous. Cela pourra suffire pour expliquer les résultats obtenus par M. Ostwald, selon lesquels l'acide chlorhydrique dissout une plus grande quantité d'acide oxalique, si l'on y ajoute du chlorure de sodium, résultats probablement inexplicables par la théorie de MM. Guldberg et Waage. A ce qui vient d'être dit, s'attache l'explication d'un phénomène contraire à la théorie de MM. Guldberg et Waage. M. Ostwald [^]) a donné un récit très important de ce phénomène. Si en présence de $CaCl_2$ on laisse une constante quantité de HCl réagir sur de l'oxalate de calcium, il se forme aussi de l'acide oxalique libre, et entre ces quatre corps un équilibre s'établit, représenté par l'équation: $(1 - \alpha)a, k = (m + x)f(n + a)y$, où $(1 - \alpha)a$, k y $\{m + x\}$ et $(n + a)y$ ont égard aux masses actives (dissoutes) des HCl , $Ca(COO)_2$, $CaCl_2$ et $\{COOH\}$. 0 Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 23, p. 209 (1881). [^]) Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 24. p. 486 (1881).

55 Dans ces expériences (1 — a) ne varie que très peu, de sorte que Ton peut admettre a être constant Pour plus de simplicité, supposons provisoirement que kd soit aussi constant. Au contraire, les quantités (m + x) et (n + œ) varient beaucoup dans Texpérience, ainsi, les fi et y ne peuvent être considérés comme des constantes absolues. Mais, selon la théorie de MM. GuLDBBRG et Waage, l'expression $\frac{y}{(m+x)^{n+4}}$ doit être constante, ce qui ne peut arriver à cause de la variabilité de y et rf. n + 4 est varié (dans le tab. I. 1. c.) entre 1,008 et 0,068 équivalents (en grammes) par litre (ainsi à peu près entre les »nombres moléculaires» $\frac{1}{K}$ et $\frac{1}{K}$ De même le »nombre moléculaire» de (n + x) $\frac{1}{CaCl}$ varie simultanément entre les limites v et -r. Maintenant, la variation de y (coëff. d act. de IzU lo $\frac{1}{CaCl}$ entre ces limites est à peu près insignifiante en comparaison de la variation simultanée de y (coëff. d'act. de C^OJO^H. X / !»•(»» + x){n + a*) k .aS La conséquence en sera que l'expression $\frac{y}{(m+x)^{n+4}}$ aura sa valeur la plus grande, quand y est à son minimum, c'est-à-dire, (w -h x) est à son maximum et vice versa; l'expression aura sa valeur la plus petite quand (n + x) est à son minimum. Un calcul selon les chiffres de M. Lenz *) indique que y, entre lesdites limites, varie dans le rapport 1 : 2,42, pendant que $\frac{1}{i}$ variera simultanément dans le rapport 1,14 : 1. Ainsi, fiy variera dans la proportion 1 : 2,045. (Comme les chiffres sont obtenus par une petite extrapolation, ils ne peuvent prétendre à une grande exactitude). De même, si les suppositions ci-dessus seraient exactes, l'expression $\frac{y}{(m+x)^{n+4}}$ devrait varier entre $\frac{1}{(1-a)}$ les resp. limites 2,045 et 1. Le calcul des données de M. OsTWALD rend le chiffre correspondant 1,71 : 1. Donc, la variation n'a pas été aussi considérable que le calcul le montre. La cause en est à chercher dans deux circonstances différentes (hors l'inexactitude des chiffres employés au calcul). D'un côté, le y est calculé d'après des chiffres valables pour des solutions pures de (COOH)⁺, Maintenant, la conductibilité d'un électrolyte est diminuée par la présence d'un autre électrolyte, 0 La définition de «nombre moléculaire» selon M. Eohlbasch, voir I, § 7. ') Lbnz: Mém. de TAc. Imp. dei Se. de S:t Pétersbourg, 7:e 8ér. T. 26 .N:o 3 (1878), Beiblätter 1878 N:o 12 p. 710.

56 ARRHJSNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. tout comme la $\wedge$ conductibilité moléculaire» diminue avec la concentration. Naturellement, l'influence du second électrolyte sera d'autant plus grande que la proportion entre sa masse et celle du premier électrolyte est plus grande. Ainsi, la diminution de y sera plus grande lorsque $(\gamma_i + \wedge) = \wedge$ que lorsque $(n + a\gamma) = 1$, de sorte que la variation de y n'atteindra pas la proportion de 2,42:1. Donc, la variation de $\wedge$ aussi sera moindre qu'entre les limites 2,046:1. Certes, la même observation pourra se faire de J , mais les variations de $\wedge$ étant assez insignifiantes en comparaison de celles de J , on peut négliger cette correction. De l'autre côté, une solution de $\text{CaCl}^\wedge$ dissout probablement (comme le font celles de NaCl , KCl , $\text{MgCl}^\wedge$ l'oxalate de calcium en plus grande quantité que ne le ferait l'eau pure. Cette dissolution doit augmenter avec la quantité $(m - x)$ de $\text{CaCl}^\wedge$ de sorte que k augmente avec $(m + \infty)$. Mais $(w - h x)$ est un maximum en même temps que $(n + ar)$, (la quantité $\{\text{COOH}\}^\wedge$) est un minimum, c'est-à-dire, que y et $j\gamma y$ ont leurs valeurs les plus grandes. Ainsi, le quotient $\frac{\wedge}{\gamma}$ sera plus proche d'être constant, que nous ne l'avons supposé, en admettant k être constant. Ce qui concorde aussi avec la réalité, les nombres respectifs des variations étant 1,71 : 1 au lieu de 2.046 : 1. Cela est valable pour les expériences citées, lorsque $n = 0$, c'est-à-dire, que l'on n'ajoute pas de l'acide oxalique libre dès le commencement. Mais dans d'autres séries $n > 0$ ($rn = 0$). Dans ces cas, les variations de γy seront assez insignifiantes pour ne pas suffire à l'explication de la variabilité du quotient $\frac{\wedge}{j}$. Au contraire, la quantité de CaC/j variera très considérablement, savoir entre les $\wedge$ nombres moléculaires» 1 et $\wedge$, par où la quantité dissoute k de $\text{Ca}\{\text{COO}\}$ variera aussi considérablement, ce qui cause la variation du quotient $\frac{\wedge}{\gamma}$. Pourtant, cette variation de la solubilité n'est pas connue, de sorte que l'on ne peut vérifier la théorie par des expériences. M. OSTWALD a aussi fait varier la température et la concentration à ces expériences, dont les résultats principaux sont reproduits dans les tableaux I, II, III et IV ci-dessous. Dans les tabb. II, III et IV, les variations des quantités $(n + x)$ et

BIHANO TILL K. 8V. VET.-AKAI). HANDL. BAND 8. N:0 14. 57 aussi des quantités ($m + a$), ne sont pas aussi considérables que dans le tab* I. Cela peut se dire spécialement du tab. IV. Ainsi les variations de $-j-$, dont les causes principales sont la variation de $m - \backslash - x^{\wedge}$ si $m' > 0$ et la variation de y , si $w > 0$, doivent être les plus grandes dans le tab. I et les plus petites dans le tab. IV. Les chiffres des tableaux ont égard aux limites des variations des ^nombres moléculaires» de $m + ^$ et de $n + a$ et aux rapports des valeurs maxima aux valeurs minima du quotient $-r—$, inscrits dans les tableaux sous le titre $^ — r-^ ^ py C mtn$. Dans la partie supérieure des tableaux, n est égal à zéro, dans la partie inférieure m est égal à zéro. Tab. I. Tab. II. Tab. III. Tab. IV. $m + \ll \dots$ Temp. 20" C. Temp. 20° C. • Temp. 100° C. Temp. 100° C. 1,008 à 0,068 0,802 à 0,0156 1,095 à 0,24 0,282 'à 0,052 a? 0,0085 à 0,068 1,736 :1. 0,0019 à 0*0155 0,0946 à 0.24 0,0815 à 0,052 1,46:1. C_{max}, C_{min} . 1,57 :1. 1,64 : 1. $\propto$ 0,008 à 0,068 O.OOâ à 0,0155 0,0983 à 0.S4 0,0215 à 0,058 $n \backslash - X \dots$ 1,008 à 0,068 0,208 à 0,0155 1,098 à 0,84 0,222 à 0,052 $C_{max} \propto C_{min}$, 1,71 : 1. 1,58 :1. 1,49 :1. 1,46:1. Comme nous venons de le voir, les expériences concordent aussi bien que l'on peut s'y attendre aux raisonnements ci-dessus. M. Ostwald a exécuté quatre séries complètement analogues avec de l'acide azotique, lesquelles ont donné les mêmes résultats que les séries où il a employé de l'acide chlorhydrique. De ce que nous venons de dire, il est assez évident que les équilibres des systèmes hétérogènes ne présentent pas des rapports aussi simples que M. Ostwald, guidé par la théorie de MM. GuLDBBRG et Waagb, a cru y trouver. § 14. Action entre des liquides et des solides. Dans le précédent, nous avons supposé que l'action entre un solide et un liquide, en contact avec celui-là, ne

58 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. soit pas sensible. Cela n'est qu'une approximation, autorisée aussitôt qu'il est question des équilibres, comme nous le verrons bientôt. Si une action chimique se fait entre le solide et le liquide à la manière d'une décomposition double, par laquelle les ions de l'électrolyte fluide sont séparés, il faut aussi admettre que le solide lui-même a ses particules constituées de deux ions qui ont une certaine liberté entre eux dans leurs mouvements. Il s'ensuit que le solide pourrait conduire l'électricité à la manière des électrolytes. Une telle propriété, quoique très peu prononcée, est constatée dans un grand nombre de cas comme pour le verre, la glace et plusieurs autres substances. Donc, on est autorisé d'attribuer aux solides un coefficient d'activité dont la valeur pourtant est énormément petite en comparaison de celle des liquides. Il s'ensuit nécessairement de cette manière de voir, qu'une action chimique se réalise à la surface de contact des corps solide et liquide, si tous les deux conduisent l'électricité électrolytiquement. Mais si une quantité, quelque petite qu'elle soit, du solide se dissout dans le liquide, des échanges d'ions se feront entre cette partie et l'électrolyte liquide, de telle manière que le nombre de ces échanges surpassera bientôt ceux qui se font dans le voisinage immédiat de la surface de contact. Cela se voit aisément, si l'on considère la petite étendue que doit avoir ce voisinage immédiat en comparaison du volume du liquide, ainsi que l'insignifiance du coefficient d'activité du corps solide en comparaison de celui de la partie dissoute du même corps. Donc,

