



HAL
open science

SVANTE ARRHENIUS. - Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen (Sur la conductibilité électrique des mélanges de dissolutions aqueuses des acides); Wied. Ann., t. XXX, p. 51; 1887.

E. Bouty

► **To cite this version:**

E. Bouty. SVANTE ARRHENIUS. - Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen (Sur la conductibilité électrique des mélanges de dissolutions aqueuses des acides); Wied. Ann., t. XXX, p. 51; 1887.. J. Phys. Theor. Appl., 1887, 6 (1), pp.433-439. 10.1051/jphystap:018870060043301 . jpa-00238760

HAL Id: jpa-00238760

<https://hal.science/jpa-00238760>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SVANTE ARRHENIUS. — Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen (Sur la conductibilité électrique des mélanges de dissolutions aqueuses des acides); *Wied. Ann.*, t. XXX, p. 51; 1887.

1. Le premier Mémoire de M. Arrhenius (1) sur la conductibilité des liqueurs étendues a été présenté à l'Académie des Sciences de Suède le 6 juin 1883. Ce travail, dont le détail ne m'est connu que par l'analyse et la critique de M. O. Lodge (2), renferme une partie expérimentale peu développée et une partie théorique beaucoup plus importante, dont je me bornerai à indiquer le point de départ et la portée générale.

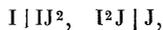
L'auteur considère comme *évident* que, dans les dissolutions étendues, *toutes les molécules électrolytiques doivent posséder la même conductibilité*. C'est un postulat. Il en résulterait que

(1) S. ARRHENIUS, *Sur la conductibilité galvanique des électrolytes*, p. 152; Stockholm, Königl. Boktryckerie.

(2) *Report of the Committee appointed for the purpose of considering the subject of electrolyses in its physical and chemical bearings*, 1887.

la conductibilité moléculaire est proportionnelle à la concentration, et, comme cela n'est pas vrai aux dilutions moyennes (1^{ère} à $\frac{1}{1000}$ d'équivalent en grammes par litre, par exemple), M. Arrhenius est conduit à admettre que toute solution aqueuse contient, outre l'eau elle-même, deux parties distinctes, l'une *active ou électrolytique*, qui doit seule entrer en ligne de compte, l'autre *inactive*, dont il faut faire abstraction; un certain équilibre chimique s'établit entre ces deux parties, et se modifie par la dilution. La portion active croît aux dépens de la portion inactive, à mesure qu'à un même poids du corps dissous on ajoute une plus grande quantité d'eau.

Cette distinction un peu vague, seule formulée dans le Mémoire original, se précise de la manière suivante dans une Lettre de M. Arrhenius à M. O. Lodge, publiée par ce dernier (1). Dans une dissolution concentrée, les molécules chimiques peuvent se trouver rivées deux par deux, trois par trois, etc. Soit, par exemple, une molécule double I²J². Son électrolyse s'effectuera suivant l'un des schémas



et cette molécule double équivaldra pour sa conductibilité à une seule molécule simple. D'ailleurs une molécule IJ, liée à I ou à J, se trouve transportée avec cet ion au pôle correspondant, d'où le fait de l'appauvrissement inégal de la liqueur aux deux pôles. Il est donc inutile d'avoir recours à l'hypothèse d'une vitesse inégale des deux ions (transport des ions).

Cette conception, analogue au fond à celle que je proposais dans mon Mémoire de 1884 (2), revient à considérer la dissolution concentrée d'un sel comme renfermant, en plus ou moins forte proportion, un sel double; elle est conforme à ce que l'on sait de l'électrolyse des sels doubles proprement dits, quand ils ne sont pas détruits par l'eau: l'un des sels, pris en bloc, fait partie de l'anion, tandis que le métal de l'autre forme seul le cation (3).

Je dois cependant faire observer que l'interprétation proposée

(1) Lettre du 17 mai 1886, publiée dans le Rapport de M. O. Lodge.

(2) Au lieu de considérer des molécules, doubles, triples, etc., par réunion de molécules identiques entre elles, j'invoquais l'existence d'hydrates électrolytiques à un plus ou moins grand nombre de molécules d'eau.

(3) Voir, en particulier, *Journal de Physique*, 2^e série, t. III, p. 339, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. III, p. 463.

par M. Arrhenius, toute plausible et même vraisemblable qu'elle puisse paraître, ne saurait convenir qu'aux sels anormaux, aux dissolutions acides ou basiques, qui s'appauvrissent inégalement aux deux pôles; il est clair qu'il y a là une dissociation plus ou moins avancée, un équilibre chimique variable avec la dilution et la température. En est-il de même pour les sels parfaitement normaux, comme le nitrate de potasse ou le chlorure de potassium par exemple? Sans invoquer un changement *chimique* dans la nature des ions, impliquant un appauvrissement inégal que l'on n'observe pas, ne suffit-il pas d'attribuer la variation de la conductibilité moléculaire *au changement progressif de la constitution physique du liquide dans lequel se meuvent des ions invariables*? A mesure que la liqueur se concentre, des molécules d'eau, en nombre de plus en plus grand, se trouvent remplacées par des molécules salines, de propriétés physiques différentes; le frottement électrolytique résultant, rapporté à une molécule d'électrolyte, doit s'en trouver modifié. A cette variation *physique* de la conductibilité moléculaire, se superpose certainement, quand il y a dissociation, une autre variation de conductibilité beaucoup plus considérable que la première, et dont je suis tout disposé à reconnaître, avec M. Arrhenius, le caractère nettement chimique.