48. Si un système est hétérogène à l'égard d'un corps solide[^] dont pourtant une très petite partie est dissoute dans le liquide entourant[^] on peut négliger les réactions qui se passent à la surface de contact entre le liquide et le solide. Evidemment,[^] l'influence des réactions qui se passent dans le voisinage immédiat de la surface de séparation, est proportionnelle à l'étendue de cette surface. Ainsi, l'équation exprimant l'équilibre sera de la forme où k_0 est la masse active de la partie dissoute du corps solide, a [^] le coefficient d'activité de la partie solide du même corps, A l'étendue de la surface de séparation, et k [^] un constant. Donc, si l'on ne pourrait négliger le terme contenant

59 A, il ♦faudrait que l'équilibre fût sensiblement altéré par la variation de la surface A, Mais des expériences nombreuses ont montré que cela n'arrive jamais *). De sorte que la proposition ci-dessus est vérifiée dans tous les cas, connus jusqu'ici. Entièrement d'une autre manière se présente le phénomène, si l'équilibre n'est pas atteint. Si par exemple, on verse de l'acide chlorhydrique dans de l'eau, au fond de laquelle se trouve du carbonate de calcium, la partie dissoute du carbonate sera d'abord transformée en chlorure, et puis les réactions essentielles s'effectueront à la surface de séparation. Ces réactions se passent principalement de telle manière que du HCl et du CaCO_3 entrent en des courants circulaires communs. Une partie beaucoup plus insignifiante des réactions s'effectue de la façon que l'eau et le carbonate s'attaquent, de sorte qu'il se forme de l'hydrate de calcium et de l'acide carbonique, après quoi l'acide chlorhydrique agit sur l'hydrate qui vient de se former. § 15. Vitesse des réactions. Dans un système homogène, où se trouvent les masses actives aa, 6/1, cy et dd des quatre corps $\text{LiJ} \text{I}^{\wedge} \text{J}^{\wedge} \gg \wedge^2 \text{R}^{\wedge} / \text{jc} / \text{j}$, il se forme, pendant l'unité de temps, une quantité de $/ \text{c} / \text{i}$ égale à $\text{K}^{\wedge} \cdot \wedge^{\wedge}$, de même qu'une autre quantité $\text{K}^{\wedge} \wedge^{\wedge} \wedge$ du même électrolyte se détruit. V est le volume du liquide au sein duquel les réactions s'effectuent, et $\text{K}^{\wedge}$ est une quantité invariable, dépendante de diverses circonstances, supposées constantes pour tous les électrolytes. (Voir § 6). Ainsi le nombre y (cy .dâ — aa. b $^{\wedge}$) exprime la vitesse avec laquelle le corps $\text{Z}^{\wedge} / \text{j}$ (ainsi que $\text{I}^{\wedge} \text{J}^{\wedge}$) se forme. Ce nombre exprime aussi, comme on peut le voir sans difficulté, la vitesse avec laquelle les corps $\text{I}^{\wedge} \text{J}^{\wedge}$ et $\text{I}^{\wedge} \text{Ji}$ se détruisent. On peut donc dire que ce nombre représente la vitesse des réactions. Donc, ce nombre n'est pas propor $^{\wedge}$) GûLDBEBO et Waaoe, Etudes sur les affinités p. 19 (1867), Journ. fur prakt. Chemie. T. 19, p. 89 (1879).

60 ARVHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALYANiaUE DX8
 ÉLECTROLYTES II. tionnel à Texpression $cy, dd \propto a \cdot b^{\frac{1}{2}}$ seulement,
 mais aussi proportionnel à $K^{\frac{1}{2}} : V$, Maintenant, dans la plupart des réactions
 chimiques, la vitesse est trop grande, à cause de la grandeur des $a, \frac{1}{2}, y$ et d ,
 pour pouvoir être mesurée. Jusqu'ici, ce ne sont que les réactions de
 formation des éthers qui ont été soumises à des mesures exactes, ce qui peut
 se faire à cause de l'insignifiance des coefficients d'activité des corps mis en
 présence, savoir l'eau, l'alcool et l'éther. Ces systèmes sont, au moins dès le
 commencement, homogènes, si Ton mêle un acide avec de l'alcool. Mais
 dès le commencement, la vitesse est représentée par $K^{\frac{1}{2}} \cdot cy$, dit où cy et dd
 sont les masses actives de l'acide et de l'alcool. Ainsi, la vitesse sera
 proportionnelle à cy seulement si Ton emploie toujours le même alcool.
 Mais y est plus grand, si l'acide est fort que s'il est faible, de sorte que la
 vitesse de la formation de l'éther doit être plus grande pour les acides forts
 que pour les acides faibles. Aussi, l'expérience montre que la réthérification
 s'accomplit plus vite si l'on emploie de l'acide azotique que de l'acide
 acétique*). Si au contraire, le système est hétérogène à l'égard d'un corps
 solide, les réactions se font en général beaucoup plus lentement. Cela
 dépend de ce que la partie constante du solide contenu au sein du liquide, si
 elle est détruite par la réaction, ne se renouvelle que très lentement. Car la
 redissolution de cette partie a lieu dans le voisinage immédiat de la surface
 séparante, d'où les molécules dissoutes ne se répandent que très lentement
 par diffusion dans le liquide entourant. Ainsi, la vitesse dépend aussi de la
 grandeur et de la situation dans le liquide de cette surface, de sorte que la
 vitesse de la réaction doit être une fonction très compliquée, ce qui est en
 pleine concordance avec les expériences. Un tel système hétérogène se
 réalise à la formation des éthers, puisque l'éther se sépare en partie des
 autres corps réagissants. Cependant, on a fait des calculs sur la vitesse de
 réthérification d'après des formules dans lesquelles diverses constantes sont
 déterminées à l'aide de l'expérience 0 Voir: Bebtelot, Essai etc. T. II p. 456
 (1879).

14* 61 elle-même ^), mais on n'a pas considéré les circonstances signalées ci-dessus, qui exercent une grande influence sur le procédé, de sorte que le calcul est illusoire. Aussi, les observations ne concordent pas très bien avec les calculs. Pourtant, on verra sans difficulté que la diffusion et par cela 49. La vitesse des réactions dans les systèmes hétérogènes est augmentée par le remuage du liquide. De même, on s'aperçoit aisément de l'influence d'une élévation de la température. . Parce que, dans le numérateur de l'expression de la vitesse, les quantités u , v et w , augmentent toutes avec la température, et que le V dans le dénominateur ne s'accroisse que dans une proportion très faible et que la variation de a soit à peu près la même que celle de (y^*) , il faut en général que la vitesse des réactions augmente considérablement avec la température. Cela pour les systèmes homogènes. Pour les systèmes hétérogènes, la vitesse augmente non seulement par la même raison que pour les systèmes homogènes, mais aussi à cause de l'accroissement de la diffusion avec la température. Ainsi, en général: 50. La vitesse des réactions augmente par élévation de la température. Ce fait est bien connu par tous les chimistes. Aussi, il est en pleine concordance avec toutes les mesures effectuées jusqu'ici sur ce sujet ^). § 16. Calcul d'exemples numériques. Selon ce qui vient d'être dit, toute réaction (entre des électrolytes) est déterminée par les masses actives des corps réagissants dissoutes dans le liquide où les réactions ont lieu. Nous avons donné ci-dessus les formules générales, valables pour de telles réactions. Mais, dans ces formules, entrent les coefficients d'activité qui, en général, dépendent des quantités dissoutes des corps, c'est-à-dire, des quantités cherchées. Pourtant, ces coefficients ne varient que très peu (en général) GuLDBBBG et Waage: Etudes sur les affinités chimiques pp. 57 et 61 (1867). *) Voir § 12 ci-dessus. ') Guldberg: Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1866 p. 116; GULDBERG et Waage: Etudes sur les affinités chimiques p. 14(1867); LoTHAR Meteb: Die modernen Theorien der Chemie p. 506 (1883).

62 ARRUKNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. rai) en comparftison des variatioBS des quantités dissoutes. Ces variationS'là sont aussi diminuées par la présence des autres corps réagissants. Ainsi, on peut admettre le coefficient valable pour une certaine concentration du corps en question, concentration qui, pourtant, ne doit pas trop différer de la concentration actuelle, et à Taide de ce coefficient, on calcule les quantités dissoutes des corps. C'est la première approximation. S'il sera nécessaire, on prendra les coefficients valables pour ces dernières coixcentrations, et on calculera de nouveau. Le résultat du second calcul ne différera pas sensiblement de celui auquel on parviendrait, si Ton renouvelait le calcul encore quelques fois. Si cependant, le système est homogène, les coefficients ne varieront en général qu'assez insensiblement, pour que l'on puisse les égaier à des constantes. Pourtant, cela n'est juste que pour des dissolutions assez atténuées, selon les tableaux que nous avons donnés dans la première partie ^) sur la valeur de l'exposant de dilution. Les vérifications expérimentales de cette remarque se retrouvent dans les ouvrages de MM. Guldberg, Waagb, OsTWALD et Thomsen, qui ont toujours admis que la valeur de -r- est une constante. py La même remarque peut se faire sur les systèmes hétérogènes de telle sorte que les quantités dissoutes des corps ne subissent point de variations trop grandes. Les vérifications se retrouvent aux mêmes endroits que celles pour les systèmes homogènes. § 17. Conservation du type et affinités prédisposantes. Outre les décompositions doubles, caractéristiques pour les électrolytes, il existe une autre classe de réactions chimi*) Les exposants de dilation indiquent combien la résistance d'nne dissolution augmente, si l'atténuation en augmente dans la proportion de 2:1. Donc, si l'exposant de dilution est r_f et que le coëffi2<v cient d'activité soit « avant l'atténuation, ce coefficient sera ~après l'atténuation. A des atténuations assez grandes, cet exposant ne différera pas beaucoup du nombre 2 (pour les sels, les bases fortes et les acides forts). Par cette raison, le coefficient d'activité ne variera pas notablement avec la dilution. Les autres corps, présents à la réaction, rendront la variation encore plus insensible, comme nous venons de le remarquer.

63 ques, les additions et les substitutions simples. Les électrolytes peuvent aussi être soumis à ces réactions-là. Mais en ce cas, les ions ne se séparent pas et ainsi, il n'y a pas de courants circulaires. Par cette raison, ces réactions ne peuvent pas être prévues d'après la théorie développée ci-dessus, au moins non Cas dans son état actuel. Ce qui est caractéristique pour les réactions mentionnées ci-dessus, c'est qu'elles s'effectuent par nécessité sans le concours de conditions extérieures favorables. Ce n'est pas de même des réactions de la seconde classe. Elles ne s'effectuent pas sans des conditions extérieures, dont l'influence est souvent assez inexplicable; elles se font donc, dans la plupart des cas, d'une manière brusque et irréversible, quelquefois même explosive. Ce que nous voulons maintenant remarquer, c'est qu'elles n'ont lieu que »dans des conditions extrêmes».

(Bërthélot). D'après ce qui a été dit aux paragraphes précédents, tous les électrolytes sont constitués d'après le type $\frac{K}{J}$, où $\frac{K}{J}$ et J sont les deux ions qui s'échangent entre des électrolytes différents, mis en présence les uns des autres. Mais par cet échange, il ne se forme que des électrolytes (voir § 4), de sorte que le type est toujours conservé. Si, par exemple, on a le sel $K^{CAZ}Fe$ ce sel est du type $K \sim \sim$ — d'après les recherches de «M. Hittorf. Donc, si ce sel est mis en présence d'autres électrolytes, de doubles décompositions auront lieu, qui pourtant toutes conduisent à la formation d'électrolytes de la constitution $M T^{''''}$ » $\wedge \wedge \wedge \wedge \wedge$ radical métallique.

Ainsi, le Fe (séparé de C^{Az} .) ne paraîtra jamais comme ion positif, d'où il s'ensuit qu'il ne se formera jamais de sels de fer proprement dits par de tels procédés. C'est un fait bien connu que la présence, de Fe dans le sel $K^{CAZ}Fe$ ne peut pas être découverte par des réactifs communs, qui sont tous des électrolytes. La conservation du type est, en effet, un facteur si important qu'elle a été employée pour l'explication d'un grand nombre de réactions, qui contredisent certaines théories chimiques, par ex. celle du »principe du travail maximum». L'auteur de ce principe, M. Berthelot, admet aussi que »les phénomènes chimiques sont déterminés d'une part par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial, et de l'autre part par la tendance

64 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIAUB
 DES ÉLECTROLYTES. II. de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée»). Une notion autrefois très répandue et qui a encore des partisans nombreux, quoiqu'elle soit très peu philosophique, est celle de l'influence d'une affinité prédisposante. Cette influence consiste, en général, en ce que sous certaines conditions un composé ne se forme, que si l'on met en présence un autre corps avec lequel ce composé-là pourra entrer dans une combinaison »stable». Si la réaction par laquelle ledit composé se forme, est limitée, de sorte qu'il ne se forme qu'une quantité insensible du composé, il n'est pas difficile d'expliquer l'influence du corps mis en présence. En entrant dans une combinaison avec le composé, qui vient de se former, il entraîne ce composé du champ de réaction, de sorte que de nouvelles doses du composé se formeront et ainsi de suite. Pourtant, ces affinités prédisposantes se manifestent surtout à des réactions entre des non-électrolytes. Dans son ouvrage excellent M. Berthelot ne cite que deux réactions entre des électrolytes et de l'espèce que l'on a expliquée autrefois par l'hypothèse d'une affinité prédisposante. L'un de ces cas est la formation plus rapide de l'éther, si l'on emploie de l'acide azotique au lieu de l'acide acétique. Ce cas a déjà été traité au paragraphe 15 ci-dessus. Voici l'autre cas: >La double décomposition entre un éther d'hydracide et un sel est lente, et même elle ne s'accomplit bien que vers 150 à 200 degrés: par exemple, si l'on opère avec de l'éther iodhydrique et un sel de potasse. Au contraire, elle a déjà lieu à froid entre l'éther iodhydrique et l'acétate d'argent» *). La raison en est évidemment que dans le dernier cas, il se forme de l'iodure d'argent, qui est à peu près insoluble et se précipite, de sorte que sa présence n'empêche pas la réaction de s'accomplir. § 18. Électrolytes fondus. C'est un fait bien constaté que les sels fondus sont aussi électrolytes. Ces électrolytes doivent être soumis aux mêmes lois que les électrolytes dissous. Mais les électrolytes fondus étant très peu examinés, il suffira de constater que M. Ostwald) Berthelot: 1. c. p. 471. ') Berthelot: 1. c. p. 455.

65 WALD dans un ouvrage récent¹⁾ a indiqué que dans un liquide fondu, contenant les quatre électrolytes I^+J^- , I^+J^- , I^+J^- et I^+Ty^- un équilibre s'établit entre ces corps. Ainsi, l'expérience et la théorie concordent sur ce point. Cela pour les systèmes homogènes. Si l'équilibre est hétérogène, les lois déduites ci-dessus sont aussi applicables. Ainsi, des acides très faibles (comme p. ex. l'acide borique, l'acide silicique etc.), qui ne sont pas gazeux à de hautes températures, peuvent déplacer les acides forts (l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique), parce que ceux-ci sont volatils à ces hautes températures et s'échappent de l'équilibre sous forme gazeuse. § 19. Cas auxquels les lois de Bebbthollet ne sont pas applicables. M. Bebbthelot*) cite dans son ouvrage quelques cas auxquels les lois de Bebbthollet ne sont pas applicables. Tous ces cas peuvent être compris en les deux cas généraux suivants. Ou un hydrate faible ne peut pas déplacer un hydrate plus fort, quoique l'un des produits du déplacement soit peu soluble, ou un acide volatil (chlorhydrique et azotique) déplace en partie un autre acide (sulfurique), quoique cet acide-ci ne soit pas volatil. Le premier cas général est représenté par la formule: $\{1 - \alpha f_{ad} = \alpha^i y < f_c^y$, où l'hydrate faible et le sel de l'hydrate fort sont présents en quantités équivalentes (dès le commencement supposées égales à 1), et où f_t est la quantité soluble du corps peu soluble. a est le coefficient d'activité de l'hydrate faible, d celui du sel conjugué, et y et f_c sont ceux des corps opposés. Si donc, une quantité (en équivalents) égale à x des corps conjugués est transformée en corps opposés, l'équation ci-dessus est valable. Mais comme il faut qu'il ne se forme pas de précipité, α doit évidemment ne pas surpasser 1, ce qui 1) Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 25 p. 1 (1881). >) Bebbthelot: 1. c. pp. 419 et 667 et suiv. 6

66 ABRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. est exprimé par l'inégalité ci-dessus. Si a^k , il faut que $1 - J > 1 - k$. Ainsi, on peut à fortiori prétendre que: $\{1-k\}^{ad} < k^{fi}$ ou Si cette inégalité est satisfaite, il ne se forme pas de précipité. Si f_i appartient à l'hydrate déplacé fort, j est une très petite quantité, en général, d'autant plus petite que la concentration est plus grande (Voir §§ 5 et 12 ci-dessus). Au contraire, $—$ ne diffère pas considérablement de l'unité (au moins non pas au même degré que la valeur de $\bullet^{\wedge}$). Ainsi, il peut bien arriver que, quoique k soit très petit, l'inégalité ci-dessus soit satisfaite, c'est-à-dire, il ne se forme pas de précipité. Puis, il faut expliquer comment l'acide chlorhydrique peut déplacer l'acide sulfurique. Pour que les lois de Berthollet soient applicables, il faut que le corps volatil soit écarté du liquide où l'équilibre a lieu. Mais si l'on mêle de l'acide chlorhydrique avec un sulfate ou plutôt de l'acide sulfurique avec un chlorure, il n'y a pas de perte sensible de l'acide chlorhydrique libre, de sorte que la masse active de cet acide n'est pas sensiblement diminuée. Ainsi, on peut et doit regarder un tel "système comme homogène, d'où il s'ensuit qu'un partage doit se faire entre les deux acides, ce qui arrive aussi en réalité. Les déplacements des acides faibles (tels que l'acide borique) par les acides forts ont aussi été cités comme un exemple contraire à la théorie de Berthollet. Nous avons déjà (au § 9) fait voir que ces phénomènes sont en accord parfait avec la théorie développée ci-dessus. Nous croyons donc avoir prouvé que les objections faites à la théorie de Berthollet, sont évitées par la théorie présentée ici.

BIHANO TILL K. 8Y. YET.-AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 14. 67 § 20. Dégagement de chaleur aux réactions chimiques. Comme nous le savons, M. Thomsen ^) prétend que toutes les bases, si elles existent sous forme d'hydrates dissous, dégagent la même quantité de chaleur en neutralisant la même quantité d'un acide. Cette circonstance simple s'appelle »thermoneutralité saline«. Au contraire, tous les acides ne dégagent pas la même quantité de chaleur en s'unissant à une même base, circonstance qui a paru très bizarre aux savants de la thermochimie. D'après ce que nous venons de dire, cela ne semble pourtant pas impossible d'expliquer. Il est évident que la parité entre deux hydrates, sous le point de vue thermochimique, ne peut avoir lieu que si tous les deux sont en état actif. Dans l'état inactif, les composés analogues ne jouent pas le rôle d'hydrates (acides ou bases), puisqu'ils ne peuvent s'unir à un hydrate d'une autre nature (de signe contraire) et former de l'eau et du sel. Ainsi, au lieu de prétendre comme le fait M. Thomsen, que les hydrates soient en »forme dissoute«, nous supposons qu'ils soient en état actif. Après cela, nous émettrons l'hypothèse suivante, très naturelle. Le procédé chimique à cause duquel un syathme d'Hun équivalent d'acide (actif) et d'un équivalent de base (aussi active) se transforme en un nouveau système^ consistant d'un sel (non compliqué) et de Veau, est accompagné d'un même dégagement de chaleur indépendant de la nature des hydrates. Les procédés divers qui s'effectuent à la neutralisation d'un acide par une base (les hydrates sont supposés en partie inactifs), sont les suivants: 1. Neutralisation entre les parties actives des hydrates. 2. Formation nouvelle des parties inactives en parties actives. 3. Neutralisation des parties actives nouvellement formées. 4. Formation de complexes moléculaires du sel produit. 5. Solidification possible du sel. ') Thomsen; Thermochemische Untersaohnngen. T. I (1882).