Nous ne suivrons pas M. Arrhenius dans le détail un peu confus des calculs qu'il édifie sur son hypothèse. Il suffira de dire que ses conclusions relatives aux doubles décompositions, même aux chaleurs de combinaison, présentent un accord général avec l'ensemble des faits connus, notamment avec un certain nombre de propositions énoncées par M. Berthelot dans son *Essai de Mécanique chimique*.

2. Je crois au contraire devoir insister sur le nouveau Mémoire de M. Arrhenius, relatif à la *conductibilité des mélanges*. C'est un sujet dont je me suis occupé récemment, au point de vue purement expérimental; je saisis l'occasion d'indiquer ici sur quels points mes recherches confirment et complètent celles de M. Arrhenius; en quoi elles diffèrent, soit par les méthodes mises en œuvre, soit par l'interprétation des résultats.

Le point de départ des recherches expérimentales de M. Arrhenius est dans une idée théorique préconçue. D'après l'auteur, il

est évident *a priori* que, si l'on mêle les dissolutions de deux électrolytes sans action chimique réciproque, *la conductibilité x du mélange doit être égale à la moyenne μ des conductibilités des liqueurs mêlées*. Rappelons que M. Arrhenius explique la variation de la conductibilité moléculaire par une véritable action chimique de l'eau. Dès lors il n'y a de dissolutions sans action chimique que celles qui sont séparément par rapport à l'eau dans l'état d'équilibre où elles se retrouveront après leur mélange. Pour deux électrolytes donnés et une concentration donnée m de l'un, M. Arrhenius admet, au moins implicitement, qu'il n'y a qu'une concentration m_1 de l'autre qui réponde au problème. Les liqueurs de concentration m et m_1 sont nommées par lui *isohydriques*.

Par définition, deux liqueurs isohydriques de conductibilité a et b peuvent donc être mêlées sous des volumes quelconques p et q . Le volume du mélange sera $p + q$, sa conductibilité

$$x = \mu = \frac{pa + qb}{p + q}$$

sera toujours la moyenne arithmétique des conductibilités des liqueurs séparées. Deux liqueurs isohydriques à une troisième seront isohydriques entre elles.

Quand on mêle deux liqueurs qui ne sont pas isohydriques, une partie de l'eau apportée par l'une réagit sur l'électrolyte de l'autre; en d'autres termes, l'un des électrolytes se concentre, l'autre se dilue, et, suivant le cas, la conductibilité du mélange est supérieure ou inférieure à la moyenne μ des conductibilités des liqueurs séparées; on peut la calculer par approximations successives, pourvu que l'on connaisse la composition des liqueurs isohydriques.

Inversement, pour trouver par l'expérience la dissolution d'un certain électrolyte B qui est isohydrique à une dissolution donnée A₁ d'un électrolyte A, on mesure l'excès ϵ que présente par rapport à la moyenne μ la conductibilité du mélange de A₁ avec des dissolutions B₁, B₂, . . . de B de diverses concentrations. On détermine, par un calcul d'interpolation, la concentration de la dissolution de B telle que ϵ soit nul.

Si l'on compare entre elles les dissolutions d'acides voisins, l'acide acétique et l'acide butyrique par exemple, on reconnaît que

les liqueurs isohydriques ont la même concentration moléculaire. Dans le Tableau suivant $2v$ désigne le volume en litres qui contient une molécule d'acide acétique et une d'acide butyrique évaluées en grammes, M la conductibilité moléculaire en unités mercurielles (¹). La colonne du calcul donne la moyenne de la conductibilité des dissolutions d'acides acétique et butyrique contenant respectivement 1 molécule dans v litres.

Acides acétique et butyrique.

$2v$.	M	
	observé (x).	calculé (μ).
2.....	2,500	2,498
4.....	3,948	3,944
8.....	5,880	5,872
16.....	8,464	8,465
32.....	11,94	12,00
64.....	16,83	16,87
128.....	23,48	23,57
256.....	32,70	32,73
512.....	45,13	45,38
1024.....	62,42	62,59
2048.....	86,72	86,04

Pour des acides très différents, comme les acides chlorhydrique et oxalique, les dissolutions isohydriques ne sont plus celles dont la concentration moléculaire est la même. Le Tableau suivant résume tous les résultats publiés à ce sujet par M. Arrhenius. Sur une même ligne horizontale sont inscrites les concentrations moléculaires m des liqueurs isohydriques entre elles et, immédiatement au-dessous, les conductibilités c de ces liqueurs. Les nombres c se composent de deux parties, la partie principale qui est la valeur adoptée par l'auteur, la seconde précédée du signe \pm qui représente l'erreur probable de la détermination.