68 AR&HENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. Entre ces cinq procédés, c'est la somme des dégagements de chaleur, accompagnant les procédés 1 et 3, qui doit être constante, si un équivalent de sel se forme. L'existence des procédés 2, 4 et 5 explique comment le dégagement de chaleur peut être aussi inégal dans les divers cas. Le procédé 4 doit évidemment être accompagné par un dégagement de chaleur, comme consistant dans un resserrement entre les molécules. Pourtant, ce dégagement doit, selon toute probabilité, être assez petit en comparaison de ceux des effets chimiques proprement dits. Ainsi, il arrive pour les bases et les acides forts, que la chaleur, dégagée à la formation de leurs sels, est à peu près constante (si le procédé 5 ne complique pas les résultats). Car dans ce cas, le procédé 2 n'a pas la même influence que si les hydrates étaient faibles (peu actifs), de sorte que la chaleur, absorbée par ce procédé, peut être négligée. Ladite constance des chaleurs de formation des divers sels, dont les constituants sont forts, a motivé l'hypothèse de M. Thomsen. Ci-dessous nous reproduisons quelques chiffres d'après l'ouvrage de M. Berthelot. Chaleurs de formation de quelques sels en dissolutions étendues d'après MM. Berthelot et Thomsen. §

^ «« «^	13,7	13,7	13,7	13,8	12,45	12,6	14,0	13,9	13,85	13,9	14,1	13,9
Ci §												
tel I	33	151	M	tel M	I^aOH.	ÉOH	AzH^		13,8	13,4	13,3	13,4
	12,0	11,9										
	13,4	13,5	13,4	13,5	13,3	13,6	14,8	14,3	12,7	18,6	16,7	17,6
	15,85	15,7	14,5									
	15,6	18,4	15,4	3,85	3,85	3,1	3,9	2,9	3,0	1,8	10,2	10,1
	5,8	9,8	11,1	10,5								

Selon le paragraphe 21 de la partie précédente, entre les sels des acides forts (qui sont cités dans le tableau ci-dessus), les sulfates des métaux alcalins sont les plus compliqués, puis ') Les chlorures, les iodures et les bromures ont la même chaleur de formation (Berthelot: Essai. T. I p. 383).

69 les sels des métaux alcalino-teneux et des acides monobasiques HCl et $\text{HAzO}^{\wedge}$ et les moins compliqués sont les sels des mêmes acides et des métaux alcalins. Le tableau montre aussi que les premiers sels ont la chaleur de formation la plus grande, les derniers, la plus petite. Ainsi nous trouvons vérifié que: 51. En naissant[^] la complexité est accompagnée par un dégagement de chaleur, $\text{AzH}^{\wedge}$ dégage moins de chaleur à la neutralisation que ne le font les bases fortes (spécialement les KOH et NaOH). Mais comme la complexité des sels d'ammonium est approximativement la même que celle des sels de potassium et de sodium, l'explication ne saurait être cherchée dans une complexité inégale. Evidemment, l'explication consiste en ce que le procédé 2 est accompagné par une absorption de chaleur. Cela n'a rien d'étonnant, vu que les parties actives diffèrent des parties inactives à cet égard que les ions de celles-là possèdent un certain mouvement (énergie), qui manque totalement aux ions de celles-ci. Pour provoquer ce mouvement, il faut naturellement de la chaleur. Selon les recherches de M. KOHLBAUSCH, l'activité (c'est à dire la conductibilité) ou, ce qui revient au même, la fraction active d'un électrolyte augmente par réchauffement, circonstance déjà indiquée dans le mémoire de M. Clausius sur les mouvements des ions*). Donc, nous sommes autorisé d'énoncer la proposition suivante : 52. La transformation de l'état inactif en l'état actif d'un hydrate (faible) est accompagnée par une absorption de chaleur. Maintenant, si l'un des réactifs (l'acide ou la base) ou surtout si tous les deux sont faibles (peu actifs), une concurrence notable s'établit entre l'hydrate faible et l'eau dissolvante, de sorte qu'il ne se forme qu'une fraction de la quantité de sel qui se formerait, si l'eau n'était pas mise en présence. Par cette raison aussi, la chaleur dégagée, si on mélange des équivalents d'acide et de base faibles, sera inférieure à la chaleur dégagée par les bases et les acides forts. Ainsi, le tableau indique que, bien que la complexité des acétates soit plus grande que celle des azotates et des chlorures, la chaleur de formation des acétates est (un peu) inférieure*) Clausius: Pogg. Ann. T. 101 p. 347 (1857).

70 AKRHENIUS^ LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. rieuse à celle des azotates et des chlorures. A un degré beaucoup plus grand, cela est valable pour les sels des acides carbonique, sulfhydrique et cyanhydrique, qui aussi, selon toute probabilité (voir: § 5), ont un coefficient d'activité fort inférieur à celui de l'acide acétique. Nous avons donc prouvé que: 53. A la neutralisation^ un acide faible dégage en général moins de chaleur qu'un acide fort. Une proposition analogue est valable pour les bases. Puisque maintenant pour les sels, il arrive, que l'activité est d'autant plus petite que la complexité est plus grande (voir § 2), et que la formation de complexes moléculaires, selon la proposition 50, est suivie d'un dégagement de chaleur, il faut que, pour les sels aussi, la transformation de l'état inactif en l'état actif soit accompagnée par une absorption de chaleur. Mais, selon la proposition 33, les corps doués de la plus petite activité, ont la plus grande chance d'être formés. Ainsi il s'ensuit que: 54. Aux réactions chimiques entre des électrolytes, les corps se forment en général au degré le plus haut, la formation desquels est accompagnée du dégagement de chaleur le plus grand. Voilà le » principe du travail maximum» modifié. Ce principe doit être valable en général, mais non pas toujours. L'expérience a, depuis longtemps, donné la vérification de la proposition précédente ^). Si l'on se borne aux acides et aux bases, dont les sels ne sont que peu décomposables par l'eau, et abstraction faite de la différence de complexité de ces sels et du dégagement de chaleur différent, produit par cette complexité (dégagement assez faible d'après ce que nous venons de voir), les déductions suivantes se feront sans difficulté. Dans ce cas, le dégagement de chaleur se compose des parties nommées ci-dessous: 1) Absorption de chaleur par la transformation de l'acide de l'état inactif en l'état actif. 2) Absorption correspondante, produite par la transformation de la base. 3) Dégagement de chaleur, produit par la neutralisation des hydrates actifs. ^) Voir: Lothar Metab: Die modernen Theorien der Chemie p. 452 (1883).

14* 71 4) Dégagement de chaleur par de la solidification possible.

Représentons le dégagement total de chaleur par T et ses parties citées sous

1) à 4) par t_1^3 et t_4^4 . Donc $r = t_1^3 + t_2^3 + t_3^3 + t_4^3$ ($T - t_1^3 = t_2^3 + t_3^3 + t_4^3$, t_1^3 est selon l'hypothèse ci-dessus constant (k) ainsi $T - t_4^4 = A: + t_1^4 + V$

Maintenant, il est évident que t^4 est complètement indépendant de la nature de la base employée à la neutralisation, et que t^4 est indépendant de l'acide employé. Ainsi nous avons démontré que: 55. Le dégagement de chaleur⁴ produit par la neutralisation d'un acide A au moyen d'une base B (moins la chaleur de solidification possible)⁴ est égal à une constante⁴ plus un dégagement de chaleur (t^4) dépendant seulement de la nature de l'acide plus un autre dégagement de chaleur (t^4) dépendant seulement de la nature de la base. Cette proposition a été vérifiée par les expériences de M.

Thomsen ⁴). § 21. Chaleur d'activité. Pour plus de simplicité, nous nommons la chaleur dégagée par la transformation de l'état actif en l'état inactif d'un certain corps, la ⁴chaleur d'activité* de ce corps. ~ Maintenant, si un acide s'unit à une base (tous les deux supposés complètement actifs)⁴ on est autorisé de regarder ce procédé comme le déplacement d'un acide faible (l'eau) de son sel (l'hydrate basique) par un acide plus fort*). Donc, si l'eau serait parfaitement active (ainsi que les sels de l'acide fort et de l'eau), la chaleur de neutralisation de l'eau (considérée comme acide) devrait être précisément égale à celle de l'acide fort d'après l'hypothèse émise ci-dessus. C'est-à-dire, 0 Voir: LoTHAB Meteb: Die modernen Theorien der Chemie p. 436 (1883). ') On pourrait aussi bien considérer l'eau comme une base faible et l'acide comme le sel correspondant. Le résultat serait le même.

72 ABUREMIUS, LA CONDUCTIBILITE GALYANIQUE DES ÉLECTBOLYTES. II. aucun dégagement de chaleur n'aurait lieu. Si donc, cette eau parfaitement active se transforme en eau inactive, sa chaleur d'activité sera rendue libre. En effet, il faut admettre que l'eau, immédiatement après sa formation, est parfaitement active car elle se forme par la collision des deux ions H et OS doués de mouvement. Mais cette activité se perd instantanément, par où de l'eau ordinaire à peu près inactive résulte. Ainsi nous avons montré que 56. La chaleur de neutralisation dégagée par la transformation d'une base et d'un acide parfaitement actifs en eau et en sel non-compiqué, n'est que la chaleur d'activité de Veau. On pourrait donner le nom de Hhermoneutralité des électrolytes parfaitement actifs" à l'état traité. Cette thermoneutralité se lie intimement à l'hypothèse de Williamson et de Clausius. Si deux ou plusieurs molécules électrolytiques échangent des ions (ce qui implique que ces molécules sont parfaitement actives), aucun dégagement de chaleur n'aura lieu. Aucun travail ne s'effectuera non plus à cet échange. Les ions sont complètement libres dans leurs mouvements les uns autour des autres, de sorte qu'ils ne s'unissent pas de préférence à l'un des ions (de signe contraire) plutôt qu'aux autres. Voilà la raison de prétendre que la probabilité d'un ion de rencontrer un autre ion (de signe contraire) est la même, quel que soit cet ion-ci, hypothèse sur laquelle la théorie développée ci-dessus est fondée. Maintenant, il faut observer que l'activité consiste en un mouvement des ions, mais avant que ce mouvement puisse avoir lieu, il faut désagréger la molécule électrolytique composée de ces deux ions. Cela pour les hydrates. Chez les sels, l'inactivité est fondée sur la complexité des molécules, et pour rendre un sel plus actif, il faut en diviser les complexes moléculaires, au moins en partie. Ainsi, pour la transformation d'un électrolyte quelconque de l'état inactif en l'état actif, il faut employer un certain travail intérieur de désagréation. Ce travail est fourni par l'élévation de la température, car tous les électrolytes deviennent plus actifs si la température augmente. Ainsi, il faut employer plus de chaleur pour élever la température d'un corps, s'il est électrolytique que s'il ne l'est pas. Mais les électrolytes sont en général des liquides, et les corps solides ne possèdent pas des propriétés électrolytiques qu'à un degré à peu près insensible (voir paragraphe

filHANG TILL K. ST. YfiT.-AKAD. HÂNDL. BAKD 8* N:0

14« 73 14 ci-dessus). Ainsi, il paraît assez probable que les corps électrolytiques doivent avoir une chaleur spécifique plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide. Mais, comme il existe des corps qui, par raison de leur composition, ne sont pas électrolytes (p. ex. des corps simples), si ces corps ont une différente chaleur spécifique à leurs deux états solide et liquide, la différence ne doit pas, en général être aussi marquée que pour les corps électrolytes. En effet, cela se comporte de telle manière, comme le montre aussi le tableau ci-dessous reproduit d'après l'ouvrage de M.

Besthelot (voir Tome I, p. 459). Chaleurs spécifiques moyennes sous les deux états solide et liquide* Noms des corps. État solide. État liquide.

Brome (160) Iode (254) Phosphore (62) Soufre (64) Mercure (200) Gallium (70) Plomb (207) Btain (118) Bismuth (208) Eau (18) Azotate de potasse (101) Azotate de soude (85)... Chlorure de calcium (109,5) Phosphate de soude (368) Chromate de soude (172,5) 13,3 (—78° à —25°) 13,7 (20° à 107°) 11,8 (7° à 80°) 12,8 (13° à 9r) 6,4 (-78° à -40°) 5,5 (12° à 23°) 6,50 (0° à 100°) 6,63 (0° à 100°) 6,41 (0° à 100°) 9,0 (—20° à 0°) 24,2 (0' à 100°) 23,7 (0° à 100°) 37,6 (—21° à +3°) 146,8 (—21" à +3°) 72 (calculée) 18,1 (13° à 58°) 27,5 (107° à 180°) 12,7 (50' à 100°) 15,0 (120' à 150°) 6,7 (10° à 100°) 5,6 (13° à 120°) 8,3 (350° à 450°) 7,5 (250° à 350°) 7,5 (280° à 380°) 18,1 (0° à 100°) 33,5 (361° à 435°) 35,9 (320° à 430°) 60,1 (33° à 99°) 267,4 (40° à 80°) 115,6 (ir à 48°) Les chaleurs spécifiques, données dans ce tableau, sont les chaleurs spécifiques moléculaires, égales aux produits de la chaleur spécifique ordinaire par le poids équivalent, inscrit au tableau auprès du nom du corps en question. La concordance entre les chiffres du tableau et la déduction précédente est aussi bonne que Ton puisse s'y attendre, après un raisonne

74 ABBHSNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVAMIAUE DES ÉLECTROLYTES. II. ment aussi général que celui que nous venons de faire. Les chiffres du brome et ceux de l'iode sont les seuls qui font exception à la règle générale[^]). » Quand un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il faut que la nature du mouvement des molécules se modifie, ce qui exige un certain travail, par suite l'absorption d'une certaine quantité de chaleur dite latente. L'équivalent de cette chaleur absorbée est l'accomplissement d'un travail interne [>][^]). Exactement la même chose pourra se dire sur la transformation d'un corps inactif en corps actif, si seulement on considère que, dans ce cas-ci, c'est le mouvement des ions qui est augmenté au lieu du mouvement des molécules dans le cas précédent. Observons maintenant que, si un corps solide, qui en général est inactif, se fond, le liquide résultant pourra être ou électrolyte (actif en partie) ou nonélectrolyte (inactif). On pourra s'imaginer que, dans ce cas-là, le corps se fond d'abord et puis passe de l'état inactif à l'état actif. De sorte que la chaleur absorbée par la fusion consistera de deux parties savoir: chaleur latente de fusion (proprement dite) et chaleur d'activité. Dans le second cas au contraire, la chaleur d'activité sera nulle. En réalité, ces deux parties ne sont pas séparées l'une de l'autre, mais la somme de toutes les deux est désignée comme chaleur de fusion. Donc, on doit s'attendre que cette chaleur de fusion soit en général plus grande dans le premier cas que dans le second, ce qui est aussi en parfaite concordance avec la réalité d'après le tableau ci-dessous pris des ouvrages de M. Berthelot (1. c. T. I p. 423) et de MM. Jamin et Bouty (1. c. T. III p. 194*). 0 IL est à remarquer que le chiffre le plus incompatible avec les prévisions, celui de l'iode, semble devoir être révisé. Car, d'après les recherches les plus récentes (voir: v. Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie Art. >Jod»), le point de fusion de l'iode est à 113 — 116° C, pendant que dans le tableau cité on a pris la chaleur spécifique moyenne entre 107° et 180° C. En général, il est nécessaire d'éviter les températures dans le voisinage immédiat du point de fusion, à de telles recherches, à cause de l'état pâteux, que passe le corps dans ce voisinage et qui trouble la régularité du phénomène. «) Voir: Jamin et Bouty: Cours de physique. 3:e éd. T. n p. 315*.

The text on this page is estimated to be only 29.74% accurate

BIHANG TILL K. S7. VET.-AKAD. HANDL. BAND S* N:0 lé*
75 Tableau numérique des chaleurs de fusion. Corps. Chaleur latente.
Brome (Br) , 1,62. Iode (J) 12,8. Soufre (S) 9,37. Phosphore (P) 1 5,034.
Mercure (Hg) 2,83. Plomb (Pb) 5,37. Bismuth (Bi) 12,64. Étain (Sn) 14,25.
Gallium (Ga) 18,8. Cadmium (Cd) 11,6. Argent (Ag) 21,i (2,i3?)i). Zinc
(Zn) 28,i3. Platine (Pt) 27,2. Palladium (Pd)... 35,2. (Bi[^]Pb[^]Sn[^] 4,5,
[(Bi[^]Pb[^]Sn[^] . ' 4,7. Bromure stannique (SnBr[^] 7,i. Eau (H[^]O) 79,2. Acide
azotique anhydre (Az[^]O[^]) 76,7. Acide azotique hydraté (HAzO[^] 9,5. Acide
sulfurique monohydraté (H[^]SO[^] 8,8. » » bihydraté (H[^]SO[^]- H[^]O) 31,7.
Acide hypophosphoreux hydraté (H[^]PO[^]) 29,o. Acide phosphoreux hydraté
(H[^]O[^]P) 37,8. Acide phosphorique hydraté (H[^]POJ 25,5. Hydrate
chlorhydrique (HCl-[^]^H[^]O) 34,i. Acide formique (HCOOH) 52,8. Acide
acétique (CH[^]COOH) 41,6. Azotate de soude (NaAzO[^] 63,o. Azotate de
potasse (KAzO[^] 47,4. Azotate de soude et de potasse ([^]2:03 + [^]«-4-2:03)
51,4. Chlorure de calcium hydraté (CaCU •\ - QH[^]O) ... 40,7. Chromate de
soude (Na[^]CrO[^]-h 10 H[^]0) 35,7. Phosphate de soude (Na[^]HPO[^] + 12H[^]0)
66,8. Hyposulfite de soude (Na[^]S[^]O[^] + bH[^]O) 78,2. Alliages V *) Le
chiffre 21,1 est donné par MM. Jamin et Bouty le chiffre 2,13 par M.
Bebthblot.

76 ABRHBNIJS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTSS. II. Les chiffres du bromure stannique, de l'acide azotique hydraté et de l'acide sulfurique monohydraté sont assez remarquables. Selon M. Bleekrode les sels haloïdes stanniques ne sont pas électrolytes à un degré notable ^), ce qui concorde avec le chiffre 7,1 fort inférieur à celui des autres sels. Selon MM. KOHLBAUSCH et NiPPOLDT ^), de toutes les solutions d'acide sulfurique, celle composée d'après la formule H^+SO^- présente un minimum de conductibilité. Ainsi le H_2SO^- est peut-être non-conducteur et la faible conductibilité de ce corps pourra dépendre de petites parties de $\text{H}_2\text{SO}^+ + \text{H}^+\text{O}$ et de SO_3 contenues dans la solution. On pourrait imaginer une cause analogue de la petite chaleur latente de l'acide azotique hydraté. Mais, en général, on n'est pas autorisé de s'attendre à une concordance aussi détaillée; l'accord entre le tableau et les prévisions est pourtant satisfaisant. La plupart des chimistes sont inclinés à admettre une force dite d'affinité, agissant entre les corps chimiquement différents. Dans ce cas, la chaleur produite par les procédés chimiques, serait une énergie potentielle, transformée en actuelle par le procédé. Berthollet, qui adhéra à une telle opinion, était par-là conduit à la conséquence nécessaire que les composés chimiques n'ont pas la composition constante, résultat généralement admis comme erroné (voir paragraphe 23). Outre cela, il y a des circonstances qui sont en faveur de l'opinion contraire, savoir celle que la chaleur produite par les procédés chimiques, est analogue à la chaleur latente. Ainsi, personne ne saurait nier l'analogie complète entre la dissociation (p. ex. celle du carbonate de calcium) et la vaporisation d'un liquide d'après les recherches de MM. H. Sainte-Claire Deville, Debrat, Troost, Isambert, Ditte, Naumann et autres savants de la même école ^). Mais la théorie donnée ci-dessus conduit de nécessité à la dernière opinion. Ainsi, elle est, sous ce rapport aussi, en concordance avec les faits expérimentaux. ^) Bleekrode: Wied. Ann. T. 3 p. 190 (1878). 2) Kohlbausch: Pogg. Ann. T. 169, p. 246 (1876). ^) Voir: Berthelot 1. c, pp. 98 et suiv.