(¹) Résultats de mesures faites par M. Ostwald, par la méthode de M. Kohlrausch.

Dissolutions isohydriques des acides

	chlorhydrique HCl.	oxalique (COOH) ² .	phosphorique H ³ PO ⁴ .	tartrique C ² H ⁶ O ⁴ .	formique HCOOH.	acétique CH ³ COOH.
<i>m.</i>	0,1737	0,513	»	»	»	»
<i>c.</i>	608,9±35,4	607,3	»	»	»	»
<i>m.</i>	0,04611	0,06255	0,337	»	»	»
<i>c.</i>	168,8±10,0	139,7±7,5	225,6	»	»	»
<i>m.</i>	0,0238	0,0331	0,0764	0,520	»	»
<i>c.</i>	88,59±2,9	15,07±3,5	82,20±8,17	75,00	»	»
<i>m.</i>	0,00475	0,00488	0,00702	0,026	0,1077	1,000
<i>c.</i>	17,98±0,46	16,27±0,46	16,11±0,72	16,41±0,45	16,85±0,64	13,81
<i>m.</i>	0,001402	0,00135	0,00163	0,00324	0,01261	0,0965
<i>c.</i>	5,336±0,134	4,915±0,175	4,926±0,174	4,903±0,146	5,467±0,15	4,885
<i>m.</i>	0,000349	0,000396	0,000440	0,000498	»	0,009175
<i>c.</i>	1,524±0,032	1,582±0,05	1,479±0,057	1,499±0,20	»	1,476

M. Arrhenius remarque que les dissolutions isohydriques ont souvent des conductibilités presque égales, mais qu'il n'en est pas nécessairement ainsi. Il suffit de comparer à cet égard les valeurs de *c* de la seconde ligne pour les acides chlorhydrique, oxalique et phosphorique (168, 8, 139, 7 et 225, 6).

A mesure que la dilution augmente, la composition moléculaire et la conductibilité des dissolutions isohydriques se rapprochent de plus en plus.

3. Tels sont les résultats généraux obtenus par M. Arrhenius dans son *Étude du mélange des acides*.

De mon côté, j'ai étudié les mélanges *de sels neutres normaux ou anormaux et les mélanges de sels neutres et d'acides*.

1° J'ai établi, *par l'expérience*, que les sels neutres normaux sans action chimique jouissent de la propriété de conserver leur conductibilité dans les mélanges, pourvu que les dissolutions mêlées soient de même concentration moléculaire (1). Ces liqueurs, contenant un même nombre de molécules salines, sont isohydriques, au sens où l'entend M. Arrhenius.

2° J'ai montré comment, cette première vérité expérimentale étant admise, on peut, *sans aucune hypothèse sur le rôle joué*

(1) Voir p. 17 de ce volume.

par l'eau, obtenir la conductibilité du mélange de dissolutions quelconques de sels neutres sans action chimique (1). Il suffit pour cela d'avoir étudié expérimentalement la variation de la conductibilité moléculaire de chacun des sels avec la dilution.

Le calcul de la conductibilité d'un mélange binaire, fait d'après cette méthode, montre qu'il y a en général deux dissolutions B_1 et B_2 d'un sel B, telles que, si on les mêle à une dissolution donnée A_1 d'un sel A, la conductibilité du mélange est égale à la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées. La dissolution B_1 a la même concentration moléculaire que A_1 , B_2 une concentration différente. *Il y a donc deux dissolutions de B, isohydriques à A_1 suivant la définition de M. Arrhenius.*

Les mêmes conclusions sont évidemment applicables aux mélanges d'acides. La méthode employée par le physicien de Riga pour la recherche des liqueurs isohydriques est donc sujette à une ambiguïté qui ne se trouve pas signalée dans son Mémoire.

J'ajouterai que, si les molécules dissoutes réagissent autrement qu'en s'empruntant de l'eau (c'est-à-dire si elles se combinent entre elles ou si elles se décomposent mutuellement), rien, dans le mode de calcul et d'observation de M. Arrhenius, ne peut le déceler. Si la réaction est peu énergique, on trouvera encore des liqueurs isohydriques, mais qui n'auront que le nom de commun avec les liqueurs isohydriques proprement dites. Au contraire, j'ai indiqué une marche sûre (2) pour reconnaître l'existence d'une action chimique et déterminer, dans certains cas, la proportion du produit de la réaction dans la liqueur.

E. BOUTY.