BIHAN6 TILL K. SY. VET. AKAD. HANDL, BAND S. N:0 14«
 77 § 22. Comparaison entre quelques nombres trouvés et calculés. M. OSTWALD a dressé un tableau sur les valeurs des * coefficients d'affinité relative»^)) pour les acides différents, en égalant le coefficient de l'acide azotique à l'unité. Comme la définition donnée par M. Ostwald de ce coefficient coïncide parfaitement avec celle de l'avidité donnée par M. THOMSEN, et que ce savant-ci a dressé un tableau sur l'avidité nous reproduisons ci-dessous ces tableaux l'un auprès de l'autre. Selon ce qui précède, on peut, à l'aide des coefficients d'activité, des divers acides, sels et bases, calculer l'avidité. Cependant, le cas n'est pas toujours aussi simple qu'un déplacement d'un acide par un autre, car si l'on mêle p. ex. les acides chlorhydrique et sulfurique avec une même base, il se forme du bisulfate, et l'avidité s'altère avec les proportions du sel acide (voir paragraphe 10 ci-dessus). Mais les proportions du sel acide avec les autres réactifs diminuent avec l'atténuation. Par cette raison, l'avidité de l'acide sulfurique varie entre les chiffres 0,5 et 0,9 à de différentes dilutions (voir paragraphe 12 ci-dessus). L'acide oxalique présente même deux sels acides, le bioxalate et le quadroxalate, de manière que les circonstances sont encore plus compliquées. Mais il y a encore une autre difficulté. Les coefficients d'activité employés sont, faute de meilleurs, des nombres valables pour des solutions contenant seulement le corps en question. Or, aux réactions chimiques, plusieurs corps sont mis en présence. Les coefficients d'activité sont diminués par la présence des autres corps, de même que ces coefficients sont plus petits pour les concentrations plus grandes d'un même corps. Mais l'influence de la concentration est très inégale pour les différents corps, de sorte que les hydrates faibles sont beaucoup plus altérés par cette raison, que les sels et les^hydrates forts. Donc, il est naturel d'admettre que les coefficients d'activité les plus diminués par la présence de corps étrangers, sont ceux des hydrates faibles. Comme maintenant, le coefficient d'activité est en quelque sorte une expression de la force de l'hydrate (voir paragraphe 5), les hydrates faibles V) Voir paragraphe 12 ci-dessus.

78 AUfHBNIUS, LA CONDUCTIBILITÉ OALYANIQUE DES ÉLBCTROLYTES. II. seront en réalité un peu plus faibles que ne le montre le calcul. La détermination des avidités a été faite de telle manière que Ton a permis aux quantités équivalentes de deux acides de partager entre elles la quantité équivalente d'une base (ordinairement NaOH), Le rapport entre les fractions de la base, emparées par les deux acides exprime la proportion des avidités des deux acides. Le calcul a été effectué ainsi que, pour l'acide sulfurique, deux nombres sont calculés, valables, Tun s'il ne se forme pas de sel acide, l'autre s'il ne se forme pas de sel neutre. Quant à l'acide phosphorique $\{H^{\wedge}PO^{\wedge}\}$ nous avons admis qu'il ne se forme que le sel acide dans lequel un H seulement est remplacé par du métal, supposition qui ne doit pas s'écarter trop de la réalité, vu le grand excès d'acide libre qu'il y a à la réaction. Les seuls acides pour lesquels il y a assez de données numériques au calcul, sont lessuivants: $HAzO^{\wedge}$, Ha, HJ, HBr. $H^{\wedge}SO^{\wedge}$, $El^{\wedge}PO^{\wedge}$ et $CH^{\wedge}COOB$, La base pour laquelle le calcul est fait, est, dans les cas où cela a été possible, NaOH (pour les $HAzO^{\wedge}$, HCl, HJ et $CH^{\wedge}COOH$), dans les autres cas KOH, De cette manière, on obtint par la formule (voir paragraphe 10) $Cl - x) (1 - nx) a . d = x^{\wedge}fiy$ (où $n = 1$, excepté pour le $IT2S0^{\wedge}$, lorsque $w = 2$ et pour le $H^{\wedge}POt^{\wedge}$ lorsque « = 3) le tableau calculé suivant, mis à côté de ceux de MM. Ostwald et Thomsbn. Tableau de la grandeur de Validité des acides. Ostwald. Thomsbn. Nombre calculé.

$HAzO^{\wedge}$	100	100	100	HCl	98	100	92	HBr	—	89	86	HJ....	—	79	92	$H^{\wedge}SO^{\wedge}$
	50 à 90	49	47,6 à 85	$H^{\wedge}PO^{\wedge}$	—	13	21,	T	$C^{\wedge}H^{\wedge}O^{\wedge}$	1,28	3	8,2.				

Pour apprécier au juste la valeur de ces chiffres, nous citons le passage suivant de M. Ostwald. «Nous répétons de nouveau que ces chiffres contiennent des incertitudes considérables. Pourtant nous croyons que l'ordre de succession ne

79 sera pas considérablement altéré par des recherches plus précises . . . »[^]).
 Donc, ceci doit être une concordance suffisante que l'ordre de succession
 des séries trouvées et de la série calculée est la même. Pourtant, cet ordre
 n'est pas parfaitement identique dans les séries. Quant à l'ordre des acides
 chlorhydrique bromhydrique et iodhydrique, il n'est pas le même d'après
 les expériences de M. Ostwald et celles de M. Thomsen. Quand d'après
 M. Thomsen, l'ordre est HCl, HBr et HI (où HCl est le plus fort; il est
 l'inverse d'après M. Ostwald, c'est-à-dire le suivant: HI[^] HBr et HCl[^]),
 comme l'indiquent ses recherches volume-chimiques et optico-chimiques.
 Ainsi, on ne doit pas ajouter une importance trop grande à la différence à
 cet égard des séries observées et calculées. Les chiffres calculés de ces acides
 faibles sont aussi plus grands que ne l'indiquent les observations,
 circonstance que nous avons aussi expliquée ci-dessus. Dans le paragraphe
 12, nous avons indiqué la raison de la variabilité de l'acidité du H₂SO[^] (et
 d'autres acides) avec l'atténuation. Les chiffres donnés ci-dessus, sont les
 seuls qui permettent une comparaison entre les expériences et le calcul
 fondé sur la théorie nouvelle. § 23. Revue des théories antérieures.
 »Berthollet a le premier expérimentalement recherché et envisagé l'action
 de la masse chimique sous un point de vue théorique et général^{*)}). Il a
 procédé de l'opinion^{*)} que »les puissances qui produisent les phénomènes
 chimiques, sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des
 corps h. laquelle on a donné le nom d'affinité, pour la distinguer de
 l'attraction astronomique. Il est probable que l'une et l'autre ne sont qu'une
 même propriété». Comme maintenant, »l'attrac^{*)} Ostwald: Journal für
 praktische Chemie. T. 18, p. 362 (1878). ') Ostwald: Journal für praktische
 Chemie. T. 18 pp. 364 tab. III et 363 (1878). 3) Berthollet: Essai de statique
 chimique Paris 1803, ainsi que dans un ouvrage précédent: »Recherches sur
 les lois de l'affinité», Paris an IX (1801), que nous n'avons pas eu l'occasion
 de voir. Les mots cités sont pris de l'ouvrage de Lothar Meyer intitulé: Die
 modernen Theorien der Chemie (T. 3, Breslau, 1883), ouvrage que nous
 allons fréquemment citer dans le suivant ^{*)} Berthollet: Essai etc. p. 1.

80 ABBHENIT7S, LA CONDUCTIBILITE GALYANiaUS DES
 ÈLECTB0LYTE8. II. tion astronomique» est proportionnelle au produit des
 masses agissantes, il semble natdrel de prétendre ^) qu'il ait admis cette
 propriété aussi chez ^l'attraction mutuelle des molécules des corps». Il a
 aussi formulé cette opinion de la manière suivante. »Toute substance qui
 tend à entrer en combinaison, Brgit en raison de son affinité et de sa
 quantité». Il admit l'affinité d'un acide (à une base) inversement
 proportionnelle à la quantité de l'acide nécessaire pour la neutralisation (de
 la base). Par cette manière de voir, l'affinité (d'après le langage de la
 chimie actuelle) fut totalement négligée, mais au contraire, les principes de
 la stoechiométrie furent justement remplis. Enfin, il fit voir que l'état
 d'agrégation d'un corps influe considérablement sur les procédés chimiques.
 S'il y a en même temps plusieurs acides et bases dans une dissolution, il se
 forme d'abord toutes les combinaisons possibles de ces acides et de ces
 bases. Entre ces combinaisons, les gazeuses et les peu solubles s'échappent
 du sein du dissolvant, de sorte que l'équilibre entre ces combinaisons est
 dérangé, et de nouvelles quantités se forment pour remplacer celles <jui ont
 disparu. Ainsi, le procédé continue en ce que des quantités nouvelles des
 corps gazeux et peu solubles se forment et disparaissent, par où ces corps
 sont principalement générés au dépens des autres. Il fit aussi voir que les
 réactions, ainsi prévues, étaient en concordance avec les expériences
 connues à cet époque. Dans tout ce système, il n'y a qu'une seule
 imperfection, provenant du défaut d'expériences justes en ce temps-là. Cette
 imperfection consiste en ceci que la force de chaque acide {mesuré en
 équivalents) est la même que la force de toute autre acide, ce qui n'est pas
 en concordance avec les expériences énormément plus vastes de nos jours.
 Toutes les objections fondées, émises contre la théorie de Bebthollet, sont
 dirigées vers ce point ^). Nous avons déjà fait voir comment la théorie
 développée ci-dessus, qui en effet est très voisine ^) MM. GuLDBBBG et
 Waagb sont d'une opinion contraire (Etudes sur les affinités p. 1 (1867). ^)
 Si l'on en excepte les objections à Vidée d'une composition variable des
 substances. Bebthollet admit une attraction entre deux substances p. ex.
 entre un acide et une base. Si donc p. ex., la base est en excès, il faut
 pourtant, avec ces prémisses, admettre que toutes les parties de la base sont
 également attirées par l'acide, c'est-à-dire, le sel résultant n'a pas la
 composition constante (Voir du reste § 21).

81 à celle de Berthollet, évite cette difficulté en admettant que les parties actives de tous les acides et de toutes les bases sont également fortes.

2> Ainsi, Berthollet exclut toute idée d'une "affinité élective", ce qui est aussi un des principes de notre théorie. Une autre réplique a été émise sous le point de vue de la théorie de MM. Guldberg et Waage. M. Waage dit[^]):

»Nos expériences font voir que l'opinion de Berthollet sur l'inactivité chimique des corps insolubles*) et gazeux est erronée». Ci-dessus, nous avons démontré que les substances à l'égard desquelles un équilibre est hétérogène, n'exercent d'influence sensible sur l'équilibre que par les quantités en qui se trouvent dissoutes dans le dissolvant dans lequel l'équilibre s'est établi. Ainsi, nous avons, dans ce cas même, été conduit à rétablir les idées de Berthollet. Plus récemment (et principalement après la fondation de la théorie mécanique de la chaleur), on a construit une théorie selon laquelle l'effet chimique est réglé par les quantités de chaleur devenant libres par l'action chimique. M. Berthelot, qui a le plus développé et vérifié cette théorie, énonce le principe fondamental de la manière suivante[^]): »Touchangement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps, ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur». Les difficultés de cette théorie consistent principalement dans l'évaluation des énergies étrangères, qui sont de plusieurs espèces savoir, »les énergies calorifique, électrique, lumineuse et de désagrégation», dont la première et la dernière sont les plus et à peu près les seules efficaces dans les cas ordinaires. Par l'intervention de l'énergie calorifique, le principe du travail maximum n'est pas valable à de hautes températures. L'énergie de désagrégation dérange dans les dissolutions les procédés prévus par ledit principe*). Dans ces cas, des équilibres s'établissent ordinairement, sur la nature desquels M. Berthelot adhère à une opinion analogue à celle de MM. O Waage: Christiania Videnskabs-Selskabs Forhandlinger 1864 p. 44 (1865[^]). Voir aussi Lothar Meyer 1. c. p. 503. 2) Le plus souvent, les auteurs donnent, avec peu de justesse, aux corps peu-solubles le nom d'insolubles. ') Berthelot: Essai etc. T. II p. 421. ^) Conférer les paragraphes 7 et 12 ci-dessus. 6

82 ARRHENIUS, LA CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. II. GULDBERG et Waage[^]), les conséquences de laquelle sont en accord parfait avec la théorie de Berthollet. »Les conditions des masses relatives et d'élimination par volatilité régissent ces équilibres, le tout conformément aux lois de Berthollet, qui trouvent dans ce cas leur pleine application»[^]), Selon l'opinion de M. Berthelot, si le procédé n'est pas dérangé par une énergie étrangère, il ne doit se former qu'un seul sel, si l'on met deux acides en présence d'une base (de chacun des trois corps un équivalent). Selon les recherches de MM. Thomsen et Ostwald (voir paragraphe 22), tous les deux sels possibles sont générés. Ainsi, il faut dans tous ces cas admettre une énergie étrangère (celle de désagrégation). Par de telles raisons, M. Ostwald dit[^]): > Comme on sait, M. Berthelot est arrivé dans les derhiers temps à ce point qu'il prétend les composés même les plus stables être en partie désagregés pour expliquer les réactions contraires à son principe, de sorte que ce principe a à peu près totalement perdu son aptitude h, prévoir les phénomènes chimiques». Par un grand nombre d'autres causes théoriques et expérimentales, M. LoTHAR Meter a été conduit à la conséquence, »qu'il y a un très grand nombre de cas pour lesquels les prévisions du principe de M. Berthelot ne sont pas et ne peuvent être justes, et qu'il faut être ainsi». (Voir l'ouvrage cité p. 442). * Quant à ces recherches, elles sont trop amples pour être reproduites en cet endroit, c'est pourquoi nous nous bornons à renvoyer h, l'ouvrage cité. Pourtant il est évident, à ce qu'il nous paraît, d'après ce que nous venons de citer, qu'il est très douteux que la théorie de M. Berthelot puisse expliquer suffisamment les phénomènes chimiques. La théorie qui à présent explique le mieux les données expérimentales, est, selon l'opinion de M. Lothar Meyer, celle proposée par MM. Guldberg et Waage. Ladite théorie s'est développée très lentement, et on peut en distinguer trois phases différentes représentées par les trois mémoires publiés sur ce sujet, le premier (en plusieurs petites *) Selon la déclaration de M. Berthelot Inî-meme 1. c. p. 93. 2) Berthelot : 1. c. p. 494. «) Ostwald: Journal fiir praktische Chemie. T. 25 p. 19 (1881).

BIHANG TILL K. SV. VET.-AKAD. HANDL. BAND 8. N:0 14. 83 parties) dans les *Christiania Videnskabselskabs Forliandlinger* de l'an 1864 et 1865 (pp. 35—45, 92—94, 111—120, et 220 et 249). le second sous le titre: *Etudes sur les affinités chimiques*» (Programme de l'Université de Christiania 1867) et le troisième dans le *Journal für praktische Chemie* T. 19 pp. 69—114 (1879). Dans les deux premiers mémoires, ils envisagent, comme le fit Berthollet, les forces qui, agissant entre deux substances différentes, tendent à produire une action réciproque entre ces corps. Si un système de quatre corps, dont deux sont conjugués entre eux et opposés aux deux autres, est en équilibre, et que les quantités (en équivalents) soient respectives p , q et $p^{\wedge}$, $q^{\wedge}$ dès le commencement, et qu'une quantité x des premiers corps soit transformée, il faut pour l'équilibre entre les forces attractives que $a(p - \alpha Y (p - \alpha)^{\wedge} = \langle lO^{\wedge}i +^{\wedge})^{\wedge}i (\hat{i}i +^{\wedge})^{\wedge}$ (voir l. c. p. 40) où les deux membres représentent les forces agissantes. Ainsi, ces forces ne sont pas proportionnelles aux quantités (masses) des corps mais à des puissances de ces quantités, de sorte que a , b , $a^{\wedge}$ et $b^{\wedge}$ peuvent être d'une grandeur très différente. De cette manière, ils expliquent comment une très petite quantité se forme souvent d'une paire de corps conjugués (voir p. 40 du premier mémoire). Ils prononcent cette circonstance encore plus dans les mots suivants: :»Comme on voit, nous avons dans notre théorie adopté l'opinion de Berthollet que les forces chimiques agissantes à une réaction chimique dépendent de la grandeur des masses. Au contraire, la loi proposée par Berthollet sur l'action des masses selon laquelle l'affinité est toujours proportionnelle à la masse, est réfutée de la manière la plus éclatante par nos expériences» (p. 44). Malgré cette opposition décidée à la théorie de Berthollet, lesdits savants ont pourtant, dans leur second ouvrage, participé à l'opinion que la force chimique est proportionnelle aux masses, c'est-à-dire, ils ont posé $a = b = a^{\wedge} = b^{\wedge} = 1$. Là, ils disent (p. 6): :»Nous avons déduit de nos expériences que la force est proportionnelle au produit des masses actives des deux corps-». Ils disent que la raison par laquelle ils ont,

84 ARRHENIN S, LA CONDUCTIBILITE GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES. If. dans leur mémoire précédent, admis d'autres puissances que la première, a été la suivante: Il y a une différence qualitative entre Faction de Tun et de l'autre de deux corps {A et B). :fcOr, les expériences démontrent cette différence qualitative des corps divers, car en doublant, triplant etc. la masse de Ay on ne trouvera pas le même résultat qu'en doublant, triplant etc. la masse de J?». Ils expliquent, dans le second mémoire, ce phénomène en admettant des »forces d'action» hypothétiques, provenant de l'influence de »corps étrangers», présents à la réaction. De tels corps æ, y, z peuvent exister dans la ^sphère d'action». Ces corps sont caractérisés par ceci qu'ils ne subissent pas d'altération par les » forces d'action». » Entre ces corps et les corps A et B et entre ces corps eux-mêmes, il y a des attractions chimiques. Ces attractions se manifesteront comme des forces qui tendent à accélérer ou à ralentir la réaction entre A et B». Aussi, » ces actions ne paraissent que lorsque la réaction s'opère»^). Envisageons maintenant ces diverses hypothèses. 1:o). Ce qui vient d'être dit sur l'hypothèse d'une attraction chimique à l'endroit où la théorie de Berthollbt fut traitée, est aussi valable ici. Cette hypothèse est peu naturelle. 2:o). Les forces d'action agissent entre les »corps étrangers» a 1/ z et le corps A, Elles exercent une influence sur A, mais non pas sur les corps étrangers. A-t-on jamais entendu parler d'une force agissant entre deux corps de telle manière que l'action et la réaction n'aient pas été égales? De cette manière agissent les forces d'action. 3:o). Les forces d'action entre les »corps étrangers» et le corps A ne sont actives que lorsque la réaction entre les corps ^ et J5 s'opère. De telles forces sont inadmissibles. Il est évident que si un phénomène est réglé par une certaine loi, on pourra l'exprimer par une formule d'autant plus aisément que l'on sera permis de déterminer plus de constantes dans cette formule par des expériences. Mais d'autant moindre est aussi la valeur de cette formule. Les forces d'action sont de telles constantes. Ainsi, plus l'influence hypothétique des forces d'action est grande, plus ») Voir: pp. 8, 9 et 12 1. c.

85 aussi la valeur de la formule réglant le phénomène est douteuse. Or, on a calculé les expériences en admettant les forces d'action nulles. Et pourtant, le calcul a concordé très bien avec l'expérience. Ces raisons semblent suffire, pour que l'on puisse négliger ces forces hypothétiques. Pourtant, on ne peut nier l'influence des corps étrangers, et dans le paragraphe 13, nous avons donné une explication naturelle de cette influence. Dans le troisième mémoire, les auteurs ont introduit une nouvelle manière d'envisager les réactions, de la manière suivante: > Entre les p molécules d'un corps A contenues dans l'unité de volume, il n'y a en général qu'une fraction qui puisse réagir sur les molécules d'un corps B en les rencontrant. De même, entre les q molécules de B , contenues dans l'unité de volume, une fraction b seulement est dans un état apte à provoquer une action sur les molécules de A . Ainsi, dans l'unité de volume, il se trouve ap molécules de A et bq molécules de B , aptes à se transformer en des corps nouveaux en se rencontrant les uns les autres. De sorte que le nombre de telles rencontres est exprimé par le produit $apbq$ et la vitesse de la transformation en corps nouveaux est exprimée par $(fap \cdot bq = k \cdot p \cdot q$ si pour plus de simplicité, on suppose k égal à $(f) \cdot a \cdot h$. Ainsi, si l'on a quatre corps $I^{\wedge}J^{\wedge}$ $I^{\wedge}J^{\wedge}$ $I^{\wedge}J^{\wedge}$ et $-? 2^{\wedge}i$ l'équilibre aura lieu lorsque la quantité détruite d'un corps est égale à celle formée nouvellement dans le même temps, ce qui conduit à l'équation de l'équilibre $k.pq = k^{\wedge}p^{\wedge}q^{\wedge}$ où $f, p^{\wedge}$ et $q^{\wedge}$ sont des nombres analogues à k , p et q , mais appartenant aux corps $I^{\wedge}J^{\wedge}$ et $I^{\wedge}J^{\wedge}$, si k , p et q appartiennent aux corps $I^{\wedge}J^{\wedge}$ et $I^{\wedge}J^{\wedge}$. Cette manière de voir est très égale à celle que nous avons employée ci-dessus, et conduit aussi aux mêmes formules de l'équilibre. Elle est aussi beaucoup plus intuitive et naturelle que celle où l'on envisage les forces hypothétiques, qui produiraient les réactions. Mais l'hypothèse des >forces d'action est à ce qu'il semble, impossible de soutenir sous ce point de vue. « « -- "c

86 ARRHENIUS, sur la CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLÉMENTS. II. Tout cela est valable pour les équilibres homogènes. Pour les systèmes hétérogènes, MM. Guldberg et Waage admettent qu'une influence sensible se fait à la surface de séparation, et que c'est cette influence qui détermine l'équilibre. Mais dans ce cas, la masse active du corps à l'égard duquel le système est hétérogène, doit être proportionnelle à l'étendue de la surface de séparation, ce qui est contraire à l'expérience, qui fait voir que la masse active de ce corps est constante, ce qui s'ensuit aussi de notre théorie. Du reste, nous avons au paragraphe 13 cité une expérience qui d'après M. Ostwald, semble être »fatale (verhängnisvoll) à la théorie de MM. Guldberg et Waage» ^), mais qui n'est pas inexplicable pour la nouvelle théorie. 0 Ostwald: Journal für praktische Chemie. T. 24 p. 497 (1881).

87 RESUME. Dans la partie présente de cet ouvrage, nous avons cl*abord fait voir la vraisemblance- de ce que les électrolytes peuvent se rencontrer sous deux formes différentes, Tune active, Tautre inactive, de sorte que la partie active est toujours, dans les mêmes circonstances extérieures (température et dilution), une certaine fraction de la quantité totale de Télectrolyte. La partie active conduit Télectricité et est ainsi en réalité électrolytique, mais non pas la partie inactive. De plus nous avons constaté que la conséquence nécessaire de l'hypothèse de Clausius et de Williamson est qu'il y a des courants circulaires continus. A ces courants, les parties actives peuvent seules participer à cause de leur nature. Les molécules participant k de tels courants, sont nécessairement décomposées d'après le schème de la décomposition double, par où de nouveaux électrolytes se forment. Sur cette base, nous avons fondé une théorie chimique des électrolytes, qui déduite des origines fort probables, possède aussi un haut degré de probabilité. Cette théorie conduit à des formules valables pour les procédés chimiques, formules très conformes ii celles proposées par MM. Guldberg et Waage ^), et qui ont été vérifiées par un grand nombre d'ex') La probabilité de la justesse de la théorie est augmentée à un haut degré par ce qn*en déduisant les formules données ci-dessus, nous ignorions complètement celles de MM. Guldbero et Waage, formules de l'existence desquelles nous n*avons eu aucune connaissance avant d'obtenir l'ouvrage de M. Lothab Meyeb (ce qui n'a eu lieu que lorsque la partie la plus grande de ce mémoire avait déjà été écrite). Ainsi, nous avons trouvé ces formules sans aucune occasion de les construire de quelque manière préconçue, et seulement guidé par la théorie de Clausius et de Williamson, et par l'opinion d'un état actif et d'un état inaotif des électrolytes.

88 AREHENIUS, LA. CONDUCTIBILITÉ GALVANIQUE DES ÉLECTROLYTES, II périences. Nous avons aussi indiqué que les résultats de cette théorie concordent très étroitement avec les opinions de Berthollet. Comme une approximation (provisoire), nous avons supposé le coefficient d'activité égal à la conductibilité moléculaire. Les chiffres calculés dans cette supposition et les réactions ainsi prévues concordent très bien aux faits expérimentaux. Nous avons aussi, de cette théorie, déduit un nombre de lois électro-chimiques, entre autres les lois de Faraday et de Hittorf, ainsi qu'à l'aide de l'hypothèse que , tout électrolyte a une composition constante, nous avons démontré la nécessité de l'existence de poids équivalents de toute substance jouant le rôle d'un ione (loi de Richter). Des données sur les variations de la conductibilité moléculaire et de la solubilité, nous avons indiqué la cause d'un nombre de phénomènes, qui se passent dans les équilibres chimiques à l'atténuation, à réchauffement et à l'addition de > corps étrangers». Enfin, nous avons, à l'aide d'une hypothèse fort probable d'après l'état présent de la thermo-chimie, déduit les propositions principales de la -thermochimie (entre autres le 2>principe du travail maximum» aussi), propositions qui à cause de la manière de déduction, ne sont pourtant pas valables pour tous les cas, mais seulement »en général». Aussi, nous avons indiqué la nature de l'énergie chimique, nature analogue à celle de chaleur latente (p. ex. de la vaporisation), indication avec laquelle les chaleurs spécifiques, latentes et les phénomènes de la dissociation sont conformes. Toutes ces propositions et toutes ces lois sont prises des parties les plus différentes de la science chimique; mais comme la théorie concorde si bien avec la réalité dans ces divers points, il semble probable qu'elle doive le faire aussi dans les régions intermédiaires. De plus, nous avons essayé de constater que les différences entre cette théorie et celle qui, d'après l'examen de M. Lothar Mbyer maintenant est la plus vraisemblable, tiennent à des opinions des auteurs de ladite théorie, opinions qui à un examen plus profond se montrent insoutenables sous point de vue soit théorique, soit fondée sur les données expérimentales. Par cela, nous nous sommes approché plus de la théorie de Berthollet, que MM. GuLDBERG et Waage ne l'ont fait. Même cette circonstance parle, nous le croyons, en faveur de la théorie e e

BIHANG TILL K. SV. VET.-AKAD. HANDL. BAND. 8. N:0 lé.
 89 développée ci-dessus[^]). Mais voici des raisons d'une importance plus grande. La théorie de MM. Guldbebg et Waage[^]) ne sait, dans son état actuel, déduire qu'une très petite fraction des propositions et des lois données ci-dessus. . Les constantes nécessaires pour la prévision des réactions peuvent, selon la théorie nouvelle, être approximativement déduites d'autres constantes connues selon d'autres parties de la science. Quelques-unes des propositions données cidessus et concordantes à la réalité, sont contraires à la théorie de MM. GuLDBERG et Waage. La diflSculté inhérente à toute théorie de l'électrolyse et aussi à l'hypothèse de Clasius et de Williamson à son état primitif, est totalement écartée par la théorie nouvelle. Comme d'ailleurs, la théorie donnée ci-dessus est fondée sur des bases fort probables, et totalement libre de toute hypothèse d'une affinité différente des forces physiques, il n'est pas douteux, nous semble-t-il, que cette théorie ne soit à préférer à toutes les théories chimiques publiées jusqu'ici. Certes, on pourra objecter que cette théorie n'est valable que pour les électrolytes, lorsque au contraire, les théories précédentes embrassent toutes les substances. Contre cela, UQUS signalons que les connaissances chimiques sont, à la plus grande partie, basées sur les réactions des électrolytes, qui semblent dans la science chimique jouer le même rôle que les gaz dans la théorie mécanique de la chaleur. Du reste, la notion d'électrolyte a une étendue beaucoup plus grande (selon la loi de Hittorf) que l'on n'est accoutumé à lui en attribuer. Ainsi, les réactions en général semblent manifester une assez grande analogie à celles des électrolytes, de sorte que l'on pourra peut-être à l'avenir élargir la théorie donnée pour les électrolytes jusqu'à être avec quel-> ques modifications valable pour tous les corps. [^]) M. LOTHAB Meyer dit dans son ouvrage cité (p. 389): »On doit s'attendre que la notion rectifiée de Bbbthollet sera plus et plus considérée et estimée par la science progressante». *) Ni aucune autre théorie non plus proposée jusqu'ici. Nous avons spécialement comparé la théorie présente à celle de MM. Guldbebo et Waage à cause de la supériorité de cette théorie [^]ur les autres théories proposées (suiyant M. Lothab Meyeb). t *